

Dariusz WŁÓKA, Małgorzata KACPRZAK, Agnieszka PLACEK*

BADANIE KINETYKI PROCESU BIODEGRADACJI WYBRANYCH ZANIECZYSZCZEŃ ORGANICZNYCH W GLEBIE

Celem niniejszej pracy było zbadanie kinetyki biodegradacji, wybranych zanieczyszczeń organicznych w środowisku glebowym. Podjęte prace badawcze przeprowadzone zostały w warunkach kontrolowanych, przy użyciu wielkogabarytowej komory fitotronowej. Polegały one na przygotowaniu 5 serii inkubatorów, do których wprowadzono glebę oraz mineralne i organiczne dodatki doglebowe. Pierwsza seria inkubatorów zawierała jedynie glebę (próba kontrolna), druga glebę z dodatkiem osadów ściekowych, trzecia glebę z kompostem, czwarta glebę z nawozem mineralnym (N 27,5%, P₂O₅ 1,5%, CaO 12%, MgO 4%, SiO₂ 55%), piąta natomiast glebę do której wprowadzono wapno do zastosowań rolniczych. Inkubatory poddane zostały 70-dniowej inkubacji w trakcie którego w cyklicznych odstępach czasowych prowadzony był monitoring emisji CO₂ do atmosfery. Po zakończeniu doświadczenia próbki gleby pochodzące z poszczególnych inkubatorów poddane zostały wtórnym analizom chromatograficznym. Uzyskane wyniki wykazały że nawozy organiczne takie jak osady ściekowe czy kompost są dobrym induktorem biodegradacji, jednakże ich działanie w niektórych okolicznościach może okazać się krótkotrwałe. Najwyższą efektywność w biodegradacji zanieczyszczeń organicznych w analizowanym układzie udało się osiągnąć poprzez zastosowane w charakterze dodatku doglebowego nawozu mineralnego AgroSorbex®.

1. WSTĘP

1.1. BIODEGRADACJA ZANIECZYSZCZEŃ ORGANICZNYCH W GLEBIE

Biodegradacja (gr. *bios* - życie, łac. *degradatio* - obniżenie) jest naturalnym, biochemicznym procesem, prowadzącym do rozkładu złożonych związków organicznych do prostych substancji mineralnych. W warunkach środowiskowych zachodzi

* Politechnika Częstochowska, Wydział Inżynierii Środowiska i Biotechnologii, Instytut Inżynierii Środowiska, ul. Brzeźnicka 60a, 42-200 Częstochowa, dariusz.wloka@gmail.com.

z udziałem drobnoustrojów i odgrywa ważną rolę w przebiegu większości łańcuchów troficznych. Produktami końcowymi biodegradacji są proste związki mineralne: dwutlenek węgla (CO_2) oraz woda (H_2O) [6, 7, 20].

Efektywność procesu biodegradacji zależy od wielu czynników do których zaliczyć można: rodzaj rozkładanej substancji, skład jakościowy mikroflory glebowej, dostępność tlenu, wody i substancji odżywczych, temperatura oraz pH środowiska. Czynniki te bezpośrednio związane są ze specyficznymi wymaganiami przeżyciowymi organizmów biorących czynny udział w biodegradacji [8]. Za warunki korzystne uważa się wilgotne, bogate w materię organiczną i substancje biogenne środowiska glebowe o stosunkowo luźnej strukturze, pozwalającej na swobodną dystrybucję gazów, w tym tlenu. Do takich środowisk zaliczane są gleby organiczne, ściółki leśne i podłoża torfowe [1–3]. Niestety w wielu przypadkach, głównie na skutek zjawisk antropogenicznych, środowiska glebowe jedynie w niewielkim stopniu spełniają wymagania niezbędne do prawidłowego wzrostu i rozwoju endogennej mikroflory. Gleby o silnym skażeniu lub wysokim stopniu degradacji często charakteryzują się zbitą strukturą, są ubogie w substancje odżywcze i posiadają zaburzoną równowagę między podstawowymi pierwiastkami (C:N:P). Czynniki te sprawiają, iż kinetyka procesów biologicznych w takich glebach jest znacząco ograniczona, co z kolei negatywnie wpływa na zjawiska samooczyszczenia środowiska [11, 12, 14].

W celu zwiększenia efektywności procesów opartych na biodegradacji w glebach zdegradowanych i zdewastowanych, najczęściej stosuje się zabiegi agrotechniczne takie jak: spulchnianie gruntu, nawadnianie, napowietrzanie czy nawożenie [3, 13]. Technologie wykorzystujące te działania nazywane są remediacją i w zależności od użytej metody prowadzą do poprawy fizycznych i chemicznych parametrów gleby lub przyczyniają się do zwiększenia liczebności mikroorganizmów w danym środowisku [1, 2, 20]. Z punktu widzenia usuwania zanieczyszczeń organicznych najkorzystniejszym zabiegiem jest nawożenie. Procedura ta przyczynia się do zwiększenia materii organicznej w glebie (aplikacja nawozów organicznych), zwiększa ładunek związków biogennych i poprawia zdolność do wymiany kationów (aplikacja nawozów mineralnych) lub prowadzi do stabilizacji odczynu środowiska (wapnowanie). W charakterze nawozów organicznych podczas remediacji najczęściej wykorzystywane są osady ściekowe lub kompost. Materiały te charakteryzują się dużą zawartością materii organicznej, są bogate w węgiel, azot i fosfor oraz w wielu przypadkach zawierają w swym składzie różnorodny zestaw mikroorganizmów o potencjalnie użytkowym charakterze [11, 12, 17, 18]. Obecność dużej liczby gatunków bakterii, grzybów czy pierwotniaków ma istotne znaczenie ponieważ liczne prace udowodniły iż do efektywnego prowadzenia rozkładu zanieczyszczeń takich jak WWA czy niektórych pestycydów niezbędny jest nie jeden ale cały kompleks organizmów żywych [8, 15, 16, 18]. Złożone biocenozy bakteryjno-grzybowe poprzez wzajemne oddziaływania zdolne są do prowadzenia wieloetapowych procesów, których zahamowanie lub całkowite zatrzymanie następujące w wyniku braku jednego z niezbędnych organizmów,

w pewnych okolicznościach może okazać się niekorzystne. Przykładem takiej sytuacji jest między innymi, uwalnianie do środowiska produktów niepełnej biodegradacji herbicydu 2,4 D, którego pośrednim metabolitem jest wysoce toksyczny 2,4-dichlorofenol [10, 17, 20].

Analizując opisane powyżej fakty stwierdzić należy, iż efektywne prowadzenie monitoringu procesu biodegradacji zanieczyszczeń organicznych ma duże znaczenie, zarówno z punktu widzenia bezpieczeństwa człowieka jak również ochrony środowiska naturalnego. Na chwilę obecną w literaturze znaleźć można wiele metod pozwalających na badanie kinetyki procesu biodegradacji. Podzielić można je na techniki bezpośrednie i pośrednie. Bezpośrednie polegają na cyklicznych pomiarach stężeń rozkładanych związków przy użyciu technik spektroskopowych lub chromatograficznych. Są one jednak drogie i czasochłonne. Techniki pośrednie natomiast opierają się na pomiarach stężeń produktów biodegradacji np. badaniu emisji CO₂. Procedura ta prowadzona może być przy użyciu izolowanych komór wyposażonych w detektory elektroniczne, lub poprzez zastosowanie sensorów chemicznych, wypełnionych wodrotlenkiem sodu. Metody te wykazują mniejszą specyficzną w stosunku do indywidualnych zanieczyszczeń ale są znacznie tańsze i prostsze w stosowaniu [9, 17, 19].

Celem opisywanej pracy było zbadanie kinetyki procesu biodegradacji WWA oraz wybranych herbicydów w glebach nawożonych organicznymi i nieorganicznymi dodatkami nawozowymi.

2. METODYKA BADAŃ

Opisywany eksperyment prowadzony był w warunkach kontrolowanych *ex-situ*, z wykorzystaniem wielkogabarytowej komory fitotronowej. Zakres prowadzonych prac obejmował 4 etapy. Etap 1 polegał na wykonaniu wstępnych badań fizycznych i chemicznych parametrów gleby, osadów ściekowych i kompostu. W ramach tego etapu wykonana została również ilościowa i jakościowa analiza zawartości 16 WWA oraz herbicydów z grupy syntetycznych auksyn w badanych materiałach. Etap 2 dotyczył założenia stanowiska badawczego, pozwalającego na prowadzenie badań kinetyki procesu biodegradacji WWA oraz wybranych herbicydów w środowisku glebowym. Stanowisko składało się z 5 serii inkubatorów, do których wprowadzono glebę i dodatki doglebowe. Wykaz zastosowanych kombinacji materiałów przedstawiony został w tabeli 1. Etap 3 skupiał się na prowadzeniu 3-miesięcznej inkubacji w warunkach kontrolowanych oraz egzekucji cyklicznych pomiarów emisji CO₂ z izolowanych komór glebowych. Zastosowane warunki dotyczyły kontroli temperatury i wilgotności ($T_{\text{dzień}} = 21^{\circ}\text{C}$; $T_{\text{noc}} = 18^{\circ}\text{C}$, wilgotność powietrza = 75–80%). Etap 4 polegał z kolei na wykonaniu badań końcowych obejmujących wtórne analizy chromatograficzne.

Tabela 1. Wykaz kombinacji, zastosowanych w eksperymencie materiałów

Lp.	Symbol próbki	Opis
1	G	Gleba - Próba kontrolna
2	G + O	Gleba + osady ściekowe
3	G + K	Gleba + kompost
4	G + NM	Gleba + nawóz mineralny
5	G + C	Gleba + wapno rolnicze

2.1. MATERIAŁY

Podczas realizacji eksperymentu wykorzystana została gleba, osady ściekowe, kompost, nawóz mineralny oraz wapno przeznaczone na cele rolnicze. Materiał glebowy pochodził z terenów wykorzystywanych rolniczo – nieużytki rolne, na których aktywnie prowadzona jest kontrola wzrostu chwastów. Obszar ten zlokalizowany jest w Województwie Śląskim w regionie Częstochowy. Do celów badawczych, z losowo wybranych lokacji, pobierana została wierzchnia warstwa pokrywy glebowej, nie głębsza niż 15cm. Procedura ta wykonywana była kilkakrotnie, w różnych miejscach, do momentu uzyskania odpowiedniej ilości materiału glebowego. Pobrany materiał sklasyfikowany został jako piasek gliniasty.

Zastosowane osady ściekowe pochodziły z przykładowej, mechaniczno-biologicznej oczyszczalni ścieków (przemysł spożywczy), znajdującej się na terenie Województwa Śląskiego. Użyta dawka odpowiadała maksymalnej dawce rekultywacyjnej (45 Mg/ha powierzchni), przeznaczonej na cele nie rolne. Wyniosła ona 84 g/kg gleby co stanowiło 15–17% m/m materiału znajdującego się w inkubatorze. W charakterze kompostu wykorzystany został materiał wyprodukowany w procesie ciągłego termokompostowania odpadów zielonych i osadów ściekowych. Dawka tego dodatku wyznaczona została również w oparciu o maksymalną dawkę rekultywacyjną i wyniosła ona 54 g/kg materiału glebowego, co w odniesieniu do inkubatora wyniosło 13–15 % m/m materiału ogółem. Jako nawóz mineralny użyty został prototypowy preparat AgroSorbex[®], zawierający w składzie następujące składniki: N_{ogólny} 28,5%, P₂O₅ 1,5%, MgO 4%, SiO₂ 66%. Nawóz ten miał formę granulatu o uziarnieniu 3–5 mm. Dawka tego nawozu wyznaczona została na podstawie rekomendacji określonych w karcie charakterystyki produktu. Wyniosła ona 12 g/kg materiału glebowego. Ostatnim dodatkiem doglebowym było wapno rolnicze w postaci tlenku wapnia CaO. Dawka wprowadzana do poszczególnych inkubatorów wyniosła 5g/kg gleby.

2.2. TECHNIKI ANALITYCZNE

Badania fizycznych i chemicznych parametrów gleby uwzględniały następujące analizy: oznaczanie absolutnie suchej masy metodą suszarkowo-wagową; oznaczanie

zawartości materii organicznej metodą suchego spalania; oznaczenie pH w H₂O i KCl metodą potencjometryczną (PN-ISO 10390:1997); oznaczenie kwasowości hydrolytycznej zmodyfikowaną metodą Kappena; oznaczenie sumy kationów zasadowych (S), metodą Kappena; oznaczenie całkowitej zawartości węgla po suchym spalaniu, metodą wykorzystującą analizator węgla i azotu Multi N/C H1300 Analytikjena (PN-ISO 10694:2002); oznaczenie zawartości azotu ogólnego metodą Kjeldahla z wykorzystaniem destylarki z parą wodną model K-355 BüchiLabortechnik AG oraz mineralizatora Buchi K-435 (PN-ISO 11261:2002); oznaczenie całkowitej zawartości fosforu (PN-ISO 11263:2002) [5].

Cykliczny pomiar emisji CO₂ z gleby prowadzony był w odstępach 14 dniowych, przez 70 dni inkubacji. Pomiary wykonane zostały w specjalnie do tego celu przygotowanych komorach, wyposażonych w izolowane atmosfery. Detekcja wyników prowadzona była za pomocą sensora chemicznego, wypełnionego 0,1 M roztworem NaOH. Emitowany w czasie pomiaru CO₂ wchodził w reakcję chemiczną z wodorotlenkiem sodu, co prowadziło do powstania węglanu sodu Na₂CO₃. Ilość emitowanego CO₂ oznaczana była przy zastosowaniu metody Wardera, polegającej na podwójnym miareczkowaniu, pobranych z sensora próbek, 0,1 M roztworem kwasu solnego wobec dwóch wskaźników, kolejno: fenoloftaleiny i oranżu metylowego [9, 19].

Oznaczenia zawartości WWA oraz wybranych herbicydów (2,4 D, Dicamba) w próbkach gleby i próbkach dodatków nawozowych przeprowadzone zostały z wykorzystaniem technik wysokosprawnej chromatografii cieczowej (HPLC). W tym celu użyte zostało urządzenie Thermo Scientific "SpectraSYSTEM". Zastosowany układ składał się z pompy P5000, autosamplera AS3500 oraz detektorów UV-Vis UV2000 i fluorescencyjnego FLD FL3000. Przygotowanie próbek do właściwej części analizy oparte zostało na technice ekstrakcji metodą ciało stałe-ciecz. Procedura ta wspomagana była oddziaływaniem pola ultradźwiękowego. Rozpuszczalnikiem wykorzystanym w opisywanej procedurze był acetonitryl (30 ml ACN na 10 g s.m. badanego materiału). Uzyskane ekstrakty po odwirowaniu i oczyszczeniu na filtrach membranowych (NY 0,45 μm) poddane zostały zagęszczeniu metodą SPE (Solid Phase Extraction) przy użyciu komory próżniowej oraz kolumnienek wypełnionych złożem krzemionkowym z modyfikowanymi grupami funkcyjnymi C-18 (grupy oktadecylowe) – Chromabond C18 150mg/6ml).

Rozdział oznaczanych substancji, w przypadku analizy WWA wykonany został w układzie faz odwróconych na kolumnie Restek Pinnacle® II PAH 150 mm wypełnionej modyfikowaną formą żelu krzemionkowego C18. W przypadku analizy herbicydów wykorzystana została kolumna Restek Ultra Aqueous C18. Elucja prowadzona była techniką gradientową z wykorzystaniem trzech rozpuszczalników: wodnego roztworu H₃PO₄ – 0,5%, metanolu i acetonitrylu. Detekcja danych z kolei przeprowadzona została za pomocą podwójnego systemu detekcji UV-FLD (długość fali przy detekcji UV wyniosła odpowiednio: 256 nm – analiza WWA; 225 nm analiza herbicydów). Jako wzorzec zewnętrzny wykorzystana została mieszanina WWA

(RESTEK 610 PAHs calibration mix A), składająca się z następujących związków: naftalen, acenaftylen, acenaften, fluoren, fenantren, antracen, fluorantren, piren, benzo(a)antracen, chmyzen, benzo(b)fluorantren, benzo(k)fluorantren, benzo(a)piren, dibenzo(a,h)antracen, benzo(g,h,i)perylene i indeno(1,2,3-c,d)piren. W przypadku herbicydów wzorcem były czyste próbki analizowanych preparatów 2,4 D i Dicamba. W tabeli 2 przedstawiony został pełen wykaz oznaczanych substancji wraz z oznaczeniami skrótowymi oraz ilością pierścieni obecnych w cząsteczkach indywidualnych związków [1, 12, 17].

Tabela 2. Wykaz oznaczanych substancji wraz z podstawowymi współczynnikami

Związek	Ilość pierścieni aromatycznych	Rozdzielczość detektora [$\mu\text{g}/\text{kg}$]	Odchylenie średnie [%]	Procentowy odzysk [%]
Naftalen	2	3,21	$\pm 3,93$	91
Acenaftylen	3	3,11	$\pm 5,75$	82
Acenaften	3	3,18	$\pm 12,08$	74
Fluoren	3	3,41	$\pm 9,40$	98
Fenantren	3	1,62	$\pm 1,06$	86
Antracen	3	3,41	$\pm 24,23$	62
Fluorantren	4	1,24	$\pm 2,61$	74
Piren	4	1,81	$\pm 4,35$	89
Benzo(a)antracen	4	1,32	$\pm 4,84$	91
Chryzen	4	1,14	$\pm 2,74$	64
Benzo(b)fluorantren	5	1,12	$\pm 4,23$	64
Benzo(k)fluorantren	5	1,08	$\pm 3,91$	88
Benzo(a)piren	5	1,49	$\pm 2,44$	97
Dibenzo(a,h)antracen	5	1,52	$\pm 4,52$	88
Benzo(g,h,i)perylene	6	1,88	$\pm 8,14$	55
Indeno(1,2,3-c,d)piren	6	1,14	$\pm 4,96$	66
2,4 D	1	10,14	$\pm 2,89$	87
Dicamba	1	10,21	$\pm 9,01$	91

3. WYNIKI I DYSKUSJA

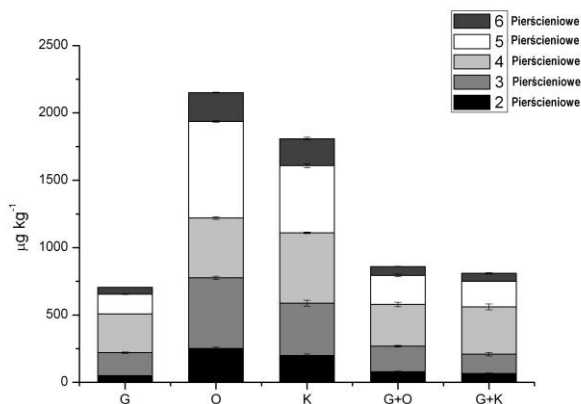
3.1. WSTĘPNA CHARAKTERYSTYKA MATERIAŁÓW

Wyniki analiz, przeprowadzonych w ramach 1 etapu doświadczenia podzielone zostały na 2 sekcje. Sekcja pierwsza zawiera dane dotyczące podstawowych fizycznych i chemicznych parametrów gleb oraz materiałów nawozowych. Dane te przedstawione zostały w tabeli 3.

Tabela 3. Fizyczne i chemiczne parametry gleby (G), osadów ściekowych (O) i kompostu (K)

Parametr	G	O	K
Sucha masa [%]	89,1	44,8	54,1
Zawartość materii organicznej [%]	5,2	95,4	91,5
pH (H ₂ O)	6,71	6,24	6,91
pH (KCL)	6,51	6,12	6,81
Kwasowość hydrolityczna [cmol(+)/kg]	0,9	-	-
Suma kationów zasadowych (S) [cmol(+)/kg]	16,1	-	-
C [g/kg s.m.]	24,11	421,28	382,34
N [g/kg s.m.]	4,21	21,18	38,41
P [g/kg s.m.]	0,64	4,81	5,22

Na podstawie uzyskanych wyników zauważyć można iż użyta gleba była materiałem mineralnym o stosunkowo niskiej zawartości materii organicznej. Charakteryzowała się ona lekko kwaśnym odczynem i wykazywała niedobór azotu i fosforu. Użyte nawozy organiczne (osady ściekowe i kompost) zawierały z kolei duży ładunek materii organicznej. Były umiarkowanie wilgotne oraz zawierały dużą ilość podstawowych pierwiastków (C,N,P).



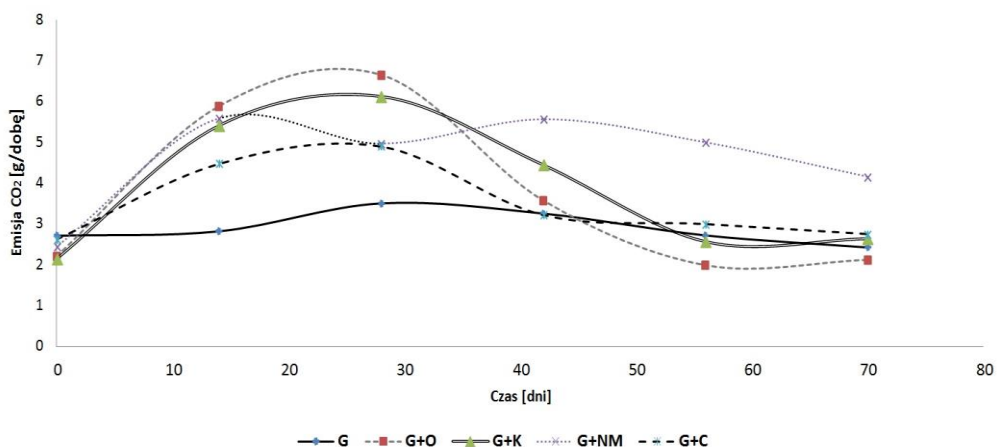
Rys. 1. Wyniki ilościowej analizy zawartości WWA w użytych materiałach, dane sprzed procesu

Wstępna analiza profilu skażenia wykorzystanych materiałów wykazała, że badana gleba, zgodnie z klasyfikacją przedstawioną przez Kabata-Pandias A. i in., była umiarkowanie zanieczyszczona ($600 \mu\text{g kg}^{-1}\text{s.m.} < \sum 16 \text{ WWA} < 1000 \mu\text{g kg}^{-1}\text{s.m.}$). Zarówno kompost jak i osady ściekowe charakteryzowały się natomiast podobnym poziomem zanieczyszczenia ($\sum 16 \text{ WWA} > 1750 \mu\text{g kg}^{-1}\text{s.m.}$). Wprowadzenie nawozów organicznych do gleby spowodowało wzrost stężenia zanieczyszczeń z grupy WWA [4].

Sekcja 2 dotyczy analizy profilu skażenia, wykorzystanych w eksperymencie, materiałów i surowców. Dane te pochodzą z oznaczeń chromatograficznych przeprowadzonych przed rozpoczęciem inkubacji. W odniesieniu do herbicydów, w próbkach gleby znajdował się ładunek wynoszący: 2,4D = 124,14 $\mu\text{g kg}^{-1}$ s.m.; Dicamba = 14,88 $\mu\text{g kg}^{-1}$ s.m. W próbkach osadów ściekowych i kompostu związki te nie występowały. Wyniki analiz, dotyczące zanieczyszczeń z grupy WWA przedstawione zostały na rysunku. Stężenia indywidualnych związków pogrupowane zostały na 5 grup, uwzględniających liczbę pierścieni aromatycznych obecnych w cząsteczkach badanych związków.

3.2. CYKLICZY POMIAR EMISJI CO₂

Wyniki uzyskiwane z cyklicznych pomiarów emisji CO₂ z gleby przedstawione zostały na rysunku 2. Wykres zawiera informacje odnoszące się do 6 pomiarów, wykonanych cyklicznie w trakcie trwania inkubacji.



Rys. 2. Wyniki cyklicznych analiz emisji CO₂ z próbek gleby

Analizując wyniki przedstawione na powyższym wykresie zauważyć można, że wprowadzanie nawozów organicznych w postaci osadów ściekowych i kompostu do gleby (G+O i G+K), spowodowało najwyższy wzrost dobowej emisji CO₂ w pierwszych 28 dniach procesu. Po tym terminie emisja w tych próbkach spadła do poziomu zbliżonego do wartości reprezentowanych przez próbę kontrolną. Zjawisko to spowodowane zostało wprowadzeniem do środowiska glebowego dużej dawki materii organicznej wraz z dużym ładunkiem mikroorganizmów, co w efekcie doprowadziło do czasowego wzrostu aktywności mikrobiologicznej. Ustanie wzmożonej aktywności drobnoustrojów, po upływie miesiąca mogło zostać spowodowane przejściem wpro-

wadzonych koloni bakterii i grzybów z etapu logarytmicznego wzrostu do okresu stabilnego rozwoju. Tego rodzaju zjawiska następują zazwyczaj w konsekwencji częściowego wyczerpania łatwo dostępnych substancji odżywczych lub w wyniku zmian warunków środowiskowych na nieco mniej korzystne np. na skutek spadku wilgotności podłoża [8, 11, 20].

Nieco mniejszy wzrost emisji CO₂ zaobserwowany został w próbce poddawanej wapnowaniu (G+C). W tym przypadku wzrost aktywności drobnoustrojów mógł wynikać z następującej pod wpływem zastosowanej procedury, poprawy jakości gruntu, przejawiającej się stabilizacją pH i zwiększoną wentylacją gruntu [3, 8].

Ostatni analizowany przypadek dotyczył próbek do których wprowadzono nawóz mineralny. W tym przypadku zaobserwowano mniejszy wzrost emisji CO₂ w pierwszym etapie procesu niż w próbkach do których wprowadzono kompost czy osady ściekowe, jednakże w przeciwieństwie do pozostałych analizowanych próbek, emisja po wroście, utrzymała się na wysokim poziomie przez cały okres trwania inkubacji. Zwiększenie aktywności mikrobiologicznej mogło być skutkiem wprowadzenia substancji biogennych w tym związków azotowych i fosforowych. Trwały, utrzymujący się efekt prawdopodobnie związany był z pozostałymi elementami składowymi aplikowanego nawozu. Materiały takie jak ditlenek krzemu mogą posiadać właściwości zwiększające przeżywalność endogennej mikroflory glebowej, a także przyczyniają się do zapewniania czasowej immobilizacji związków biogennych w glebie, co z punktu widzenia uzyskanych wyników mogło mieć kluczowe znaczenie [2, 8].

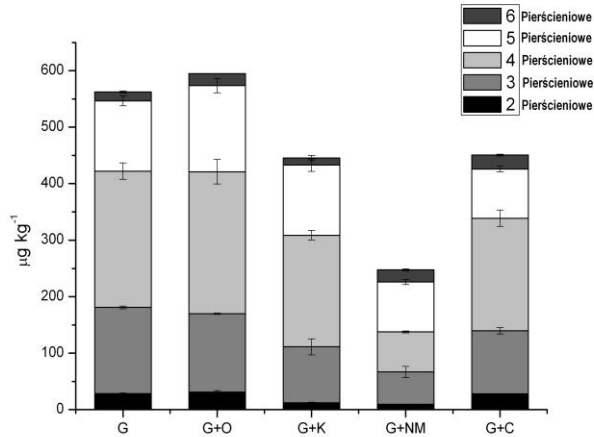
3.3. KOŃCOWE ANALIZY CHROMATOGRAFICZNE

Ostatnim przedstawionym zbiorem danych jest zestawienie stężeń analizowanych zanieczyszczeń w próbkach gleby pobieranych po zakończeniu inkubacji. W odniesieniu do herbicydów we wszystkich analizowanych próbkach, po upływie 70 dniowej inkubacji nie zauważono obecności 2,4D i Dicamby. Informacja ta potwierdza dane prezentowane przez producentów tych herbicydów, mówiące iż ulegają one całkowitej biodegradacji w ciągu 30–60 dni obecności w środowisku. Wyniki analiz dotyczących WWA przedstawione zostały natomiast na rysunku 3.

Wyniki zaprezentowane na powyższym wykresie wskazują, że najniższe stężenie $\Sigma 16$ WWA zaobserwowane zostało w próbkach gleby pochodzących z inkubatora do którego wprowadzono nawóz mineralny (G+NM). Najwyższe stężenie natomiast obecne było w próbkach pochodzących z inkubatora wypełnionego glebą i osadami ściekowymi (G+O). W przypadku aplikacji tlenu wapnia oraz kompostu oznaczone stężenia były na podobnym poziomie.

Porównując uzyskane dane ze stężeniami $\Sigma 16$ WWA w glebie przed rozpoczęciem procesu, stwierdzić można, że podczas 70 dniowej inkubacji, we wszystkich analizowanych próbkach nastąpił spadek stężenia oznaczanych zanieczyszczeń. Najwyższy spadek zaobserwowano w próbkach nawożonych nawozem mineralnym

– 65% redukcja stężenia. Nieco mniejszy spadek wystąpił w próbkach nawożonych kompostem – 44% redukcja stężenia. W próbkach nawożonych wapnem oraz osadami ściekowymi redukcja wyniosła odpowiednio 34% dla gleb wapnowanych i 30% dla gleb zawierających dodatek osadów. Najniższa redukcja stężenia, zaobserwowana została w próbie kontrolnej. Wyniosła ona 21%.



Rys. 3. Wyniki ilościowej analizy zawartości WWA w próbkach gleby, po zakończeniu inkubacji

Zestawiając uzyskane wyniki z wynikami emisji CO₂ zaobserwować można pozytywną zależność pomiędzy poziomem emisji tego gazu a spadkiem stężenia analizowanych zanieczyszczeń. Zależność ta szczególnie widoczna jest w przypadku gleby nawożonej nawozem mineralnym - utrzymująca się emisja i najwyższy spadek stężenia Σ WWA.

4. WNIOSKI

Na podstawie zebranego zestawu informacji, wysunąć można następujące wnioski:

Techniki bioremediacyjne oparte na nawożeniu gleby, pozwalają na zwiększenie kinetyki procesu biodegradacji zanieczyszczeń organicznych i przyczyniają się do intensyfikacji zjawiska samooczyszczania środowiska.

Nawozy organiczne takie jak osady ściekowe i kompost są dobrym induktorem biodegradacji, jednakże ich działanie w niektórych okolicznościach może okazać się krótkotrwałe.

Najwyższą efektywność w biodegradacji zanieczyszczeń organicznych w analizowanym układzie udało się osiągnąć poprzez zastosowane w charakterze dodatku do glebowego nawozu mineralnego AgroSorbex[®].

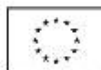
Projekt został sfinansowany ze środków Narodowego Centrum Nauki przyznanych na podstawie decyzji numer DEC-2013/09/N/ST10/02175.

Autorzy: Dariusz Włóka, Agnieszka Placek są stypendystami programu „DoktoRIS – program stypendialny na rzecz innowacyjnego Śląska”.



KAPITAŁ LUDZKI
NAKŁADWA SIŁA I KREATYWNÓŚĆ

UNIA EUROPEJSKA
EUROPEJSKI
FUNDUSZ SPOŁECZNY



LITERATURA

- [1] GAN S., LAU E., NG H. *Remediation of soils contaminated with polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs)*, Journal of Hazardous Materials, 2009, Vol. 172, 532–549.
- [2] GREINERT A., *Ochrona i rekultywacja terenów zurbanizowanych*. Wydawnictwo Politechniki Zielonogórskiej 2000.
- [3] GROBELAK A., KACPRZAK M., FIAŁKOWSKI K. *Fitoremediacja - niedoceniony potencjał roślin w oczyszczaniu środowiska*, Journal of Ecology and Health, 2010, Vol. 14, No. 6, 276–280.
- [4] KABATA-PENDIAS A., PIOTRKOWSKA M., MOTOWICKA T., MALISZEWSKA-KORDYBACH B., FILIPIAK K., KRAKOWIAK A., PIETRUCH C., *Podstawy oceny chemicznego zanieczyszczenia gleb*, Biblioteka Monitoringu Środowiska, Warszawa 1995.
- [5] KARCZEWSKA A., KABAŁA C. *Metodyka analiz laboratoryjnych gleb i roślin*, Wydawnictwo Uniwersytet Przyrodniczy, Wrocław 2008.
- [6] KIKOLSKI P., DŁUSKA-SMOLIK E., BOLIŃSKA A., *Metodyka oceny biodegradowalności polimerów opakowaniowych w badaniu ich przydatności do odzysku organicznego w wyniku kompostowania*. Polimery, 2005, Vol. 50, No. 3, 209.
- [7] KOŁOCZEK H., KASZYCKI P., *Biologiczne mechanizmy oczyszczania skażeń organicznych w glebie*, Oficyna Wydawnicza TEXT, Kraków 2005.
- [8] KOŁWZAN B., *Podstawy mikrobiologii w ochronie środowiska*, Oficyna Wydawnicza Politechniki Wrocławskiej, 2005.
- [9] MINCZEWSKI J., MARCZENKO Z., *Chemia analityczna. Analiza ilościowa, Tom 2*, PWN, Warszawa 1995.
- [10] MUÑOZ B., ALBORES A. *DNA Damage Caused by Polycyclic Aromatic Hydrocarbons Mechanisms and Markers*, Selected Topics in DNA Repair, Intech 2011.
- [11] OCIEPA A., PRUSZEK K., LACH J., OCIEPA E. *Wpływ długotrwałego nawożenia gleb obornikiem i osadem ściekowym na wzrost zawartości metali ciężkich w glebach*. Ecol. Chemical Engineering Journal, 2008, Vol. 15, No. 1, 103–109.
- [12] OLESZCZUK P. *Organic Pollutants in sewage sludge-amended soil part II. Fate of contaminants soils*. Ecological Chemistry and Engineering, 2007, Vol. 14, No. S2, 185–198.
- [13] SAYARA T., BORRÁS E., CAMINAL G., SARRÀ M., SÁNCHEZ A. *Bioremediation of PAHs-contaminated soil through composting: Influence of bioaugmentation and biostimulation on contaminant biodegradation*. International Biodeterioration and Biodegradation, 2011, Vol. 65, 859–865.
- [14] SEJAKOV Z., DERCOV K., TOTHOV L. *Biodegradation and ecotoxicity of soil contaminated by pentachlorophenol applying bioaugmentation and addition of sorbents*. World Journal of Microbiology and Biotechnology, 2009, Vol. 25, 243–252.

- [15] SIUTA J., *Biodegradacja ropopochodnych składników w glebach i w odpadach*, Instytut Ochrony Środowiska, 1993.
- [16] SMITHA M., FLOWERSA T., DUNCANA H., SAITOB H. *Study of PAH dissipation and phytoremediation in soils: Comparing freshly spiked with weathered soil from a former coking works*. Journal of Hazardous Materials, 2011, Vol. 192, 1219–1225.
- [17] SMOL M., WŁODARCZYK-MAKUŁA M. *The effectiveness in the removal of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons from industrial wastewater by ultrafiltration technique*, Archives of Environmental Protection, 2012, Vol. 38, No. 4, 49–58.
- [18] STRINGFELLOW W., ALVAREZ-COHEN L. *Evaluating the relationship between the sorption of pahs to bacterial biomass and biodegradation*. Water Research, 1999, Vol. 33, 2535–2544.
- [19] Tołoczko W., Niewiadomski A., *Łatwy sposób oznaczania ilości CO₂ uwalnianego z gleby*, Ochrona Środowiska i Zasobów Naturalnych, 2010, No. 42, 151–157.
- [20] WÓJCIK P., TOMASZEWSKA B., *Biotechnologia w remediacji zanieczyszczeń organicznych*. Biotechnologia, 2005, Vol. 4 No. 71, 158–173.

THE STUDY OF THE BIODEGRADATION KINETICS OF SELECTED ORGANIC POLLUTANTS IN SOIL

The aim of this study was to investigate the kinetics of biodegradation of selected organic pollutants in soil environment. Undertaken work was carried out under controlled conditions by using phytothrone chamber. The scope of research consist the preparation of the work stand, witch was build witch 5 series of incubators. To each incubator soil with various mixtures of organic and inorganic fertilizers were introduced. The first series of incubators were filled with soil (control samples). To the second, soil with the addition of sewage sludge was introduced. Soil with compost was in third series. The fourth series was filled with soil amd mineral fertilizer (N 27.5%, 1.5% P₂O₅, CaO 12%, 4% MgO, SiO₂ 55%). The last series of incubators were filled with soil and lime additive. After that all Incubators have been subjected to a 70-day incubation, during which the cyclic CO₂ emission levels were analyzed. After completion of the experiment, soil samples from each incubators have been subjected to secondary chromatographic analysis. The results showed that organic fertilizers such as sewage sludge and compost are a good inducer of biodegradation, but their action in certain circumstances, may prove to be short-timed. The highest efficiency in the biodegradation of organic pollutants in the analyzed systems was achieved through the mineral fertilizer - AgroSorbex® addition.