

Dorota Kluk

Institut Nafty i Gazu, Oddział Krosno

Badanie szybkości biodegradacji substancji ropopochodnych w odpadach wiertniczych

Wprowadzenie

Gospodarka odpadami powstałymi w wyniku udostępniania i eksploatacji złóż ropy naftowej i gazu ziemnego stanowi jeden z kluczowych problemów ekologicznych, jakie stają przed branżą górnictwa nafty i gazu.

Odpady wiertnicze pochodzące z zastarzałych dołów urobkowych powstały w wyniku prowadzenia na tych obszarach prac poszukiwawczych, wydobywczych i eksploatacyjnych, powodując degradację i nieprzydatność użytkową gleby.

Badanie szybkości biodegradacji substancji ropopochodnych w odpadach wiertniczych prowadzono na próbkach pochodzących z dołów urobkowych Graby-18 i Graby-19, powstałych w latach 1942-1959. Z danych archiwalnych wynika, że do wykonania odwiertów Graby-18 i Graby-19 stosowano wiercenie metodą udarową, a w procesie wiercenia otworów, z wody i rozdrobnionych cząstek skały powstawała zawiesina. Odpady wiertnicze powstałe przy wierceniu płytkich otworów (poniżej 1000 m p.p.t.) z zastosowaniem prostych technik wiercenia, które prowadzono metodą udarową, zawierają urobek skalny i ropę z nawierconych warstw wodonośnych – w postaci zmieszanej i rozpuszczonej oraz zaadsorbowanej na powierzchni ziaren ziemi.

Z biegiem czasu zanieczyszczenia ropopochodne w odpadach wiertniczych ulegały przemianom na skutek procesów rozpuszczania, odparowywania czy biodegradacji [8].

Proces samoistnej biodegradacji substancji ropopochodnych w warunkach naturalnych polega na destrukcji lub transformacji substancji ropopochodnych przez mikroorganizmy autochtoniczne, w formy mniej szkodliwe. Produktami tych procesów są: dwutlenek węgla, woda, substancje nieorganiczne oraz biomasa – substancje, które nie są tok-

syczne i mogą być przyswajane bez szkody dla środowiska naturalnego. Mikroorganizmy zasiedlające skażony grunt mogą wykorzystać substancje ropopochodne jako główne źródło węgla i elektronów do reprodukcji [2, 4, 5, 9].

Biodegradacja, odgrywająca ważną rolę w procesie samooczyszczania, zachodzi jednak na ogół bardzo wolno – niekiedy może trwać setki lat. Jest ona uzależniona od wielu czynników, takich jak: właściwości fizyko-chemicznych gleby, stężenia i struktury chemicznej zanieczyszczeń ropopochodnych, stężenia związków biogennych (azotu, fosforu), temperatury, zawartości tlenu, wilgotności, odczynu (pH) gleby, zawartości związków organicznych oraz składu ilościowego i jakościowego mikroorganizmów obecnych w glebie [8].

Życie i funkcjonowanie organizmów żywych opiera się na obecności w przyrodzie związków chemicznych, których elementami są pierwiastki. W procesach bioremediacji, w których jedynie naturalna mikroflora skażonego gruntu jest wykorzystywana do obniżenia koncentracji zanieczyszczeń w gruncie, ważna jest obecność składników odżywczych mających wpływ na tempo procesu biodegradacji zanieczyszczeń. Głównymi składnikami odżywczymi są związki azotu i fosforu.

Odpowiednia zawartość azotu i fosforu w glebie pobudza do rozwoju mikroflorę glebową – ważne jest zatem dobranie ich odpowiedniego poziomu, gdyż nadmiar jednego pierwiastka w glebie może niekorzystnie wpłynąć na przyswajalność innego i odwrotnie. Mówią nam o tym dwa prawa. Pierwszym z nich jest prawo minimum (Lebiega), z którego wynika, że niedobór któregośkolwiek ze składników pokarmowych ogranicza działanie pozostałych. Prawo maksimum natomiast informuje nas o tym, że nad-

miar jednego składnika ogranicza skuteczność działania innych. Istnieją wartości graniczne dla ilości składników dostarczanych w postaci nawozów, których nie możemy przekroczyć.

W procesach oczyszczania gleb, kiedy tempo naturalnego procesu bioremediacji jest niewystarczające, stosuje się stymulację rodzimej mikroflory w celu przyspieszenia procesu bioremediacji. W warunkach, w których deficyt azotu i fosforu limituje efektywność procesu bioremediacji stosuje się sztuczne wzbogacanie rekultywowanego terenu, najczęściej poprzez zastosowanie nawozów zawierających azot i fosfor, co daje dobre efekty – w postaci znacznego przyspieszenia bioremediacji.

Praktyka i doświadczenie uczą, że nie ma idealnego zestawienia N:P, które przynosi doskonałe rezultaty w każdych warunkach, ponieważ różne rodzaje gleby charakteryzują się inną żyznością i przepuszczalnością. Przyjęty jest uniwersalny stosunek tych składników jako 10:1. Jednak zupełnie inaczej mogą kształtować się dawki nawozów w przypadku każdego z rodzajów gleb. Dlatego w niniejszym artykule zostanie przeanalizowany wpływ różnych proporcji azotu do fosforu na szybkość biodegradacji, celem wytypowania wartości, przy których następuje maksymalnie szybki proces bioremediacji oczyszczanego gruntu.

Materiał badawczy

Badanie procesu biodegradacji substancji ropopochodnych w zanieczyszczonej glebie prowadzono na próbkach gleby pochodzących z terenu dołów urobkowych Graby-18 i Graby-19.

Z warstwy powierzchniowej (0-30 cm ppt.) omawianych dołów urobkowych pobrano próbki gleb zanieczyszczonych substancjami ropopochodnymi, które po doprowadzeniu do stanu powietrznie-suchego przesiano na sicie o średnicy oczek 0,25 mm. Tak przygotowane próbki posłużyły do przeprowadzenia badań.

Przeprowadzone analizy fizyko-chemiczne wodnych ekstraktów odpadów (1:10) pobranych z różnych części omawianych dołów urobkowych wykazały, że:

- pH ekstraktu wodnego
 - gleby i ziemi z dołu urobkowego G-18 wynosi od 6,84 do 6,93,
 - gleby i ziemi z dołu urobkowego G-19 wynosi od 6,62 do 6,83,
- przewodność elektryczna właściwa ekstraktu wodnego:
 - gleby i ziemi z dołu urobkowego G-18 wynosi 325 ÷ 458 $\mu\text{S}/\text{cm}$,

W niniejszym artykule zostaną także przedstawione wyniki badań laboratoryjnych określania możliwości samoistnej i wspomaganej substancjami biogennymi biodegradacji substancji ropopochodnych w gruncie, przebiegające w warunkach tlenowych. Badania te przeprowadzono za pomocą testu respirometrycznego, umożliwiającego pomiar zużycia tlenu i ilości wydzielonego dwutlenku węgla, podczas biodegradacji tlenowej substancji ropopochodnych w zanieczyszczonym gruncie. Podczas testu respirometrycznego szybkość zużycia tlenu i tworzenia dwutlenku węgla kontrolowano przy użyciu aparatury pomiarowej OxiTop[®]Contorol. Na podstawie szybkości zużycia tlenu i tworzenia dwutlenku węgla oszacowano szybkość biodegradacji tlenowej substancji ropopochodnych, tj. szybkość ubytku substratu w czasie. Ponadto rezultaty testu respirometrycznego obrazują stopień aktywności metabolicznej zanieczyszczonego środowiska; im wyższe szybkości zużycia O_2 i tworzenia CO_2 , tym substrat jest łatwiej dostępny dla mikroorganizmów i bardziej podatny na biodegradację [1].

Opracowano model matematyczny przebiegu procesu biodegradacji substancji ropopochodnych, wspomaganej dozowaniem substancji biogennych, stanowiący narzędzie umożliwiające ocenę podatności zanieczyszczeń ropopochodnych na proces ich biodegradacji w warunkach tlenowych.

- gleby i ziemi z dołu urobkowego G-19 wynosi 253 ÷ 358 $\mu\text{S}/\text{cm}$,
- utlenialność dwuchromianowa $\text{ChZT}_{(\text{Cr})}$ ekstraktu wodnego:
 - gleby i ziemi z dołu urobkowego G-18 mieści się w zakresie 371,5 ÷ 472,7 $\text{mg O}_2/\text{dm}^3$,
 - gleby i ziemi z dołu urobkowego G-19 mieści się w zakresie 271,1 ÷ 389,1 $\text{mg O}_2/\text{dm}^3$,
- zawartość metali ciężkich w odpadach nie przekracza dopuszczalnych wartości.

Ponadto na podstawie przeprowadzonych analiz chromatograficznych, które wykazały obecność substancji ropopochodnych na bardzo wysokim poziomie:

- 15 247 ÷ 92 347 $\text{mg}/\text{kg s.m.}$ dla gleby z dołu urobkowego Graby-18,
- 49 876 ÷ 79 480 $\text{mg}/\text{kg s.m.}$ dla gleby z dołu urobkowego Graby-19

oraz analiz mineralogicznych można stwierdzić, że na dołach urobkowych Graby-18 i Graby-19 występuje materiał zanieczyszczony substancjami ropopochodnymi, który zgodnie z rozporządzeniem Ministra Środowiska z dnia

21 marca 2006 r., Dz.U. Nr 49, poz. 356, określającym rodzaje odpadów i warunki ich unieszkodliwiania, można

zakwalifikować jako odpady o kodzie ex 17 05 03* „gleba i ziemia zanieczyszczona substancjami ropopochodnymi”.

Metodyka badawcza

Pomiar aktywności biologicznej zanieczyszczonych gruntów wykonano dla próbek gleb surowych oraz po modyfikacji gleby surowej, poprzez dodatek substancji biogenych, stymulujących proces biodegradacji. Substancje te wprowadzano tak, aby stosunek C:N:P w glebie wynosił: 100:20:1, 100:10:1, 100:5:1, 100:3:1, 100:5:5 oraz 100:5:2.

Odczyn analizowanych prób glebowych doprowadzono do optymalnego poziomu pH (7,5 ÷ 7,8) poprzez dawkowanie wapna nawozowego [3].

Stymulację procesu biodegradacji wykonano poprzez korektę stężenia azotu i fosforu, dozując w odpowiednich dawkach substancje biogenne (nawozy mineralne). Zastosowano nawóz mineralny „Azofoska”, o składzie: 13,6% N całkowitego (5,5% azotu azotanowego, 8,1% azotu amonowego), 6,4% P₂O₅, 19,1% K₂O w postaci rozpuszczalnego K₂SO₄, 4,5% MgO w postaci rozpuszczalnego MgSO₄ oraz mikroelementy (0,17% Fe, 0,27% Mn, 0,18% Cu, 0,045% Zn, 0,045% B, 0,09% Mo). W przypadku deficytu azotu bądź fosforu – potrzebnych do sporządzenia próbek gleby o pożądanej ich zawartości – stosowano odpowiednio siarczany amonu bądź wodorofosforan potasu.

Szybkość samoistnej i wspomaganej biodegradacji substancji ropopochodnych w warunkach tlenowych analizowano przeprowadzając test respirometryczny, pozwalający na pomiar zużycia tlenu i ilość wydzielanego dwutlenku węgla przez organizmy aerobowe zawarte w zanieczyszczonym gruncie. Badania kontrolowano przy użyciu zestawu pomiarowego OxiTop®Control.

Zasada manometrycznego oznaczania tlenu opiera się na zużywaniu tlenu przez organizmy przy jednoczesnym wydzielaniu dwutlenku węgla, który jest wiązany przez czynnik absorbujący i dlatego nie pojawia się w postaci wolnego gazu. W konsekwencji następuje zmiana ciśnienia, która jest przypisywana tylko zużyciu tlenu w zamkniętym naczyniu pomiarowym. Procesy biologiczne powodują zużycie tlenu przy jednoczesnym wytwarzaniu w przybliżeniu równomolowych ilości dwutlenku węgla, który jest wiązany przez zasadowy czynnik absorbujący, np. wodorotlenek sodu.

Pomiar zużycia tlenu oraz zapamiętywanie mierzonych wartości wykonywane jest przez główkę pomiarową zestawu OxiTop®Control. Dane są następnie przekazywane poprzez interfejs IR do kontrolera, gdzie mogą być poddawane obróbce graficznej i statystycznej. Dane można też przesłać poprzez interfejs IR komputera, gdzie można je opracowywać za pomocą programu Achat OC.

W celu wykonania pomiaru samoistnej i wspomaganej aktywności biologicznej w warunkach tlenowych, analizowane próbki gleb o wadze 50 g umieszczano w reaktorach pomiarowych, gdzie zroszono je wodą w objętości połowy chłonności gruntu, po czym każdy z reaktorów szczelnie zamknięto główką pomiarową OxiTop®Control. Analizowane próbki termostatowano w cieplarni w temp. 20°C przez okres 30 dni. Główniki pomiarowe zestawu OxiTop®Control odczytywały wartość ciśnienia panującego w reaktorze, w dwugodzinnych odstępach czasu. Za pomocą kontrolera OxiTop OC 110 zbierano zmierzone przez główki pomiarowe wartości ciśnienia, które automatycznie zostały przekonwertowane na wartości zużytego tlenu.

Przetwarzanie mierzonego ciśnienia na wartość zużytego tlenu (m_{O₂}) odbywa się wg wzoru [6] [mg/dm³]:

$$m_{O_2} = \frac{M(O_2)}{RT_m} \cdot \left(V_g + \alpha \frac{T_m}{T_0} \right) \Delta p$$

gdzie:

$M(O_2)$ – masa molowa tlenu [kg/mol],

V_g – objętość wolnego gazu [m³],

R – stała gazowa [J·mol⁻¹·K⁻¹],

T_m – wartość pomiarowa temperatury [K],

T_0 – temperatura odniesienia (273,15 K),

α – współczynnik absorpcji (0,03103)

Δp – spadek ciśnienia w próbce [Pa].

Dla celów niniejszych badań, oznaczoną ilość zużytego tlenu w jednostce objętości przeliczono na masę suchej gleby.

Omówienie wyników badań

W wyniku przeprowadzonych badań laboratoryjnych tlenowej biodegradacji substancji ropopochodnych w środowisku gruntowo-wodnym z wykorzystaniem testu respi-

rometrycznego, oznaczoną ilość zużytego tlenu w jednostce objętości przeliczono na masę suchej gleby. Wyniki pomiarów zużycia tlenu w trakcie biodegradacji analizowanych

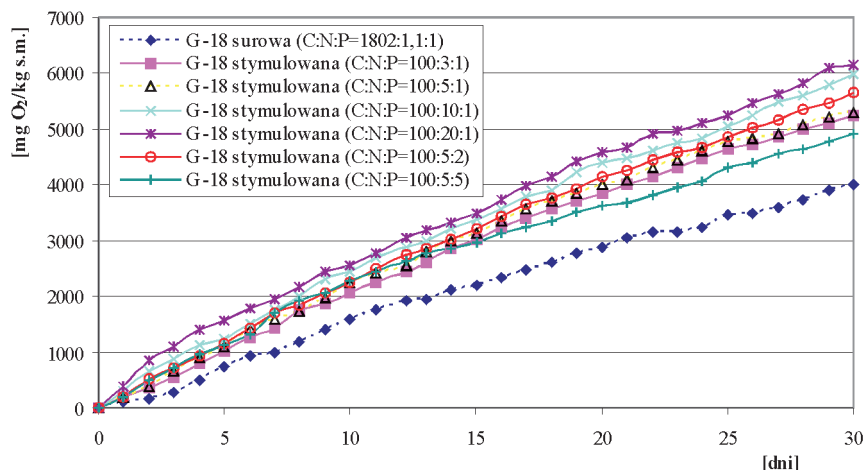
prób glebowych zilustrowano na rysunkach 1 i 2, do sporządzenia których stosowano uśrednioną wartość z całodobowego pomiaru zużycia tlenu.

Przed wykonaniem testu respirometrycznego w zanieczyszczonych próbkach gleb wykonano pomiar zawartości składników biogennych oraz zawartości substancji ropopochodnych, oznaczonych metodą ekstrakcji rozpuszczalnikowej. Oznaczenie to powtórzono po zakończeniu testu. Ubytek substancji ropopochodnych w czasie prowadzenia 30-dniowego procesu biodegradacji wskazuje na to, że odczytywany spadek ciśnienia podczas prowadzonego testu respirometrycznego jest wynikiem rozkładu substancji ropopochodnych.

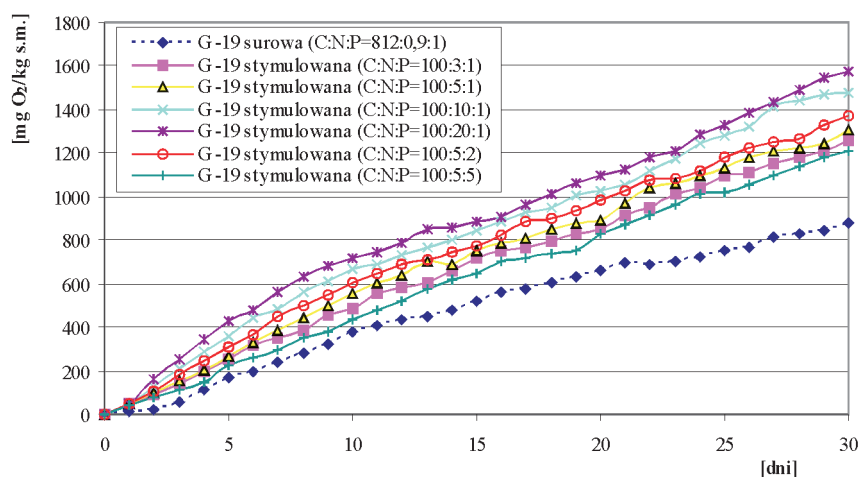
Na podstawie przeprowadzonych analiz obliczono stosunki C:N:P w surowych próbkach gleb, które wynoszą:

- dla gleby surowej z dołu urobkowego G-18 – C:N:P = 1802:1,1:1,
- dla gleby surowej z dołu urobkowego G-19 – C:N:P = 812:0,9:1.

Otrzymane wartości stosunków C:N:P w omawianych próbkach gleb świadczą o tym, że są to gleby mocno zdegradowane.



Rys. 1. Porównanie zużycia tlenu podczas samoistnej i stymulowanej biodegradacji gleby z obszaru dołu urobkowego G-18, prowadzonej w warunkach tlenowych



Rys. 2. Porównanie zużycia tlenu podczas samoistnej i stymulowanej biodegradacji gleby z obszaru dołu urobkowego G-19, prowadzonej w warunkach tlenowych

Wyznaczenie stałej szybkości biodegradacji substancji ropopochodnych

Do oceny kinetyki zachodzącej podczas przemian utleniania substancji organicznych założono pierwszorzędowość reakcji.

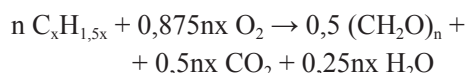
Szybkość biodegradacji samoistnej i stymulowanej składnikami biogennymi wyznaczono na podstawie szybkości zużycia tlenu, w funkcji czasu pomiaru. Wyniki przeprowadzonych oznaczeń zilustrowano na rysunkach 1 i 2. Z wykresów tych wynika, że zużycie tlenu (Δm_{O_2}) w czasie (Δt) $\left(V = \frac{\Delta m_{O_2}}{\Delta t} \right)$ jest wartością stałą, tak więc średnie szybkości zużycia tlenu stanowią współczynniki kierunkowe prostych o równaniu $y = ax + b$, będących wynikiem aproksymacji liniowej krzywych opisujących zużycie tlenu w czasie. Współczynniki kierunkowe prostych aproksymacyjnych są stałymi szybkości zużycia tlenu.

Równania prostych aproksymacyjnych i ich współczynniki regresji przedstawiono w tabelcy 1. Wysokie wartości współczynników regresji ($R^2 = 0,979 \div 0,997$) w zastosowanych aproksymacjach liniowych świadczą o wystarczającej dokładności odwzorowania krzywych zużycia tlenu w funkcji czasu.

Na podstawie szybkości zużycia tlenu – przy założeniu, że jedynymi produktami biodegradacji substancji ropopochodnych są: biomasa, dwutlenek węgla i woda – obliczono średnią szybkość biodegradacji, tj. szybkość ubytku masy węglowodorów w czasie (tablica 1, rysunek 3).

W przypadku braku szczegółowej analizy składu jakościowego substancji ropopochodnych ich wzór można przedstawić (w przybliżeniu) jako mieszaninę węglowodorów o wzorze $CH_{1,5}$ [4, 7].

Równanie bilansu masy przedstawia się, więc następująco:



stąd współczynnik konwertujący szybkość konsumpcji tlenu na szybkość biodegradacji substancji ropopochodnych wynosi 0,482. Wartość równa $0,482 \cdot k$ jest stałą szybkości biodegradacji substancji ropopochodnych [$g \cdot kg \text{ s.m.}^{-1} \cdot d^{-1}$].

Średnią szybkość biodegradacji (V) substancji ropopochodnych obliczono ze wzoru:

$$V = 0,482 \cdot k \quad [g \cdot kg \text{ s.m.}^{-1} \cdot d^{-1}]$$

gdzie:

0,482 – współczynnik konwertujący szybkość konsumpcji tlenu na szybkość biodegradacji substancji ropopochodnych,

k – stała szybkości konsumpcji tlenu [$g \cdot kg \text{ s.m.}^{-1} \cdot d^{-1}$].

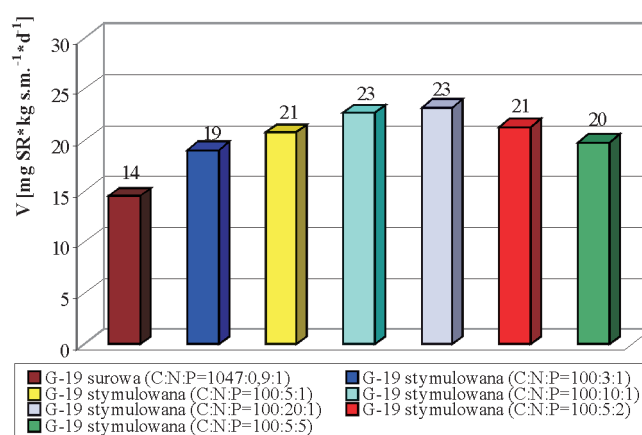
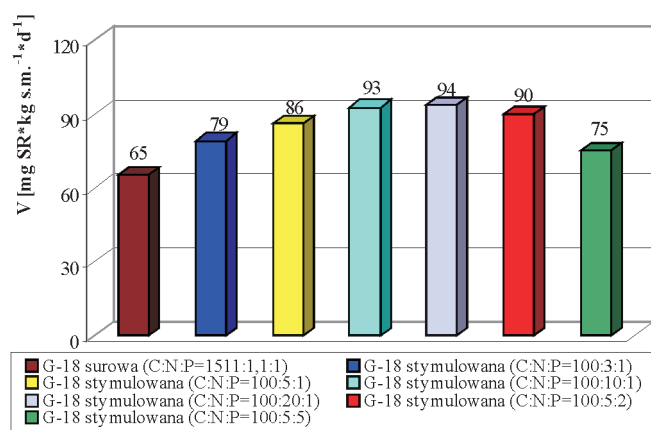
Badania laboratoryjne przeprowadzone za pomocą testu respirometrycznego posłużyły do określenia możliwości samoistnej i wspomaganej biodegradacji substancji ropopochodnych w gruncie – o różnym stopniu skażenia i zawartości substancji biogennej – przebiegającej w warunkach tlenowych.

Zdolność samoistnej i wspomaganej substancjami biogennej biodegradacji substancji ropopochodnych w warunkach tlenowych oszacowano poprzez zestawienie i porównanie średnich szybkości zużycia tlenu w gruncie (w analizowanych próbkach). Wyniki badań przedstawiono w tabelicy 1 i na rysunku 3.

Dostarczanie azotu i fosforu do zanieczyszczonego gruntu jest standardową techniką, prowadzoną w celu zwiększenia szybkości biodegradacji substancji ropo-

Tablica 1. Charakterystyczne parametry wyznaczone dla procesu biodegradacji tlenowej substancji ropopochodnych w gruncie

Rodzaj próbki	Aproksymacja liniowa $y = ax + b$	Współczynnik regresji R^2	Stała szybkości biodegradacji k	Średnia szybkość biodegradacji [$mg \text{ SR} \cdot kg \text{ s.m.}^{-1} \cdot d^{-1}$]
G-18 surowa (C:N:P = 1802:1,1:1)	$y = 135x + 98$	0,991	135	65
G-18 stymulowana (C:N:P = 100:3:1)	$y = 164x + 224$	0,992	164	79
G-18 stymulowana (C:N:P = 100:5:1)	$y = 179x + 285$	0,989	179	86
G-18 stymulowana (C:N:P = 100:10:1)	$y = 192x + 382$	0,992	192	93
G-18 stymulowana (C:N:P = 100:20:1)	$y = 194x + 536$	0,992	194	94
G-18 stymulowana (C:N:P = 100:5:2)	$y = 186x + 295$	0,992	186	90
G-18 stymulowana (C:N:P = 100:5:5)	$y = 156x + 443$	0,979	156	75
G-19 surowa (C:N:P = 812:0,9:1)	$y = 30x + 31$	0,980	30	14
G-19 stymulowana (C:N:P = 100:3:1)	$y = 40x + 51$	0,994	40	19
G-19 stymulowana (C:N:P = 100:5:1)	$y = 43x + 69$	0,989	43	21
G-19 stymulowana (C:N:P = 100:10:1)	$y = 47x + 109$	0,987	47	23
G-19 stymulowana (C:N:P = 100:20:1)	$y = 48x + 148$	0,981	48	23
G-19 stymulowana (C:N:P = 100:5:2)	$y = 44x + 97$	0,987	44	21
G-19 stymulowana (C:N:P = 100:5:5)	$y = 41x + 16$	0,997	41	20



a)

b)

Rys. 3. Średnie szybkości samoistnej i stymulowanej tlenowej biodegradacji zanieczyszczeń ropopochodnych gleby z dołu urobkowego a) G-18, b) G-19

chodnych. Poprzez dodatek tych składników stosunki C:N i C:P w gruncie są bardziej zbliżone do wymaganych przez bakterie, przez co zwiększa się aktywność mikroorganizmów. Dlatego w warunkach deficytu azotu i fosforu koniecznością staje się sztuczne wzbogacanie oczyszczanych gruntów biogenami, co daje wymierne efekty w postaci wzrostu szybkości biodegradacji.

Na podstawie przeprowadzonych badań stwierdzono, że w wyniku wprowadzenia do skażonego gruntu substancji biogenych (N, P) we wszystkich przypadkach nastąpił wzrost średnich szybkości biodegradacji substancji ropopochodnych.

Średnie dobowe szybkości biodegradacji, obliczone z równań aproksymacji liniowych sporządzonych na podstawie konsumpcji tlenu, w glebie z dołu urobkowego G-18 zawierały się w granicach 65-94 mg substancji ropopochodnych/kg s.m., zaś dla gleby z dołu urobkowego G-19 – od 14 do 23 mg substancji ropopochodnych/kg s.m.

W przypadku próbek gleby surowej; zarówno z dołu urobkowego G-18 jak i G-19, obliczone średnie dobowe szybkości biodegradacji były znacznie niższe w porównaniu z próbkami gleb stymulowanych substancjami biogennymi. Już doprowadzenie stosunku C:N:P do wartości 100:3:1 spowodowało wzrost szybkości biodegradacji substancji ropopochodnych; z 65 do 79 mg substancji ropopochodnych w kg s.m. w glebie z dołu urobkowego G-18. W przypadku gleby z dołu urobkowego G-19 średnia dobową szybkość biodegradacji wzrosła z 14 do 19 mg substancji ropopochodnych/kg s.m. Powyższe rezultaty świadczą o tym, że stymulacja substancjami biogennymi zanieczyszczonej gleby wspomaga proces biodegradacji substancji ropopochodnych w glebie poprzez wzrost aktywności biologicznej w analizowanym środowisku gruntowo-wodnym.

Stymulowanie skażonego gruntu substancjami biogennymi jedynie podczas zastosowania proporcji C:N:P = 100:5:5 spowodowało spadek szybkości biodegradacji: do 75 mg substancji ropopochodnych w przeliczeniu na kg s.m. w przypadku gleby z dołu urobkowego G-18 oraz do 20 mg substancji ropopochodnych/kg s.m. w przypadku gleby z dołu urobkowego G-19. Wprowadzenie do środowiska gruntowo-wodnego, w którym prowadzony był proces tlenowej biodegradacji substancji ropopochodnych, zbyt dużych ilości fosforu skutkowało tworzeniem się toksycznych warunków podczas prowadzenia procesu biodegradacji, inhibując metabolizm mikroorganizmów. Niecelowe jest zatem stosowanie wysokich dawek fosforu podczas prowadzenia procesu bioremediacji w warunkach tlenowych.

Na podstawie uzyskanych wyników ustalono, że najbardziej efektywny stosunek węgla do substancji biogenych, dla stymulowanej biodegradacji w zdegradowanej glebie, prowadzonej w warunkach tlenowych, wynosi w przypadku gleby z dołu urobkowego G-18 – C:N:P = 100:10:1, zaś dla gleby z dołu urobkowego G-19 – C:N:P = 100:3:1.

Podatność zanieczyszczeń na biodegradację, określana z wykorzystaniem testu respirometrycznego, stanowi stosunkowo prosty i niezbyt czasochłonny sposób szacowania możliwości biodegradacji substancji ropopochodnych i jej ilościowej oceny do praktycznego zastosowania. Ocena warunków geochemicznych określająca parametry badanego gruntu pozwala na identyfikację czynników limitujących biodegradację substancji ropopochodnych. Podjęte próby wspomaganie biodegradacji poprzez wprowadzanie pierwiastków biogenych do zanieczyszczonego substancjami ropopochodnymi gruntu miały na celu określenie potencjalnych możliwości oparcia na niej strategii bioremediacji zanieczyszczonego terenu. Możliwość wprowadzania, bądź

nie, do środowiska oczyszczanego terenu substancji biogennych powinna być ustalana indywidualnie dla każdego przypadku, bowiem nie istnieje strategia uniwersalna likwidowania/redukcji zanieczyszczeń ropopochodnych, gdyż efektywność bioremediacji zależy od wielu czynników.

W zaproponowanej metodzie ocenę efektywności można dokonać poprzez porównanie średnich szybkości biodegradacji substancji ropopochodnych. Jeżeli szybkość biodegradacji wspomaganej jest dużo większa od szyb-

kości samoistnej biodegradacji, zalecane jest stosowanie biodegradacji wspomaganej. Gdy działania wspomagające (dodatek substancji biogennych) jedynie nieznacznie zwiększają szybkość biodegradacji – należy rozważyć zastosowanie innej metody, np. prowadzenie biowentylacji oczyszczanego gruntu, nawadniania zanieczyszczonego rejonu z dodatkiem środków powierzchniowo-czynnych, bądź też zastosowanie inokulacji biopreparatem sporządzonym na bazie mikroorganizmów autochtonicznych.

Wnioski

1. Badania respirometryczne prowadzone za pomocą zestawu OxiTop®Control mogą być stosowane w celu określenia postępu samoistnej i wspomaganej biodegradacji tlenowej substancji ropopochodnych w gruncie o różnym stopniu skażenia i zawartości substancji biogennych. Badania te umożliwiają określenie szybkości ubytku substratu w funkcji czasu, obliczanej na podstawie średnich szybkości zużycia O₂ i produkcji CO₂, uzyskanych z aproksymacji liniowych równań krzywych zużycia tlenu.
2. W badanych próbkach gruntu zachodził proces tlenowej biodegradacji substancji ropopochodnych, na co wskazują wartości szybkości konsumpcji tlenu w gruntach zanieczyszczonych.
3. Głównymi czynnikami limitującymi biodegradację substancji ropopochodnych w środowisku gruntowo-wodnym jest obecność i aktywność mikroflory bakteryjnej zdolnej do rozkładu zanieczyszczenia oraz dostępność substratu dla mikroorganizmów.
4. Wprowadzenie substancji biogennych do zanieczyszczonego gruntu skutkuje wzrostem szybkości biodegradacji substancji ropopochodnych. Ustalono, że najbardziej efektywny stosunek węgla do substancji biogennych, dla stymulowanej biodegradacji w zdegradowanej glebie, prowadzonej w warunkach tlenowych, wynosił:
 - dla gleby z dołu urobkowego G-18 – C:N:P = 100:10:1,
 - dla gleby z dołu urobkowego G-19 – C:N:P = 100:3:1.
5. Procesy samoistnej bądź wspomaganej biodegradacji substancji ropopochodnych w zanieczyszczonych gruntach mogą być wykorzystane podczas prowadzonych prac związanych z obniżeniem zawartości zanieczyszczeń ropopochodnych, pozwalających na wprowadzenie metod głębszego oczyszczania – do poziomu określonego przez standardy glebowe.

Artykuł nadesłano do Redakcji 05.10.2009. Przyjęto do druku 29.10.2009.

Recenzent: dr inż. Teresa Steliga

Literatura

- [1] Gomez R.B., Lima F.Y., Ferrer A.S.: *The use of respiration indices in the composting process: a review*. Waste Manage Res, 24, 37-47, 2006.
- [2] Jamroz T.: *Charakterystyka metod biologicznej degradacji związków ropopochodnych w glebie*. III Sympozjum Naukowo-Techniczne, Biotechnologia Środowiska, Ustroń-Jaszowiec, s. 205-210, 1995.
- [3] Kurek E., Stec A., Staniak D.: *Biodegradacja ex-situ gleby skażonej produktami ropopochodnymi*. Ekoinżynieria, 9, 5-11, 1998.
- [4] Malina G.: *Biowentylacja strefy aeracji zanieczyszczonej substancjami ropopochodnymi*. Monografia 69. Wydawnictwo Politechniki Częstochowskiej, Częstochowa 1999.
- [5] Mulligan C.N., Yong R.N.: *Natural attenuation of contaminated soils*. Environment International, 30, 587-601, 2004.
- [6] Platen H., Wirtz A.: *Pomiary aktywności biologicznej gleb*. Aplikacja analityczna nr 1 WTW/OxiTop®, 1999.
- [7] Płaza G., Ulfig K., Worsztynowicz A., Malina G., Krzezińska B., Brigmon L.: *Respirometry for assessing the biodegradation of petroleum hydrocarbons*. Environmental Technology, 26, 161-169, 2005.
- [8] Steliga T.: *Optymalizacja procesu biodegradacji zanieczyszczeń ropopochodnych w zastarzałych odpadach z dołów urobkowych*. Gospodarka surowcami mineralnymi, 24, 87-112, 2008.
- [9] Surygała J. (red): *Zanieczyszczenia naftowe w gruncie*. Oficyna Wydawnicza Politechniki Wrocławskiej, Wrocław 2000.



Mgr inż. Dorota KLUK – chemik, pracownik Instytutu Nafty i Gazu Oddział Krosno, starszy specjalista badawczo-techniczny w Zakładzie Technologii Eksploatacji Płynów Złożowych. Zajmuje się zagadnieniami związanymi z technologią eksploatacji płynów złożowych.