



## SPOSOBY USUWANIA WIELOPIERŚCIENIOWYCH WĘGLOWODORÓW AROMATYCZNYCH Z GLEBY I WÓD POWIERZCHNIOWYCH

REMOVAL OF POLYCYCLIC AROMATIC HYDROCARBONS FROM SOIL AND SURFACE WATER

*Maciej Bilek, Małgorzata Bogumiła Gawlik*

*Katedra Toksykologii Collegium Medicum Uniwersytetu Jagiellońskiego w Krakowie  
Kierownik: Prof. dr hab. J. Brandys*

### Streszczenie

Możliwość eliminowania ze środowiska toksycznych substancji takich jak silnie rakotwórcze wielopierścieniowe węglowodory aromatyczne wydaje się niezwykle istotna, szczególnie w kontekście niejednokrotnie bardzo dużego skażenia środowiska naturalnego tymi związkami. W niniejszym artykule przedstawiono metody usuwania WWA ze środowisk wodnych i gleby. Opisane zostały zarówno metody wprowadzone do praktyki jak również przedstawione tylko w literaturze jako potencjalnie skuteczne. Do najczęściej polecanych metod, które mogą być pomocne w oczyszczaniu gleb z zanieczyszczających je WWA wymienia się degradację mikrobiologiczną, użycie mieszaniny detergentów o charakterze jonowym i niejonowym oraz stosowanie ozonowania łącznie z wykorzystaniem reakcji Fentona. Bardzo interesującą metodą jest oczyszczanie gleby z WWA za pomocą roztworu cyklodekstryn. Z kolei wody skażone WWA można oczyszczać m.in. na drodze utleniania chemicznego, koagulacji, infiltracji naturalnej, odwróconej osmozy, nanofiltracji z użyciem odpowiednich membran, adsorpcji i biodegradacji.

Słowa kluczowe: *wielopierścieniowe węglowodory aromatyczne, usuwanie WWA z gleby i wody, biodegradacja, ultradźwięki, ekstrakcja, adsorbpcja, utlenianie*

### Abstract

The possibility of elimination of the toxic substances from the environment such as highly cancerogenic polycyclic aromatic hydrocarbons (PAH) seems to be vital, especially while considering overwhelming pollution of the natural environment with these chemicals. In this article, methods for the removal of PAH have been presented. There have been described approaches which are now in use, as well as systems described in the literature as potentially effective. The most recommended ways to purify the soil from PAH contamination are microbial degradation, usage of detergent mixture (ionic or nonionic) and ozoning often combined with Fenton reaction. The new system for soil purification which use a solution of cyclodextrin is very intriguing. Additionally the water contaminated with PAH can be purified by chemical oxidation, coagulation, natural infiltration, reversed osmosis, nanofiltration with appropriate membranes, adsorption and biodegradation.

Key words: *polycyclic aromatic hydrocarbons, removal of PAH from water and soli, biodegradation, ultrasound treatment, extraction, adsorbption, oxidation*

Nadesłano: 1.07.2006  
Zatwierdzono do druku: 13.10.2006

## Ochrona gleb

Obecność WWA w glebach wiąże się z wymywaniem tych związków z powierzchni dróg gdzie znajdują się związki pochodzące ze spalin, ścierania opon gumowych i z asfaltu. (2). Do gleby WWA przedostają się także ze ściekami przemysłowymi, z miejsc składowania odpadów i ze ściekami bytowo-gospodarczymi. Przyjmuje się, że w Polsce ok. 20% ścieków służy do nawożenia pól uprawnych. Występowanie tej grupy związków w glebie staje się szczególnie niebezpieczna dla człowieka z tego względu, że WWA mogą być pobierane przez system korzeniowy roślin w tym roślin jadalnych. Degradację gleb przez obecność WWA obserwuje się szczególnie na terenach wysokoprzemysłowych (przemysł hutniczy, rafinerie). W glebach z tych terenów, w zależności od oddalenia od źródła emisji WWA, zawartość np. benzo[a]pirenu różnić może się kilkudziesięciokrotnie. W znajdujących się w aglomeracji śląskiej Tarnowskich Górach w roku 1993 stwierdzano ilości benzo[a]pirenu w zakresie od 11 do 1032 mg na kg suchej masy gleby (12). Na ekologicznie czystych terenach województwa Podkarpackiego poziom WWA w powierzchniowej warstwie ornej gleby (0-20 cm) mieści się w granicach 6-30 mg/kg s.m.) (24).

Procesy prowadzące do oczyszczenia gleb z WWA w praktyce nie są raczej stosowane. Ma to związek między innymi z tym, że skażenia zwykle dotyczą znacznych obszarów a więc skala problemów technicznych i finansowych jest istotna. Niemniej prowadzone są prace badawcze mające na celu opracowanie metod umożliwiających usunięcie WWA z gleby. Jedną z nich może być zastosowanie procesu biodegradacji za pomocą odpowiednich szczepów bakterii (6,16,22). Proces ten jest mało wydajny, można go polepszyć stosując dodatek nieorganicznych związków odżywczych, stanowiących źródło dla alifatycznej biodegradacji (19). WWA z gleby można usuwać także na drodze ekstrakcji za pomocą rozpuszczalników organicznych jak np. metanol (3,7). Może posłużyć się również metodą polegającą na wstrzykiwaniu do gleby i pozostawieniu na jakiś czas roztworu cyklodekstryn - cząsteczek zbudowanych z cyklicznie połączonych czterech do sześciu jednostek glukozy (11). Cyklodekstryny dzięki pierścieniowej budowie mają zdolność wiązania w swym wnętrzu cząsteczek WWA i innych związków toksycznych. Proces wielokrotnego nastrzykiwania i ponownego odzyskiwania cy-

klodekstryn może prowadzić do całkowitego oczyszczenia gleby z WWA.

Inna technologia usuwania tych związków z gleb polega na zastosowaniu odpowiednich mieszanin detergentów o charakterze jonowym i niejonowym (23). Proponowane jest również stosowanie ozonowania łącznie z wykorzystaniem reakcji Fentona (9).

## Ochrona wód

Skażenie wód powierzchniowych przez WWA może pochodzić ze ścieków przemysłowych (koksownicze, hutnicze, gazownicze, rafineryjne), z wymywania gleby i nawierzchni dróg przez deszcz oraz z atmosfery poprzez sedymentację i opad wraz z deszczem i śniegiem (2,12). Związki z tej grupy są prawie nierozpuszczalne w wodzie, stąd zasadniczo występują w postaci zaadsorbowanej na cząsteczkach materii organicznej z której mogą się uwalniać (17). Wysokie zanieczyszczenie wód przez WWA może także wynikać z tego, że znajdujące się w wodzie detergenty, zwiększają rozpuszczalność tych cząsteczek (2,12). WWA ze względu na swoją niską rozpuszczalność przedostają się do osadów dennych, gdzie ulegają powolnej biodegradacji. Z terenów szczególnie zanieczyszczonych przez przemysł, WWA mogą przedostawać się także do wód głębinowych.

By woda była zdatna do picia, musi podlegać odpowiednim procesom oczyszczania. Z wody WWA mogą być usuwane w wyniku stosowania metod służących także do usuwania innych zanieczyszczeń organicznych i nieorganicznych. Do tego celu można używać utlenianie chemiczne za pomocą np. chloru, ditlenku chloru, podchlorynu sodu, nadmanganianu potasu, nadtlenku wodoru lub ozonu. Wadą tych procesów jest powstawanie produktów ubocznych o toksyczności często porównywalnej z toksycznością występujących w wodzie WWA (5,18). Szczególnie niekorzystne właściwości pod tym względem wykazuje podchloryn sodu, w obecności którego powstają toksyczne pochodne chloro-epoksy-chinonowe czy pochodne naftalenu np. 1-chloroacenaftalen i 1-metyl-8-karboksy naftalen (18,25). W czasie ozonowania powstawać mogą produkty utleniania o potencjalnie wysokiej aktywności biologicznej. Stąd zalecane jest stosowanie adsorbpcji na węglu aktywnym. Skuteczniejszą metodą jest ozonowanie, podczas którego WWA w wodzie ulegają utlenianiu w ostateczności do dwutlenku węgla

(18). Jednak również w trakcie ozonowania mogą powstać toksyczne produkty utleniania (18).

Bezpieczniejszą metodą jest stosowanie koagulacji do usuwania z wody cząsteczek o rozdrobieniu koloidalnym ( $d = 10^{-7} - 10^{-5}$  cm). Łącznie z koloidami usuwane są również zasocjowane z nimi zanieczyszczenia w tym WWA (18,26,27). Skuteczną metodą oczyszczania wody z WWA jest infiltracja naturalna, gdy woda oczyszcza się w gruncie oraz infiltracja sztuczna w stawach infiltracyjnych. Stwierdzono, że w procesie infiltracji w wodzie rzeki Warta zawartość WWA zmniejszyła się w granicach 40-70% (18,26,27). Dodatkowe zastosowanie pospiesznej filtracji i chlorowania powoduje spadek zawartości WWA o kolejne procenty (18,26,27). W ostatnich latach zaczęto w Polsce stosować infiltracyjne ujęcia poddenne (18,26,27). Do oczyszczania wody z WWA można także stosować proces filtracji powolnej. Polega on na biologicznej biodegradacji przebiegającej bez dodatku jakichkolwiek reagentów. Stosowany jest np. w Anglii i USA, gdzie 20% wód oczyszczanych jest w ten sposób (18).

Do usuwania WWA z wody zalecane może być stosowanie odwróconej osmozy i nanofiltracji z użyciem odpowiednich membran (20,21). Materiałem stosowanym do produkcji membran ultrafiltracyjnych jest sulfonowany polisulfon. Takie membrany są w stanie usunąć od 40 do 50% WWA (18,26,27). Wodę pozbawioną WWA uzyskuje się w procesie odwróconej osmozy stosując zespół półprzepuszczalnych błon cienkowarstwowych połączonych filtrami i węglem aktywowanym (18,26,27). WWA z wody można usunąć stosując kolumny wypełnione odpowiednim materiałem adsorbującym (1). Dobre rezultaty uzyskuje się wykorzystując proces biodegradacji WWA za pośrednictwem np. grzybów naturalnie występujących w wodach (8). Lin i wsp. (13) przebadali skuteczność stosowania fotokatalitycznego reaktora z filmem zbudowanym z tytanu i światłem UV. Do ekstrakcji WWA z wody może także służyć zastosowanie związków powierzchniowo czynnych zawierających fosforan tytanu i cyrkonu (10). Psillakis i wsp. (14,15) wskazują także na skuteczność stosowania ekstrakcji na fazach stałych lub ultradźwięków. W warunkach laboratoryjnych opracowano także skuteczną metodę oczyszczania wód z rozpuszczonych WWA z zastosowaniem włókien roślinnych (4).

## Wykaz Piśmiennictwa

1. Ake C.L., Wiles M.C., Huebner H.J. i wsp.: Porous organoclay composite for the sorption of polycyclic aromatic

- hydrocarbons and pentachlorophenol from groundwater. *Chemosphere* 2003; 51: 835-44.
2. Alloway B.J., Ayres D.C.: *Chemiczne podstawy zanieczyszczenia środowiska*. Tł Kłosowicz S.T. PWN, Warszawa 1999.
3. Bergknut M., Kittl A., Lundstedt S. i wsp.: Assessment of the availability of polycyclic aromatic hydrocarbons from gasworks soil using different extraction solvents and techniques. *Environ. Toxicol. Chem* 2004;23:1861-6.
4. Boving T.B., Zhang W.: Removal of aqueous-phase polynuclear aromatic hydrocarbons using aspen wood fibers. *Chemosphere* 2004;54:831-9.
5. Burlison G.R., Chambers T.M.: Effect of ozonation on the mutagenicity of carcinogens in aqueous solution. *Environ Mutagen* 1982; 4: 469-76.
6. Coulon F., Pelletier E., St Louis R. i wsp.: Degradation of petroleum hydrocarbons in two sub-antarctic soils: influence of an oleophilic fertilizer. *Environ. Toxicol. Chem* 2004;23:1893-90.
7. Fedotov P.S., Bauer C., Popp P. i wsp.: Dynamic extraction in rotating coiled columns, a new approach to direct recovery of polycyclic aromatic hydrocarbons from soils. *J. Chromatogr A* 2004;1023:305-9.
8. Giraud F., Guiraud P., Kadri M i wsp.: Biodegradation of anthracene and fluoranthene by fungi isolated from an experimental constructed wetland for wastewater treatment. *Water Res* 2001; 35: 4126-36.
9. Goi A., Trapido M.: Degradation of polycyclic aromatic hydrocarbons in soil: the Fenton reagent versus ozonation. *Environ. Technol* 2004;25:155-64.
10. Jimenez M.V., Algarra M., Jimenez J.J. i wsp.: Evaluation of new surfactant expanded zirconium and titanium phosphates for polycyclic aromatic hydrocarbons extraction from waters. *Chemosphere* 2004;57:179-86.
11. Kashiyama N., Boving T.B.: Hindered gas-phase partitioning of trichloroethylene from aqueous cyclodextrin systems: implications for treatment and analysis. *Environ. Sci. Technol* 2004; 38:4439-44.
12. Klimaszewska K.: Właściwości, występowanie, przemiany WWA w środowisku naturalnym. *Żywność, Żywnienie a Zdrowie* 1999; 8: 363-376.
13. Lin H.F., Valsaraj K.T.: A titania thin film annular photocatalytic reactor for the degradation of polycyclic aromatic hydrocarbons in dilute water streams. *J Hazard Mater* 2003; 99: 203-19.
14. Psillakis E., Ntelekos A., Mantzavinos D. i wsp.: Solid-phase microextraction to monitor the sonochemical degradation of polycyclic aromatic hydrocarbons in water. *J Environ Monit* 2003; 5:135-40.
15. Psillakis E., Goula G., Kalogerakis N. i wsp.: Degradation of polycyclic aromatic hydrocarbons in aqueous solutions by ultrasonic irradiation. *J. Hazard. Mater* 2004;108:95-102.
16. Sarma P.M., Bhattacharya D., Krishnan S. i wsp.: Degradation of polycyclic aromatic hydrocarbons by a newly discovered enteric bacterium, *Leclercia adecarboxylata*. *Appl. Environ. Microbiol* 2004;70:3163-6.
17. Sun H., Tateda M., Ike M. i wsp.: Short- and long-term sorption/desorption of polycyclic aromatic hydrocarbons onto artificial solids: effects of particle and pore sizes and organic matters. *Water Res* 2003; 37: 2960-8.
18. Traczewska T.: Biotoksyczność produktów mikrobiologicznych przemian antracenu i fenantrenu w wodzie oraz możliwość ich usuwania. Strona internetowa Biblioteki Głównej i Ośrodka Informacji Naukowo-Technicznej Politechniki Wrocławskiej

- <http://www.bg.pwr.wroc.pl/KSIA/ofic/Traczewska/PDF/ROZ3.pdf>.
19. Xu R., Obbard J.P.: Biodegradation of polycyclic aromatic hydrocarbons in oil-contaminated beach sediments treated with nutrient amendments. *J. Environ. Qual* 2004;33:861-7.
  20. Yamamoto H., Liljestrand HM, Shimizu Y.: Effects of dissolved organic matter surrogates on the partitioning of 17beta-estradiol and p-nonylphenol between synthetic membrane vesicles and water. *Environ Sci Technol* 2004; 38:2351-8.
  21. Yoon Y, Lueptow RM.: Removal of organic contaminants by RO and NF membranes. *J. Memb Sci* 2005; 261:76-86.
  22. Zhang H., Kallimanis A., Koukkou A.I. i wsp.: Isolation and characterization of novel bacteria degrading polycyclic aromatic hydrocarbons from polluted Greek soils. *Appl. Microbiol. Biotechnol* 2004;65:124-31.
  23. Zhou W., Zhu L.: Solubilization of pyrene by anionic-nonionic mixed surfactants. *J. Hazard. Mater* 2004;109:213-20.
  24. Strona internetowa przemyskiej Delegatury Wojewódzkiego Inspektoratu Ochrony Środowiska w Rzeszowie [http://przemysl.wios.rzeszow.pl/monit/gleby\\_2002.html](http://przemysl.wios.rzeszow.pl/monit/gleby_2002.html).
  25. Strona internetowa Politechniki Łódzkiej. IV Kongres Technologii Chemicznej, Łódź 8-12 września 2003 <http://www.p.lodz.pl/chemia1/kongres/sekcja/6/p/14p.doc>.
  26. Strona Internetowa Zakładu Hydrologii i Zasobów Wodnych Katedry Inżynierii Wodnej i Rekultywacji Środowiska Szkoły Głównej Gospodarstwa Wiejskiego. <http://levis.sggw.waw.pl/~ozw1/ZintegrowGospWod/ZintegrowanagospwodREW01/jakoscwod/procesyjedn.htm>
  27. Strona internetowa Ministerstwa Ochrony Środowiska: Słownik Hydrogeologiczny [http:// gate.mos.gov.pl/dg/slownik/ipol.htm](http://gate.mos.gov.pl/dg/slownik/ipol.htm)

*Adres do korespondencji:*  
*Małgorzata Gawlik*  
*Katedra Toksykologii CM UJ*  
*ul. Medyczna 9*  
*30-688 Kraków*  
*tel. 012, 658 82 14*  
*E-mail: mbgawlik@farmacja.cm-uj.krakow.pl*