

Mikroorganizmy prowadzące biodegradację wielopierścieniowych węglowodorów aromatycznych w osadach czynnych i dennych

Micro-organisms conducting the biodegradation of multicycle aromatic carbones in active and bottom sediments

Jakub Paprocki^{*)}

Słowa kluczowe: wielopierścieniowe węglowodory aromatyczne, biodegradacja, mikroorganizmy, osad czynny, osad denny.

Streszczenie

W artykule omówiono metody wykorzystywane w biodegradacji wielopierścieniowych węglowodorów aromatycznych występujących w osadach czynnych i dennych. Przeanalizowano ich skuteczność i wpływ na oczyszczanie środowiska z zanieczyszczeń WWA.

Keywords: polycyclic aromatic hydrocarbons, biodegradation, microorganisms, activated sludge, bottom sediment.

Abstract

The article discusses the methods used in the biodegradation of polycyclic aromatic hydrocarbons found in active and bottom sediments. Their effectiveness and influence on the purification of the environment from PAH pollution were analyzed.

Wstęp

Wielopierścieniowe węglowodory aromatyczne powstają na skutek niepełnego spalania materii organicznej, zarówno w procesach antropogenicznych jak i naturalnych. Zaliczane są do podstawowych zanieczyszczeń środowiska, ze względu na swoje toksyczne, mutagenne czy kancerogenne właściwości. Właściwości chemiczne oraz fizyczne poszczególnych WWA są zmienne i zależą od ich masy cząsteczkowej, np. odporność na lotność, redukcję i utlenianie rośnie wraz ze wzrostem masy cząsteczkowej, jednocześnie gdy maleje rozpuszczalność związków w wodzie.

WWA zaliczane są do grupy związków tzw. trwałych zanieczyszczeń organicznych, które są głównie emitowane do środowiska ze źródeł antropogenicznych, charakteryzujące się wysoką trwałością, toksycznością oraz zdolnością do bioakumulacji. W zależności od ekosystemu, w którym związki te występują (osady denne, gleba, wody gruntowe i powierzchniowe), ulegają powolnym przemianom na skutek różnych procesów biologicznych, chemicznych, fizycznych oraz fotochemicznych.

Biodegradacja wielopierścieniowych węglowodorów aromatycznych jest procesem wieloetapowym, który zachodzi przy obecności wielu mikroorganizmów, wykazujących względem siebie działania synergistyczne. Dzieje się tak, ponieważ mikroorganizmy nie są zdolne do bezpośredniego rozkładu ksenobiotyków jakimi są WWA, żaden pojedynczy gatunek drobnoustrojów nie wykazuje zdolności do wytwarzania enzymów, umożliwiających rozkład wszystkich zanieczyszczeń z tej grupy związków.

Drobnoustroje występujące w osadach są zdolne do transformacji substratów pokarmowych, utleniania materii organicznej, a także do produkcji polisacharydów i innych polimerów, które wspomagają flokulację biomasy mikroorganizmów. Wydosko-

naliły się w przekształceniu szkodliwych związków w procesach metabolicznych, które obejmują proces katabolizmu oraz anabolizmu.

1. Charakterystyka węglowodorów aromatycznych

Wielopierścieniowe węglowodory aromatyczne (WWA) są jednymi z najbardziej toksycznych zanieczyszczeń środowiska, wpływają również toksycznie i kancerogenne na zdrowie człowieka. To związki o dużej masie cząsteczkowej, które składają się z kilku lub kilkunastu skondensowanych pierścieni benzenowych, stanowią liczną grupę związków organicznych (ok. 10 000). Posiadają płaską konfigurację, w której atomu węgla tworząc pierścień są w stanie hybrydyzacji sp², orbitale p wzajemnie się nakładają, dzięki czemu tworzy się zdelokalizowany orbital π. Taki układ jest bardzo trwały, a przeprowadzane reakcje chemiczne, czy też przemiany biochemiczne dążące do rozerwania pierścienia aromatycznego są jedynie możliwe w odpowiednich warunkach. Powstają w wyniku metabolizmu niektórych organizmów żywych oraz niecałkowitego spalania materiałów organicznych. Na ogół są słabo rozpuszczalne w wodzie, jednak w połączeniu z nią tworzą emulsje. Pod względem chemicznym są to związki trwałe, a pod wpływem mikroorganizmów nie ulegają łatwo rozkładowi. Wielopierścieniowe węglowodory aromatyczne występują w powietrzu w formie postaci stałej, można je znaleźć na powierzchni cząstek mgły, dymu czy też pyłów. WWA występuje i kumuluje się najwięcej w glebie (ok. 89,3%), wodzie i osadzie dennym (ok. 10,2%) oraz w powietrzu (ok. 5%). W postaci, w której występują nie są one szkodliwe, jednak ich aktywacja metaboliczna w organizmie czyni je toksycznymi dla zdrowia, w wyniku tej aktywacji powstają reaktywne produkty, które łączą się z makrocząsteczkami komórkowymi.

^{*)} Jakub Paprocki – inż., Państwowa Uczelnia Zawodowa Im. Ignacego Mościckiego w Ciechanowie, 06-400 Ciechanów, Ul. Narutowicza 9, e-mail: kuba310598@gmail.com

Pochodzenie WWA

Naturalne

- działalność wulkaniczna
- pożary lasów
- pożary torfowisk

Andropogeniczne

- elektrociepłownie
- elektrownie
- koksownie
 - rafinerie ropy naftowej
 - komunikacja
 - przemysł
 - spalanie odpadów miejskich
 - wypalanie ściernisk
 - nawożenie pól uprawnych osadami ściekowymi

Rys. 1. Pochodzenie wielopierścieniowych węglowodorów aromatycznych
Fig.1 The origin of polycyclic aromatic hydrocarbons

WWA powstają w procesie niepełnego spalania się węgla, gdzie przy niewystarczającej ilości tlenu mogą formować i zamykać się łańcuchy węglowe, tworząc wielopierścieniowe układy aromatyczne. Poliareny charakteryzują się tworzeniem przez atomy wodoru i węgla dwóch lub więcej pierścieni aromatycznych sprzężonych bez podstawnika bądź heteroatomu. Węglowodory, które zbudowane są z atomów węgla i wodoru wraz z ich pochodnymi z grupami aminowymi i nitrowymi oraz podstawnikami alkilowymi, tworzą grupę związków homocyklicznych. W przypadku tworzenia grup związków heterocyklicznych, są one tworzone przez węglowodory skondensowane, które w swojej budowie zawierają atomy azotu, siarki i tlenu oraz podstawniki. Wielopierścieniowe węglowodory aromatyczne można podzielić na:

- związki lekkie (zawierające w swojej budowie od dwóch do czterech skondensowanych pierścieni aromatycznych),
- związki ciężkie (zawierające w swojej budowie od pięciu skondensowanych pierścieni aromatycznych) [21].

W przypadku emisji do środowiska źródeł antropogenicznych wiele WWA charakteryzuje się właściwościami mutagennymi i kancerogennymi, które przewyższają emisję naturalną. W środowisku przyrodniczym występują w niewielkich stężeniach głównie jako naturalne składniki osadów wodnych, gleb czy też skał osadowych. Wielopierścieniowe węglowodory aromatyczne są akumulowane najbardziej w glebie, gdzie pobierane są przez rośliny, następnie przemieszczane do wód powierzchniowych oraz podziemnych. Na końcu, za pośrednictwem roślin trafiają do organizmów zwierzęcych i ludzkich. WWA w glebie charakteryzują się dużą trwałością oraz niewielką mobilnością, gdzie długotrwałe zanieczyszczenie gleby tymi związkami prowadzi to ich utrwalenia w strukturze gleby, co w konsekwencji prowadzi do trudniejszego ich usunięcia.[7], [10], [2], [14] oraz [9]. Istotnym źródłem zanieczyszczenia środowiska wielopierścieniowymi węglowodorami aromatycznymi jest również tzw. niska emisja, która jest związana ze źle wyregulowanymi piecami węglowymi starego typu, uruchamianymi w okresie zimowym. Drewno spalane przy mocno ograniczonym dostępie powietrza, jest również źródłem

emisji WWA do środowiska. Innym źródłem wielopierścieniowych węglowodorów aromatycznych występujących w środowisku jest palenie tytoniu. Jak wiadomo, palenie czynne oraz bierne są istotnym czynnikiem zachorowalności na nowotwory. Surowce przemysłowe takie jak oleje mineralne i pak węglowy oraz produkty ich obróbki, czyli sadze, oleje krezotowe czy smoła pogazowa zawierają grupy związków WWA np. poliareny. Skład WWA oraz ilość ich mieszanin, które są emitowane do środowiska zależy od metody spalania oraz od rodzaju spalanej substancji, oraz od zastosowania filtrów czy też innych urządzeń, które chronią przed emisją. Emisja wielopierścieniowych węglowodorów aromatycznych, pochodząca z naturalnych źródeł jest niewielka, w stosunku do ich ilości będących skutkiem działalności człowieka. WWA, które powstają w wyniku procesu biosyntezy przez mikroorganizmy oraz syntezy przez glony morskie nie mają większego znaczenia dla środowiska [9], [21].

WWA klasyfikowane są jako trwałe zanieczyszczenia organiczne (TZO). TZO powstają głównie w procesach niepełnego spalania różnego rodzaju paliw organicznych, zarówno w procesach produkcyjnych jak i energetyce. Często związki te znajduje się z dala od antropogenicznych źródeł ich emisji. Są to naturalne procesy, podczas których powstają pewne ilości WWA, zalicza się tu m. in. :

- wybuchy wulkanów,
- pożary lasów,
- przemiany związków organicznych przy udziale drobnoustrojów,
- procesy geochemiczne.

Naturalne źródła WWA w środowisku stanowią jedynie śladową ilość całej ich zawartości. Posiadają one właściwości fizyko-chemiczne, które są toksyczne dla ludzi, zwierząt oraz roślin, mogą być przenoszone na dużą odległość, kumulują się w tkance tłuszczowej zwierząt, w mięsie oraz tłuszczu ryb czy też mięczaków oraz w roślinach, uwolnione do środowiska pozostają w nim przez długi czas. Wielopierścieniowe węglowodory aromatyczne silnie łączą się z organiczną frakcją gleby, lecz nie przenikają do głębszych warstw, natomiast pobieranie ich przez roślinny system korzeniowy jest ograniczony. Obecne są również w wodach podziemnych, gdzie przenikają przez słabo zwarte filtracyjne warstwy gruntu, w ten sposób zanieczyszczone zostają źródła wody pitnej. O ich transporcie i kumulacji decyduje:

- masa cząsteczkowa,
- słaba rozpuszczalność w wodzie,
- duża rozpuszczalność w tłuszczach,
- adsorpcja na powierzchni pyłów,
- lotność.

Toksyczność WWA wynika z faktu, iż występują one zawsze w mieszaninach, a działanie jednych węglowodorów jest wielokrotnie przez obecność innych. Wielopierścieniowe węglowodory aromatyczne mogą ulegać przemianom biologicznym oraz fizyko-chemicznym, są odporne na biodegradację, co wynika z ich dużego powinowactwa do zawiesin i właściwości fizyko-chemicznych. Odporność na biodegradację jest proporcjonalna do wartości logarytmu współczynnika podziału oktanol/woda ($\log K_{ow}$) oraz wartości masy molowej, natomiast odwrotnie proporcjonalna do rozpuszczalności WWA w wodzie. Rozpuszczalność w wodzie oraz wartość $\log K_{ow}$ przedstawiono w tab. 1, w której uwzględniono również oddziaływanie wybranych wielopierścieniowych węglowodorów aromatycznych na organizm człowieka [18], [6], [21] oraz [9].

Odporność na biodegradację oraz lipofilność WWA zwiększa się wraz ze wzrostem pierścieni aromatycznych. WWA 2- i 3-pierścieniowe, czyli o mniejszej masie cząsteczkowej charakteryzują się większą lotnością oraz są lepiej rozpuszczalne w wodzie niż węglowodory aromatyczne o większej masie cząsteczkowej [18].

Wielopierścieniowe węglowodory aromatyczne, jako barwniki chinoidowe, znajdują szerokie zastosowanie zarówno w przemyśle jak i w handlu, są również przedmiotem licznych badań medycznych

Tabela 1. Wybrane właściwości 16 WWA zalecanych do oznaczenia przez Agencję Ochrony Środowiska (EPA – Environmental Protection Agency).

Table 1. Selected properties of 16 PAHs recommended for determination by the Environmental Protection Agency

WWA	Skrót	Liczba pierścieni	Rozpuszczalność w wodzie (25°C) [mg/dm ³]	logKow	Kancerogenność dla człowieka
Naftalen	Naph	2	31,7	3,30	+
Acenaftylen	Acyl	3	3,93	3,93	-
Acenaften	Ace	3	3,9	3,92	-
Fluoren	Flu	3	2,0	4,18	-
Fenantren	Phen	3	1,3	4,46	-
Antracen	Antr	3	0,007	4,45	-
Fluoroanten	Flu	4	0,3	5,16	-
Piren	P	4	0,14	4,88	-
Benzo(a)antracen	BaA	4	0,012	5,61	+/-
Chryzen	Ch	4	0,002	5,61	+/-
Benzo(b)fluoroanten	BbF	5	0,0012	5,78	+/-
Benzo(k)fluoroanten	BkF	5	0,00015	6,84	+/-
Benzo(a)piren	BaP	5	0,003	6,13	++
Dibenzo(a,h)antracen	DahA	5	0,0005	6,50	+/-
Benzo(g,h,i)perylene	IP	6	0,00026	7,23	-
Indeno(1,2,3-c,d)piren	BghiP	6	0,062	6,70	+/-

„++” kancerogeny, „+” potencjalnie kancerogeny, „+/-” prawdopodobnie kancerogeny, „-” nie stwierdzono działania kancerogennego

oraz biologicznych, ponieważ benzo(a)piren i inne poliareny mają właściwości kancerogenne. W środowisku WWA występuje jako mieszanina związków, która w swojej cząsteczce zawiera dwa lub więcej pierścieni aromatycznych, które są uporządkowane w różny sposób, ale każde dwa pierścienie połączone ze sobą mają wspólne dwa atomy węgla. W grupie wielopierścieniowych węglowodorów aromatycznych występuje wiele związków, które różnią się:

- liczbą pierścieni aromatycznych,
- pozycją pierścieni aromatycznych, w których połączone są one między sobą,
- liczbą podstawników,
- miejscem położenia podstawników,
- właściwościami chemicznymi podstawników.

WWA mimo, iż są związkami trwałymi, to ulegają przebudowie, np. pod wpływem różnych czynników termicznych. W czystej postaci występują jako substancje krystaliczne, charakteryzujące się bezbarwnością lub zielonkawą, bladożółtą i białą barwą. Są również związkami bardzo zróżnicowanymi pod względem rozpuszczalności (są niepolarne i lipofilne), np. posiadają zróżnicowaną rozpuszczalność w acetonie, benzenie czy kwasie octowym, a słabą w etanolu. Niektóre rozpuszczają się w rozpuszczalnikach organicznych, takich jak ksylen czy toluen, a większość WWA jest słabo lub praktycznie wcale nierozpuszczalna w wodzie. Zjawisko solubilizacji (obecność detergentów w roztworze) oraz zjawisko hydrotropii (obecność substancji organicznych w roztworze) może zwiększyć rozpuszczalność WWA w wodzie. Niektóre z nich mają niską prężną parę oraz wysoką temperaturę topnienia.

2. Ogólna charakterystyka osadów czynnych

Osad czynny to kłaczkowata zawiesina, która składa się głównie z bakterii heterotroficznych, występuje tu ponad 300 różnych szczepów tych bakterii. Podstawowymi rodzajami bakterii, które występują w kłaczkach osadu czynnego są:

- *Flavobacterium*,
- *Zooglea*,
- *Bacillus*,
- *Alcaligenes*,

- *Acinetobacter*,
- *Brevibacterium*,
- *Comomonas*,
- *Corynebacterium*,
- *Achromobacter*.

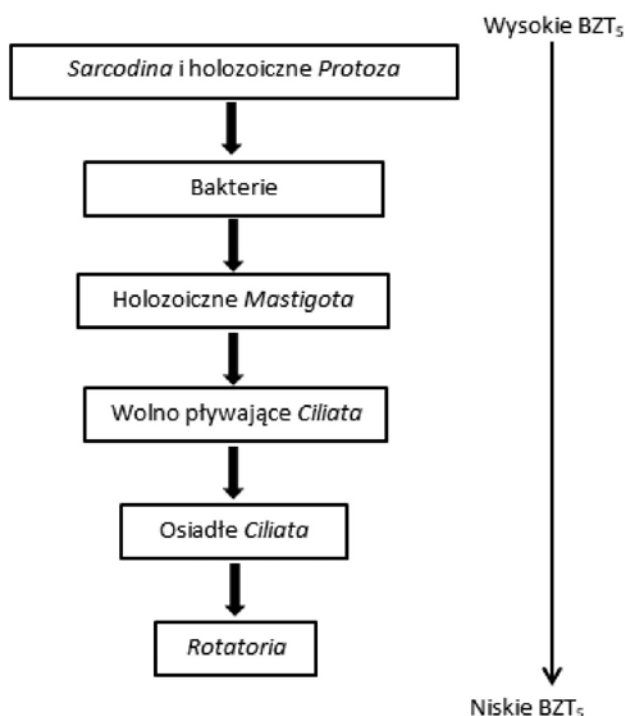
Kłaczki osadu czynnego są również siedliskiem bakterii autotroficznych, np. bakterie nityfikacyjne, bakterie fototroficzne (*Rhodospirillaceae* – purpurowe bakterie nie siarkowe), których liczebność w 1cm³ wynosi do 105 komórek. W osadzie czynnym spotyka się również bakterie nitkowate (*Beggiatoa sp.*, *Sphaerotilus natans*), nicienie oraz (wyjątkowo) skąposzczety. Masowy rozwój bakterii nitkowatych powoduje pęcznienie osadu czynnego, co z kolei utrudnia jego sedymentację. Osady czynne, jako układy ekologiczne, charakteryzują się zależnościami troficznymi, które są typowe dla łańcucha detrytusowego. Występujące tu drobnoustroje zdolne są do transformacji substratów pokarmowych, utleniania materii organicznej, a także do produkcji polisacharydów i innych polimerów, które wspomagają flokulację biomasy mikroorganizmów. W kłaczkach osadów można również spotkać grzyby, choć nie stanowią one częstego składnika biocenozy osady czynnego. Grzyby rosną obficie w specyficznych warunkach, np. niedobór azotu w ściekach, toksyczność ścieków czy niskie pH. Głównymi rodzajami grzybów, które występują w osadach czynnych są:

- *Penicillium*,
- *Cladosporium*,
- *Geotrichum*,
- *Alternaria*,
- *Cephalosporium*.

Pęcznienie osadu może być spowodowane obfitym wzrostem *Geotrichum candidum*, szczególnie w przypadku ścieków o niskim pH [15].

Hodowla osadu czynnego charakteryzuje się zjawiskiem sukcesji zespołu organizmów (rys. 2), które inaczej określa się jako dojrzewanie układu. W pierwszej kolejności występują bakterie wolno pływające, którym towarzyszą korzenionózki (*Rhizopoda*) oraz niektóre gatunki wiciowców (*Mastigota*). Napowietrzanie ścieków sprzyja wytwarzaniu się kłaczek osadu czynnego, wzrostowi liczebności skupisk zoogalealnych, czy też szybszemu namnażaniu się bakterii.

Grupy pierwotniaków występujące w początkowym okresie zanikają, a pojawiają się orzęski wolno pływające i osiadłe (*Ciliata*), które żywią się głównie bakteriami. Duża ilość swobodnie pływających orzęsków i wiciowców uważana jest za przejaw słabej wydajności układu oczyszczania. Praca osadu czynnego jest stabilniejsza wraz ze wzrostem stopnia sprawności usuwania zanieczyszczeń organicznych, występują tu liczne orzęski osiadłe, np. *Opercularia sp.*, *Epistylis sp.*, *Vorticella sp.*, *Carchesium sp.* oraz orzęski pełzające po powierzchni kłaczek, np. *Oxtricha sp.*, *Euplotes sp.*, *Aspidisca sp.*. W osadzie czynnym, za organizmy wskaźnikowe jego pracy oraz kondycji poza pierwotniakami uważa się także wrotki. Zjadają one drobne cząstki osadu czynnego oraz bakterie, a wydalany przez nie śluz pomaga w zlepianiu się zanieczyszczeń w kłaczki, co z kolei wspomaga w klarowaniu oczyszczonych ścieków. Obecna duża ilość wrotków w osadzie czynnym wskazuje na jego dobrą pracę. Wrotki najbardziej pojawiają się, gdy obniżka BZT₅ wynosi ponad 93% [15].



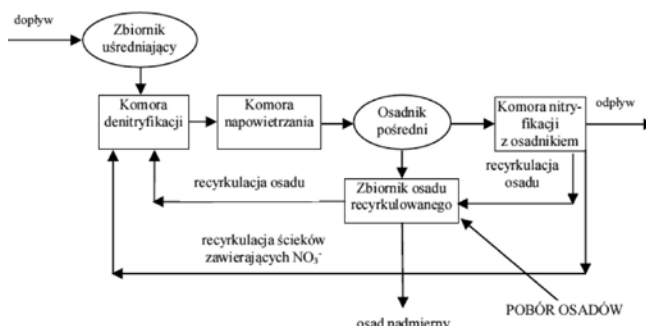
Rys. 2. Ekologiczna sukcesja mikroorganizmów w osadzie czynnym [15].
Fig.2. Ecological succession of microorganisms in activated sludge

Głównym źródłem występowania WWA w osadach są ścieki przemysłowe, zwłaszcza przeróbki paliw, np. ścieki rafineryjne, koksownicze (rys. 3), hutnicze, w mniejszym stopniu WWA występuje w osadach pochodzących ze ścieków komunalnych. Na obecność wielopierścieniowych węglowodorów aromatycznych w osadach ściekowych mają wpływ również wody opadowe, które dopływają do oczyszczalni kanalizacją ogólnospławną. Ze względu na swoje właściwości fizyko-chemiczne WWA są adsorbowane na powierzchni cząstek stałych i gromadzone są w osadach ściekowych [12].

W prawie polskim nie ma przepisów regulujących zawartość maksymalną wielopierścieniowych węglowodorów aromatycznych w osadach ściekowych, które są przeznaczone do zastosowania przyrodniczego. Proponuje się Dyrektywę 1986/278/EEC, która określa dopuszcza zawartość sumaryczną 11 WWA, na poziomie 6 mg/kg suchej masy osadu, są to [12]:

- acenaften,
- fluoren,
- fenantren,
- fluoranten,
- piren,

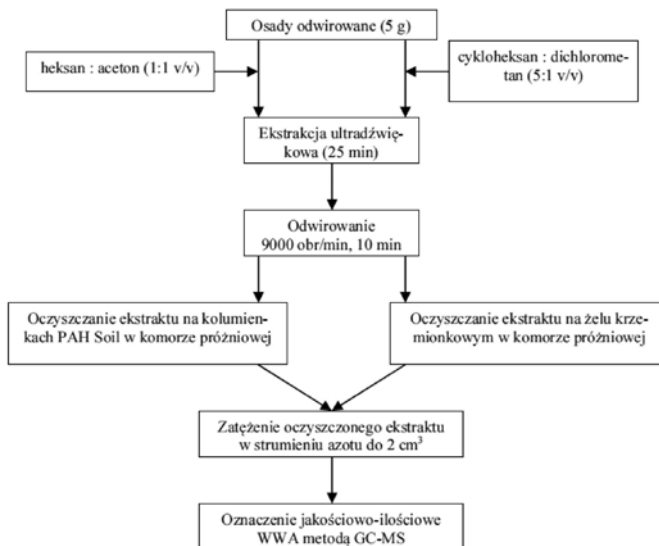
- benzo(a)piren,
- benzo(j)fluoranten,
- benzo(b)fluoranten,
- benzo(k)fluoranten,
- benzo(g,h,i)piren,
- indeno(1,2,3-c,d)piren,



Rys. 3. Przykładowy schemat koksowniczej oczyszczalni ścieków [12].
Fig.3. An exemplary diagram of a coke wastewater treatment plant

Zbiór Polskich Norm nie zawiera jednoznacznej procedury analitycznej do oznaczania wielopierścieniowych węglowodorów aromatycznych w osadach ściekowych, co utrudnia porównanie i odniesienie się do wyników różnych badań. Przykładem do oznaczenia zawartości WWA (rys.4) w ściekach może być metoda wysokosprawnej chromatografii cieczowej – HPLC – z detekcją fluorescencyjną, którą wykorzystuje się również do oznaczania i analizy 15 związków WWA w wodzie. Oznaczanie chromatograficzne wielopierścieniowych węglowodorów aromatycznych w matrycach środowiskowych wymaga odpowiedniego przygotowania próbek oraz zastosowania wielu etapów analitycznych, spośród których wymienia się:

- sposób prowadzenia ekstrakcji,
- dobór właściwego ekstrahenta,
- zateżnienie ekstraktów,
- oczyszczanie ekstraktów,
- jakościowo-ilościowa analiza chromatograficzna.



Rys. 4. Przykładowy schemat przygotowania osadów do oznaczania WWA [12].
Fig.4. An exemplary scheme of sludge preparation for PAH determination

Głównym problemem jest dobór rozpuszczalników, które są odpowiednie do ekstrakcji WWA z matrycy. Odpowiedni rozpuszczalnik zależy od polarności, gdyż WWA są związkami niepolarnymi, więc dość łatwo migrują ze środowiska polarnego do środowiska niepolarnego.

nego. Z reguły rozpuszczalniki niepolarne są nierozpuszczalne i trudno przenikają do porów cząstek osadów, co jest trudnością w ekstrakcji wielopierścieniowych węglowodorów aromatycznych znajdujące się w wodzie, która wypełnia pory cząstek stałych. Rozpuszczalniki polarne, które mieszają się z wodą mają również możliwość do penetracji do wnętrza porów [12].

2.1. Trudności sedymentacyjne osadu czynnego

Przyczynami trudności sedymentacyjnych osadu czynnego może być cały szereg niekorzystnych zjawisk, takich jak:

- pęcznienie nitkowate,
- pęcznienie beznitkowe,
- wzrost dyspersyjny,
- spienienie,
- wypływający osad,
- kłaczkowy pinpoint.

Pęcznienie nitkowate osadu czynnego, wynikiem tego rodzaju pęcznienia jest nadmierny rozwój bakterii nitkowatych. Bakterie te są składnikiem biocenozy osadu czynnego i wchodzi w skład kłaczek. W specyficznych dla siebie warunkach mogą całkowicie zdominować bakterie tworzące kłaczkę [15].

Pęcznienie beznitkowe określane również jako tzw. pęcznienie zoogloalne. Jest ono wynikiem nadmiernej produkcji przez bakterie osadu czynnego egzopolisacharydów. Rezultatem tej produkcji jest obniżenie zdolności kłaczek do sedymentacji oraz obniżenie ich zawartości. Pęcznienie beznitkowe występuje rzadko i można korygować go przez chlorowanie [15].

Wzrost dyspersyjny charakteryzuje bardzo wysoka liczebność bakterii wolno pływających oraz znaczna mętność odpływających ścieków. Jest to rezultat wysokiego zapotrzebowania na tlen, które jest limitowane stopniem natlenienia. Zatrucie osadu czynnego może być również przyczyną takiego stanu osadu [15].

Tworzenie się piany jest rezultatem proliferacji *Microthrix* i *Nocardia* w komorach napowietrzania osadu czynnego. Przyczyną spieniania może być słabo rozkładalny detergent, nierozkładalne źródło węgla, wzrost *Acinomyces*, czy też gwałtowna denitryfikacja. Doprowadza to do zmian parametrów fizyko-chemicznych oraz do daleko posuniętych zmian w biocenozie osadu czynnego. Pojawianie się piany ma niezwykle zróżnicowaną etiologię, w zależności od przyczyn pojawienia się niej, stosuje się odpowiednie metody zaradcze, których rezultat jest uzależniony od prawidłowej diagnozy.

Wypływający osad, to rezultat nadmiernej denitryfikacji, spowodowanej anoksydacyjnymi warunkami panującymi w osadniku. Cząstki osadu poprzez wynoszenie pęcherzyków azotu, tworzą na jego powierzchni „dywan”. Prowadzi to do wzrostu BZT5 oraz do zmętnienia odpływających ścieków. Jedynym rozwiązaniem jest zwiększenie czasu retencji, przykładem może być wzrost stopnia recykulacji osadu czynnego.

W wyniku rozrywania na bardzo drobne fragmenty struktur osadu czynnego powstają kłaczkowy pinpoint. Uważa się, że w odpowiedniej ilości bakterie nitkowate konstruują podstawę kłaczek osadu czynnego. Jednak w przypadku bardzo niskiej ich liczebności w kłaczkach, może to spowodować utratę stabilnej struktury, czego rezultatem jest słabe osiadanie osadu i rozdrobnienie, a tym samym odpowiednia mętność odprowadzających ścieków [15].

2.2. Relacja pomiędzy bakteriami nitkowatymi a bakteriami tworzącymi kłaczkę

Podstawą do oceny relacji pomiędzy bakteriami tworzącymi kłaczkę, a bakteriami nitkowatymi są 3 rodzaje kłaczek obserwowanych w osadzie czynnym:

- kłaczkowy pinpoint; bakterie nitkowate dominują, czego rezultatem jest pęcznienie nitkowate osadu, zidentyfikowano ponad 25 gatunków tych bakterii. Osad czynny słabo sedymentujący jest obserwowany, gdy długość wyizolowanych nitkowatych wynosi więcej niż 107 m/mg zawieszoności osadu czynnego. Różnice fizjologiczne pomiędzy

bakteriami nitkowatymi, a bakteriami kłaczkowymi, które są istotne, pozwalają tym pierwszym na przeżycie w warunkach prawie głodowych i przy bardzo niskiej zawartości tlenu. Podstawowe różnice pomiędzy tymi bakteriami przedstawiono w tab. 2.

- kłaczkowy pinpoint; w tym przypadku bakterie nitkowate występują w bardzo małych ilościach lub są nieobecne, rezultatem tego są tak małe kłaczkę, że praktycznie wcale nie sedymentują. Efektem wtórnym jest mętność ścieków przy niskim indeksie osadu.
- kłaczkę normalne; pomiędzy bakteriami tworzącymi kłaczkę a bakteriami nitkowatymi w kłaczkach występuje równowaga, utrzymywana jest prawidłowa struktura, dzięki dobrej sedymentacji osadu i prawidłowemu napowietrzaniu w osadnikach.

Tabela 2. Różnice fizjologiczne pomiędzy bakteriami nitkowatymi i bakteriami tworzącymi kłaczkę [15].

Table 2. Physiological differences between filamentous bacteria and flock-forming bacteria

Charakterystyka	Bakterie nitkowate	Bakterie tworzące kłaczkę
Zdolność do maksymalnego specyficznego wzrostu	niska	wysoka
Zdolność do maksymalnego wiązania substratu	niska	wysoka
Odporność na głód	wysoka	niska
Endogenna zdolność do zamierania	niska	wysoka
Obniżenie zdolności do specyficznego wzrostu w obecności niskich stężeń substratu	umiarkowane	wrażliwe
Zdolność do sorpcji związków organicznych przy ich nadmiernym dostępie	niska	wysoka
Zanik zdolności do specyficznego wzrostu w wyniku niskiej zawartości rozpuszczonego tlenu	umiarkowane	wrażliwe
Wykazanie znacznej zdolności do wiązania fosforu	brak	tak
Zdolność do wykorzystywania azotanów jako akceptora elektronów	brak	tak

3. Ogólna charakterystyka osadów dennych

Osady denne są ważnym elementem ekosystemów wodnych. Stanowią nisze ekologiczne wspierające organizmy bentosowe, czyli zwierzęta i rośliny żyjące na dnie zbiorników wodnych, oraz są źródłem składników odżywczych dla organizmów wodnych, takich jak małe bezkręgowce i pierwotniaki. Struktura osadów dennych i ich rozległa powierzchnia pozwalają na traktowanie ich jako naturalnego sorbentu filtrującego różnorodne składniki, takie jak [20]:

- metale ciężkie,
- lotne związki organohalogenowe,
- wielopierścieniowe węglowodory aromatyczne (WWA),
- polichlorowane bifenyle (PCB),
- fenole,
- pestycydy

Zbiorniki wodne wód stojących, które występują w formie osadów dennych gromadzą część materiału, który spływa z terenu różnego rodzaju zlewni. Skład chemiczny osadów takiego zbiornika wodnego zależy od rodzaju występujących zlewni oraz od gospodarki prowadzonej przez człowieka. Jednym z głównych wyznaczników nasilenia antropopresji są metale ciężkie, które dostają się do wód powierzchniowych poprzez zmywanie z łąk i pól, jako domieszki środków ochrony roślin i nawozów, odprowadzanie wraz ze ściekami komunalnymi i przemysłowymi, pyłowych emisji trafiających do atmosfery, czy też transportu. Metale ciężkie gromadzą się w osadach dennych w wyniku sedymentacji materii mineralnej i organicznej oraz procesów sorpcji, gdzie trafiają do wody wodami rzeczными. Ważną cechą wyróżniającą metale ciężkie od innych substancji toksycznych i niepożądanych jest to, iż nie ulegają

biodegradacji, a jedynie biotransformacji. Metale wraz z innymi substancjami są unieruchamiane w osadach dennych nawet przez dziesiątki lub setki lat. Zjawisko zamulania zbiorników wodnych ma zarówno aspekt geochemiczny oraz techniczny (funkcjonalny), ten drugi często jest analizowany w ujęciu ilościowym oraz jakościowym. W ujęciu ilościowym możliwe jest scharakteryzowanie dynamiki sedimentacji zbiornika oraz prognozowanie tempa jego zmniejszania się w trakcie jego eksploatacji. Określa się to w wyniku zmian miąższości osadów odłożonych w zbiorniku w określonych odstępach czasu. W ujęciu jakościowym charakterystyka obejmuje oznaczenie własności chemicznych i fizycznych namulów oraz ocenę ich zmienności w miarze oddalania się od punktu zasilania zbiornika. Obecność metali ciężkich w osadach dennych zbiornika pozwala określić prędkość, drogę dystrybucji i zidentyfikować źródło pierwiastków w akwenu oraz jest podstawą do ustalenia możliwości wtórnego zanieczyszczenia zbiornika [5].

Nagromadzony w osadach osad denny może stać się wtórnym źródłem zanieczyszczeń i utrzymywać zanieczyszczającą wodę przez wiele lat, pomimo odcięcia źródeł pierwotnych. Osady denne, ze względu na swój złożony charakter, są trudne do bezpośredniej analizy pod kątem zanieczyszczeń śladowych przy użyciu m.in. techniki chromatograficznej. Ze względu na bardzo skomplikowaną budowę fizyko-chemiczną, przetwarzanie takich próbek musi odbywać się w kilku następujących po sobie etapach, aby w szerokim zakresie usunąć wszelkie substancje przeszkadzające. Związki do usunięcia obejmują: [20]

- pierwiastki siarki (S8),
- związki wielkocząsteczkowe (np. tłuszcze, woski) o masach cząsteczkowych w zakresie od 600 do 1500 g mol⁻¹. Zwykle zawierają grupy polarne, które mogą tworzyć wiązania wodorowe i charakteryzują się wysokimi masami cząsteczkowymi i niską lotnością;
- związki, których cząsteczki są podobne pod względem wielkości do analityków.

Mikroorganizmy obecne w osadach dennych, takie jak bakterie, grzyby czy glony mając ciągłą styczność z zanieczyszczeniami, wydoskonalily się w przekształcaniu szkodliwych związków w procesach metabolicznych, które obejmują proces katabolizmu (WWA są głównym źródłem węgla) oraz anabolizmu (WWA są substratami do syntezy komórek). Biodegradacja w osadach zanieczyszczonych związkami WWA, np. osady portowe zachodzi w sposób prostszy i szybszy, ponieważ istnieją tam duże populacje glonów i bakterii rozkładających wielopierścieniowe węglowodory aromatyczne, które są przystosowane do takich warunków[4].

Reakcja utleniania w większości szlaków metabolicznych prowadzonych w warunkach tlenowych jest przeprowadzana przez mono – oraz dioksygenazy, które wytwarzają produkty pośrednie z zanieczyszczeń aromatycznych, aż do rozszczepienia się pierścienia aromatycznego. Zazwyczaj organizmy jednokomórkowe i bez wyodrębnionego jądra komórkowego (organizmy prokariotyczne) utleniają wielopierścieniowe węglowodory aromatyczne przy udziale dioksygenaz, włączając do substratu dwa atomy tlenu prowadzą to powstania cis-hydrodioli, które przekształcane są do związków dihydroksylowych (Galer-Tatarowicz K. i inni).

4. Proces biodegradacji

Biodegradacja, czyli naturalny proces rozkładu szkodliwych związków przy udziale organizmów żywych, może zastąpić np. spalanie czyli inne metody służące do detoksykacji szkodliwych odpadów. Mikroorganizmy obecne w ekosystemie wyspecjalizowały się w transformacji szkodliwych związków dostarczanych z zanieczyszczeń, wykorzystując je jako główne źródło dostarczanego węgla, który jest niezbędny do procesów metabolicznych drobnoustrojów. Wielopierścieniowe węglowodory aromatyczne są biodegradowane przez mikroorganizmy występujące w osadach, wodzie i glebie. Mogą być degradowane np. przez:

- zielenice (zielone algi) i bakterie do związków trans-dihydrodioli,
- mikroorganizmy do fenoli i cis-dihydrodioli,
- cyjanobakterie i grzyby do chinonów.

Metabolizm mikrobiologiczny może być wynikiem częściowej, bądź całkowitej degradacji węglowodórów. Proces degradacji zależy od różnych czynników środowiskowych, takich jak:

- temperatura,
 - pH,
 - potencjał redoks,
 - ilość rozpuszczonego tlenu oraz jego dostępność,
 - łatwości przyswajalnego źródła węgla,
 - obecności mikroorganizmów, które są zdolne do rozkładu WWA,
 - aktywność oraz skład flory bakteryjnej,
 - „wiek” i właściwości zanieczyszczenia,
 - obecność innych związków,
 - zawartość składników odżywczych,
 - właściwości fizykochemiczne medium, w którym zachodzi proces,
 - występowanie akceptorów elektronów,
 - stymulatory i inhibitory przemian metabolicznych mikroorganizmów.
- oraz od czynników cząsteczkowych:
- liczba pierścieni,
 - pozycja w jakiej połączone są pierścienie,
 - typ związku.

Wielopierścieniowe węglowodory aromatyczne, które mają wyższą masę cząsteczkową częściowo degradują do różnych metabolitów utlenionych takich jak np. kwasy organiczne lub związki fenolowe, podczas gdy związki o niższej masie cząsteczkowej mają skłonność do całkowitego utleniania do H₂O i CO₂.

Proces biodegradacji wielopierścieniowych węglowodórów aromatycznych jest korzystny patrząc na stan naszego środowiska. Zachodzi on w sposób szybszy i prostszy w osadach, które są zanieczyszczone WWA, np. osady portowe, czyli tam, gdzie żyją już bardzo duże populacje mikroorganizmów, które rozkładają wielopierścieniowe węglowodory aromatyczne i są przystosowane do takich warunków. Ogólna zasada rozkładu wielopierścieniowych węglowodórów aromatycznych polega na tym, że im w cząsteczce węglowodoru jest mniej pierścieni benzenowych tym rozkład zachodzi szybciej. Węglowodory występujące w osadach dennych, takie jak np. piren czy benzo(a)piren mające większą masę cząsteczkową są odporniejsze na działanie mikroorganizmów niż np. antracen czyli niskocząsteczkowe policykliczne węglowodory aromatyczne. W tabeli poniżej przedstawiono przykłady organizmów odpowiedzialnych za biodegradację WWA.

Tabela 3. Organizmy biodegradujące wielopierścieniowe węglowodory aromatyczne [7].

Table 3. Organisms biodegradable polycyclic aromatic hydrocarbons

Związek	Bakterie	Grzyby
piren	Rhodococcus sp. Mycobacterium sp.	Cunninghamella elegans
benzo(a)piren	Beijerinckia sp. Mycobacterium sp.	Phanerochaete chrysosporium Cunninghamella elegans
fluoranten	Pseudomonas sp. Pseudomonas paucimobilis Pseudomonas putida Mycobacterium sp. Alcaligenes denitrificans	Cunninghamella elegans
antracen	Pseudomonas sp. Cunninghamella elegans	Rhizoctonia solani

Biodegradacja wielopierścieniowych węglowodórów aromatycznych jest procesem wieloetapowym i przebiega na drodze przemian komatabolicznych oraz metabolicznych i polega na rozkładzie kompleksowych związków organicznych pod wpływem enzymów, które produkowane są przez mikroorganizmy. Mikroorganizmy, które występują w sposób naturalny w środowisku są niezdolne do rozkładu wielopierścieniowych węglowodórów aromatycznych zaraz po jego skażeniu, dlatego też konieczne jest przystosowanie mikroflory do rozłożenia węglowodórów. Polega to na wykształceniu zdolności przez mikroorganizmy do produkowania

wania odpowiednich enzymów bądź też indukowania zmian genetycznych umożliwiające ich produkcję. Rozkład WWA prowadzą zarówno szczepki czystej linii oraz populacje mieszane, cyjanobakterie, promieniowce, grzyby, glony dla których produkty pośrednie są substratami dla innych, natomiast największą zdolność biotransformacji wielopierścieniowych węglowodorów aromatycznych posiadają bakterie. Bakterie gramujemne, które występują powszechnie w ściekach i osadach czynnych pełnią główną rolę w utlenianiu WWA, są to np. szczepki *Agrobacterium*, *Alcaligenes*, *Pseudomonas*. W bakterie tlenowe, takie jak *Nocardioideis*, *Rhodococcus* czy *Mycobacterium* są zdolne do mineralizacji WWA. Proces biodegradacji może zachodzić w warunkach tlenowych oraz beztlenowych, może być też pobudzany, bądź hamowany przez występowanie innych substancji chemicznych. W warunkach beztlenowych, proces rozkładu WWA przebiega wolniej, a szybkość rozkładu tych zanieczyszczeń jest stu krotnie mniejsza w porównaniu z warunkami tlenowymi. Efektywność procesu biodegradacji w warunkach deficytu tlenu zależy od możliwości zastosowania innych akceptorów elektronów, natomiast gdy akceptorem jest tlen, wtedy drobnoustroje osiągają największy zysk energetyczny. Szlaki oraz biochemiczna transformacja wielopierścieniowych węglowodorów aromatycznych zależą od :

- warunków środowiska (temperatura, pH, występowanie innych związków),
- osiągalności akceptora elektronów,
- charakteru chemicznego określonego związku,
- rodzaju mikroflory,
- dostosowania aparatu enzymatycznego mikroflory do rozkładu określonego substratu.

Mikroorganizmy jako główne źródło węgla mogą wykorzystywać węglowodory posiadające w swej budowie 2, 3 bądź 4 pierścienie aromatyczne. Natomiast węglowodory, które w swojej cząsteczce posiadają więcej pierścieni są oporniejsze na rozkład biologiczny. Wielopierścieniowe węglowodory aromatyczne posiadające w swojej budowie większą ilość pierścieni aromatycznych ulegają stopniowej degradacji pod wpływem tlenu. Na szlaku przemian kometabolicznych WWA ulegają biodegradacji i służą jako dodatkowe źródło węgla dla mikroorganizmów. Za przykład mogą posłużyć szczepki bakterii *Bacillus megaterium*, które prowadzą proces biodegradacji benzo(a)pirenu, gdzie do zajścia reakcji wymagana jest obecność w podłożu kosubstratu (np. fenentren). Bakterie te posiadają zdolność do akumulowania tego związku w cytoplazmie, gdzie występują formy połączeń z lipidami. Współdziałanie mikroorganizmów ze sobą, które uzupełniają się metabolicznie odgrywają ogromną rolę w degradacji wielopierścieniowych węglowodorów aromatycznych przy udziale drobnoustrojów. Wprowadzenie dodatkowego szczepu do hodowli może usunąć lub zminimalizować efekt inhibicji.

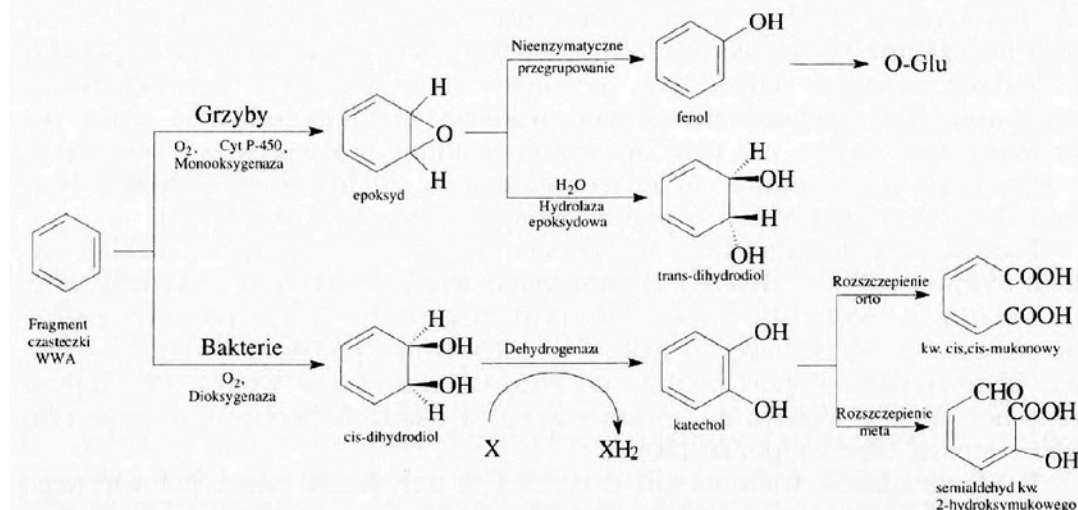
WWA mogą być transformowane przez mikroorganizmy do swoich pochodnych lub też mogą być całkowicie mineralizowane do wody i dwutlenku węgla. Pierwszym etapem metabolizmu wielopierścieniowych

węglowodorów aromatycznych (rys. 5) jest utlenianie cząsteczki węglowodoru przy obecności cytochromu P-450, mono – oraz dioksygenaz występujących w mikroorganizmach. Do cząsteczki węglowodoru przyłączone są 2 atomy tlenu, gdzie w następnym etapie powstaje dihydrodiol w konfiguracji cis. W przypadku eukariotów WWA przetwarzane jest przy obecności monooksydazy i cytochromu P-450 w epoksydy. Gdy wielopierścieniowe węglowodory aromatyczne zostaną utlenione, podlegają dalszym przemianom, gdzie powstają bardziej polarne związki z mniejszą ilością pierścieni benzenowych w cząsteczce. Konsekwencją powstania takich związków jest przekształcenie ich w formy mniej toksyczne lub całkowita mineralizacja. W kolejnym etapie procesu działania bakterii cis-dihydrodiol pod wpływem dehydrogenazy ulegają dehydratacji do katecholi, które pod wpływem kolejnych reakcji dokonywanych przez dioksygenazy katecholowe podlegają rozszczepianiu się pierścienia. Podczas tego procesu dołączany jest tlen cząsteczkowy. Rozerwanie pierścienia zachodzi pomiędzy dwiema grupami hydroksylowymi, które sąsiadują ze sobą (rozerwanie orto) lub pomiędzy grupami hydroksylowymi i sąsiadującym niehydroksylowanym atomem węgla (rozerwanie meta). Epoksydowa utleniona forma WWA powstała w efekcie działania grzybów. Pod wpływem hydrolazy epoksydowej przekształcana jest do hydrodiolu w konfiguracji trans lub w pochodną hydroksylową w wyniku nieenzymatycznego przegrupowania. Pochodna hydroksylowa ulega sprzężeniu z glukuronidem lub glukozydem, czego wynikiem jest znacznie mniejsza toksyczność związku[7].

5. Analiza porównawcza metod stosowanych w procesie biodegradacji WWA

WWA wykazują zdolność sorpcji na cząstkach stałych oraz właściwości hydrofobowe czego skutkiem jest duża odporność na biodegradację, która rośnie proporcjonalnie do ilości współczynnika oktanol/woda oraz do wzrostu masy molowej, natomiast odwrotnie proporcjonalnie do rozpuszczalności w wodzie. Wzrost liczby pierścieni aromatycznych również wpływa na oporność na degradację i lipofilność WWA. Występujące w środowisku związki organiczne, takie jak detergenty, zwiększają ich rozpuszczalność w wodzie, czego skutkiem jest zwiększenie dostępności wielopierścieniowych węglowodorów aromatycznych dla mikroorganizmów. Związki te z drugiej strony mogą hamować metabolizm bakterii, czego skutkiem są uszkodzone błony komórkowe oraz mogą powstać bardziej szkodliwe substancje pośrednie, które są niekorzystne dla rozkładu WWA.

WWA ze źródeł antropogenicznych uwalniane są do atmosfery głównie na skutek spalania paliw wykorzystywanych do ogrzewania mieszkań oraz w wyniku działalności przemysłu ciężkiego, który związany jest z przeróbką ropy naftowej i węgla, głównie przemysłu petrochemicznego i koksowniczego, hutnictwa aluminium i przemysłu stalowniczego, a także w wyniku wykorzystywania kreozytu służącego do impregnacji drewna. W powietrzu znajdują się tylko niewielka ilość wyemitowanych związków



Rys. 5. Biodegradacja WWA [7].

Fig. 5. Biodegradation of PAHs

WWA (mieści się w zakresie 0,001–0,010 ppm), ponieważ atmosfera służy głównie jako środek transportu oraz miejsce reakcji i rozcieńczenia wielopierścieniowych związków aromatycznych. WWA są usuwane z atmosfery przez z mokrymi i suchymi depozytami oraz poprzez sorpcję prowadzoną przez rośliny. Około 20–40% wielopierścieniowych węglowodorów aromatycznych, które są emitowane do atmosfery, są usuwane przez rośliny. Wychwycone przez roślinność WWA są wprowadzane do gleb zazwyczaj pod koniec sezonu wegetacyjnego, gdy już liście i igły opadają i ulegają rozkładowi.

Fotoliza to proces, który odgrywa kluczową rolę w degradacji wielu związków należących do grupy wielopierścieniowych węglowodorów aromatycznych. Fotodegradacja związków należących do grupy WWA jest uważana za proces wstępny, po którym następuje rozkład związków przy wykorzystaniu mikroorganizmów. Obecność światła sprzyja powstawaniu częściowo utlenionych związków pośrednich, bardziej podatniejszych na proces biodegradacji niż związki macierzyste. Uważa się, iż fotodegradacja WWA w roztworach wodnych to proces utleniania, który jest wywołany przez związki wysoce reaktywne, tzw. związki foto-inicjatorowe. Im rozpuszczalnik jest bardziej polarny, tym proces biodegradacji obecnych WWA jest szybszy [8].

W glebach WWA podlegają mikrobiologicznej degradacji, na której przebieg wpływ mają właściwości fizykochemiczne określonego związku, a także wiele czynników środowiskowych, takich jak:

- pH,
- temperatura,
- wilgotność,
- dostęp tlenu,

oraz czynników mikrobiologicznych:

- występowanie populacji bakterii,
- występowanie populacji grzybów,
- występowanie populacji promieniowców,
- proporcje między występującymi mikroorganizmami.

Szybszemu rozkładowi przy wykorzystaniu mikroorganizmów ulegają głównie związki, które mają w swojej cząsteczce mniejszą liczbę pierścieni aromatycznych, natomiast związki o większej liczbie pierścieni są bardziej szkodliwe i gromadzone są w glebie.

W osadach ściekowych, głównym źródłem wielopierścieniowych węglowodorów aromatycznych są ścieki przemysłowe, ale też w mniejszym stopniu znajdują się tu ścieki bytowo-gospodarcze. WWA, które są zaabsorbowane w cząsteczkach pyłu gromadzą się na powierzchniach dróg czy też powierzchniach placów manewrowych, gdzie są wymywane i transportowane do oczyszczalni ścieków za pomocą systemów kanalizacji deszczowej. Właściwości hydrofobowe transportowanych związków skutkują ich absorpcją na cząstkach stałych, tworząc osad ściekowy. Stężenia wielopierścieniowych węglowodorów aromatycznych znajdujących się w matrycach środowiskowych takich jak np. osady ściekowe, odpady, ścieki czy też woda, w głównej mierze zależą od temperatury i pH oraz obecności odmiennych związków chemicznych (np. pestycydy czy związki powierzchniowo czynne). Związki te stosunkowo dość łatwo ulegają rozkładowi pod wpływem działania tlenu dwuatomowego, ozonu czy też promieni UV [13].

6. Wnioski

Wielopierścieniowe węglowodory aromatyczne to związki hydrofobowe, co prawda słabo rozpuszczalne w wodzie, ale dobrze rozpuszczalne w obecności związków powierzchniowo czynnych, olejach, tłuszczach czy rozpuszczalnikach organicznych. Wykazują silne powinowactwo do cząstek stałych, więc w dwufazowym układzie ścieki–osady ściekowe przyjmują formę zaadsorbowaną na cząstkach stałych. WWA zaliczane są do jednych z najbardziej toksycznych, mutagennych i kancerogennych związków dostających się do środowiska naturalnego. Ścieki, gleba oraz osady denne wód powierzchniowych, wykazują ich największe stężenia. Podczas procesu oczyszczania ścieków zarówno przemysłowych jak i komunalnych wydzielane osady ściekowe zawierają duże ilości związków organicznych, w tym WWA.

WWA przenikają do środowiska w wyniku wysokotemperaturowego spalania różnych substancji organicznych. Mogą to być procesy naturalne, np. działalność wulkaniczna czy też procesy antropogeniczne, np. spalanie ropy naftowej, węgla. Zdolność jaką wykazują mikroorganizmy do procesu degradacji WWA zależy od ilości pierścieni aromatycznych danym związkiem. Większa ilość pierścieni w związku (5–6) sprawia, iż związek jest bardziej odporny na działanie mikroorganizmów.

Wykorzystanie mikroorganizmów w celu wyeliminowania wielopierścieniowych węglowodorów aromatycznych oraz substancji ropopochodnych z osadów czynnych i dennych oraz przywrócenie pierwotnego stanu środowiska jest konkurencyjną, skuteczną i perspektywiczną metodą, gdyż przebiegający tu proces biodegradacji jest naturalną metodą rozkładu toksycznych i kancerogennych związków przy użyciu drobnoustrojów występujących w środowisku bez konieczności wprowadzania do obiegu innych związków, które mogłyby wpływać niekorzystnie na środowisko i organizmy żywe w nim występujące. ■

LITERATURA

- [1] Bojakowska I. *Charakterystyka wielopierścieniowych węglowodorów aromatycznych i ich występowanie w środowisku*. Biuletyn Państwowego Instytutu Geologicznego (2003).
- [2] Bojakowska I., Sokołowska G., Strzelecki r. *Trwale zanieczyszczenia organiczne-wielopierścieniowe węglowodory aromatyczne, polichlorowane bifenyle i pestycydy chloroorganiczne-w osadach zbiornika wrocławskiego*. Przegląd Geologiczny (2000).
- [3] Bojakowska I., Sokołowska G., *Wielopierścieniowe węglowodory aromatyczne (WWA) w glebach zmienionych antropogenicznie*. Biuletyn Państwowego Instytutu Geologicznego (2003).
- [4] Galer-Tatarowicz K., Pazikowska-Sapota G., Dembska G., Wojtkiewicz M., Aftanas B. *Degradacja wielopierścieniowych węglowodorów aromatycznych w osadach dennych Zatoki Gdańskiej*.
- [5] Gałka B., Wiątkowski M., *Charakterystyka osadów dennych zbiornika zaporowego młyny oraz możliwość rolniczego ich wykorzystania*. Woda-Środowisko-Obszary Wiejskie (2010).
- [6] Gworek B., i inni *Wielopierścieniowe węglowodory aromatyczne [WWA] w roślinach sukcesyjnie porastających osady pochodzenia przemysłowego*. Roczniki Gleboznawcze (2004).
- [7] Klimaszewska K. *Występowanie i biodegradacja wielopierścieniowych węglowodorów aromatycznych w osadach dennych*. (1998), Biotechnologia.
- [8] Kot-Wasik A., Dąbrowska D., Namieśnik J. *Degradacja związków organicznych w środowisku*. (2003).
- [9] Krawczyk B., Miękoś E., Juszczyk r., Szczukocki D., Dałkowski r., *Badanie zawartości wielopierścieniowych węglowodorów aromatycznych (oznaczenie antracenu w próbkach wody)* (2015).
- [10] Kubiak M. *Wielopierścieniowe węglowodory aromatyczne (WWA)–ich występowanie w środowisku i w żywności. Problemy Higieny i Epidemiologii* (2013).
- [11] Macherzyński B., i inni. *Kinetyka rozkładu WWA w osadach ściekowych w warunkach beztlennych*. Inżynieria i Ochrona Środowiska 18 (2015).
- [12] Macherzyński B., Włodarczyk-Makula M., *Ekstrakcja WWA z osadów wydzielonych ze ścieków koksowniczych*. Inżynieria i Ochrona Środowiska 14 (2011).
- [13] Poluszyńska J. *Biodegradacja wielopierścieniowych węglowodorów aromatycznych (WWA) w procesie kompostowania komunalnych osadów ściekowych*. Prace Instytutu Ceramiki i Materiałów Budowlanych 5 (2012).
- [14] Smol M., Włodarczyk-Makula M., *Możliwości usuwania WWA ze ścieków w procesach fizyko-chemicznych*. Zeszyty Naukowe. Inżynieria Środowiska Uniwersytetu Zielonogórskiego (2011).
- [15] Traczewska T.M. *Biologiczne i abiotyczne uwarunkowania pezczenia osadu czynnego*. Ochrona Środowiska (1997).
- [16] Włodarczyk-Makula M., Macherzyński B., *Stymulacja rozkładu 3-pierścieniowych WWA podczas fermentacji osadów ściekowych*. Rocznik Ochrona Środowiska 19 (2017).
- [17] Włodarczyk-Makula M., Wierzbicka M. *Warunki biodegradacji WWA w środowisku wodnym*. LAB Laboratoria, Aparatura, Badania (2013).
- [18] Włodarczyk-Makula M., Wiśniowska. E. *Ocena możliwości degradacji WWA z wykorzystaniem mikroorganizmów pozyskanych z cieczy nadosadowych*. Proceedings of ECOpole (2018).
- [19] Włóka D., Smol M. *Ocena zanieczyszczenia wielopierścieniowymi węglowodorami aromatycznymi (WWA) gleb nawożonych osadami ściekowymi*. Inżynieria i Ochrona Środowiska (2014).
- [20] Wolska L. *Miniaturised analytical procedure of determining polycyclic aromatic hydrocarbons and polychlorinated biphenyls in bottom sediments*. Journal of Chromatography A (2002).
- [21] Zachara A., Juszczyk L., *Zanieczyszczenie żywności wielopierścieniowymi węglowodorami aromatycznymi-wymagania prawne i monitoring*. Żywność Nauka Technologia Jakość (2016).