



Biodostępność i bioakumulacja hydrofobowych zanieczyszczeń organicznych.

Część II. Sorpcja zanieczyszczeń oraz czynniki wpływające na ten proces

Patryk Oleszczuk
Pracownia Rekultywacji Gleb i Gospodarki Odpadami,
Instytut Gleboznawstwa i Kształtowania Środowiska,
Akademia Rolnicza, Lublin

Bioavailability and bioaccumulation of hydrophobic organic pollutants. Part II. Sorption of pollutants and factors influencing this process

S u m m a r y

Translocation, leaching, uptake by plants and degradation of hydrophobic organic pollutants are largely determined by the properties of the soil/sediments. The above properties influence those processes which directly or indirectly influence the bioavailability of pollutants. The factor which plays a decisive role in determining bioavailability/bioaccumulation of pollutants is sorption. Where sorption is concerned, such matrix properties as the presence, composition, properties of organic matter, type of clay materials, type and amount of other pollutants, etc. play an important role. The second part of the study is a review of the literature on the influence of hydrophobic organic pollutants with geosorbents acting through sorption. Matrix properties that can significantly influence this process have been described in detail.

Key words:

sorption, organic contaminants, bioavailability, ecotoxicology, soil, sediment, soot, organic matter.

Adres do korespondencji

Patryk Oleszczuk,
Pracownia Rekultywacji
Gleb
i Gospodarki Odpadami,
Instytut Gleboznawstwa
i Kształtowania
Środowiska,
Akademia Rolnicza,
ul. Leszczyńskiego 7,
20-069 Lublin;
e-mail:
patryk.oleszczuk@
ar.lublin.pl

1. Wprowadzenie

W celu określenia sorpcji zanieczyszczeń organicznych przez glebę i osad denny bądź poszczególne ich składniki wyznaczany jest równowagowy współczynnik podziału (K_d), który jest stosunkiem ilości zanieczyszczenia zaadsorbowanego na jednostkę masy adsorbenta, do stężenia tego zanieczyszczenia w roztworze w stanie równowagi. Równowaga sorpcyjna jest opisywana matematycznie za pomocą tzw. izoterm adsorpcji. Powszechnie stosowane są trzy podstawowe modele. Modelem najprostszym jest model liniowy sorpcji mający postać:

$$\frac{x}{m} = K_d \times C_e$$

gdzie: x/m – ilość związku zaadsorbowanego przez glebę ($\text{mg} \times \text{kg}^{-1}$); K_d – współczynnik podziału ($\text{dm}^3 \times \text{kg}^{-1}$); C_e – stężenie związku w roztworze w stanie równowagi ($\text{mg} \times \text{dm}^{-3}$).

W celu normalizacji wyznaczonego współczynnika podziału K_d pod względem zawartości materii organicznej przedstawiony wzór modyfikuje się w następujący sposób:

$$K_{oc} = \frac{K_d}{OM} \times 100$$

gdzie: OM – zawartość materii organicznej w glebie wyrażona w postaci węgla organicznego (C_{org}) (%).

Współczynnik podziału K_{oc} może być również wyznaczony z wartości współczynnika podziału oktanol-woda (K_{ow}) oraz z rozpuszczalności w wodzie (S) danego związku. Otrzymane przez różnych autorów zależności kształtowały się następująco: $\log K_{oc} = \log K_{ow} - 0,317$ (1); $\log K_{oc} = 0,989 \log K_{ow} - 0,346$ (2); $\log K_{oc} = -0,686 \log S + 4,273$ (1); $\log K_{oc} = -0,729 \log S + 0,001$ (3).

Innym modelem często stosowanym w badaniach sorpcji – co wcześniej wspomniany model liniowy – jest równanie izotermi Freundlicha mające postać:

$$\frac{x}{m} = K_d \times C_e^n$$

gdzie: K_d i n – to współczynniki sorpcji.

W przypadku $n = 1$ wszystkie miejsca aktywne na powierzchni są równoważne i adsorpcja zależy liniowo od stężenia adsorbentu w roztworze w stanie równowagi.

Najbardziej skomplikowanym, jednak uwzględniającym m.in. budowę materii organicznej jest model opisywany równaniem Langmuira:

$$\frac{x}{m} = X_L \times K_d \times C_e + X_{NL} \times a \times \frac{b \times C_e}{1 + b \times C_e}$$

gdzie: a i b w członie Langmuirskim oznaczają odpowiednio maksymalną pojemność sorpcyjną dla trzeciego rodzaju miejsc aktywnych i stałą równowagi dla tego

procesu; X_L i X_{NL} oznaczają frakcje glebowej materii organicznej wykazującej charakter odpowiednio liniowy i nieliniowy w odniesieniu do zjawiska sorpcji (4).

Zakłada się, że w sorpcji ksenobiotyków biorą udział różne mechanizmy oparte zarówno na wiązaniach wodorowych ($25-50 \text{ kJ} \times \text{mol}^{-1}$) – zjawiska powierzchniowe (słabe wiązanie) lub jonowych ($259-1050 \text{ kJ} \times \text{mol}^{-1}$). W przypadku pestycydów Gevao i in. (5) wyróżniają jeszcze oddziaływania van der Vallsa ($5-20 \text{ kJ} \times \text{mol}^{-1}$), oddziaływania π -elektronowe ($20-40 \text{ kJ} \times \text{mol}^{-1}$) oraz wiązania kowalencyjne ($670-3360 \text{ kJ} \times \text{mol}^{-1}$).

2. Naturalna materia organiczna

Głównym składnikiem gleby uczestniczącym w procesie sorpcji (3-7) jest materia organiczna (MO). Materia organiczna gleb jest niejednorodną i złożoną strukturą makrocząsteczkową w skład której wchodzi zarówno materiały roślinne i zwierzęce w różnych fazach rozkładu, jak również obecne w glebie wielkocząsteczkowe związki o specyficznych właściwościach. Oddziaływanie zanieczyszczeń organicznych z MO, możliwe jest dzięki „bogactwu” aktywnych grup funkcyjnych występujących w jej strukturze (m.in. -OH, -COOH, -NH₂, -OCH₃, =NH) (4). Silnie zaadsorbowane zanieczyszczenia wykazują ograniczony dostęp dla mikroorganizmów glebowych, przez co spowalniają się procesy rozkładu ksenobiotyków. W wyniku sorpcji obserwuje się również ograniczenie degradacji fizykochemicznej. W budowie substancji organicznej gleb wyróżnia się trzy podstawowe frakcje różniące się między sobą rozpuszczalnością w wodzie, kwasach i zasadach, a tym samym posiadających zróżnicowane właściwości. Są to frakcje: kwasów fulwowych, huminowych oraz huminy. Struktura i chemiczny charakter materii organicznej jest zróżnicowany, w zależności od warunków klimatycznych i właściwości geochemicznych środowiska, co z kolei wpływa na sorpcję zanieczyszczeń organicznych. Intensywność sorpcji zależy również od pochodzenia, masy cząsteczkowej oraz polarności substancji humusowych (6). Słabo polarne substancje humusowe z niskim stosunkiem tlenu do węgla oraz przewagą frakcji aromatycznej wykazują znaczne powinowactwo do hydrofobowych zanieczyszczeń organicznych (8). W nowych badaniach pokazuje się jednak, że nie zawsze polarność substancji humusowych jest czynnikiem determinującym intensywność sorpcji, a zakres tego procesu zależy również od innych właściwości gleby/osadu dennego oraz od rodzaju zanieczyszczenia. Schoone i in. (9) obserwowali wzrost sorpcji pirenu, wraz z obniżaniem się polarności materii organicznej, podczas gdy dla fenantrenu nie stwierdzono podobnej zależności. Chefetz i in. (10) odnotowali, że w sorpcji pirenu przez materię organiczną (różnego pochodzenia) zwiększenie ilości grup alkilowych jest skorelowane ze wzrostem intensywności sorpcji tego związku. Wcześniej (11-13) wskazywano raczej na istotniejszą rolę struktur aromatycznych aniżeli struktur alifatycznych materii organicznej w wiązaniu trwałych zanieczyszczeń organicznych. Częściej jednak obserwuje się zależność

(12-15), w której obniżaniu polarności materii organicznej towarzyszy zwiększenie intensywności sorpcji opisywanych związków. Chefetz i in. (10) stwierdzili, że w procesach sorpcji ksenobiotyków organicznych istotniejszą rolę pełni obecność oraz wzajemny stosunek poszczególnych grup funkcyjnych aniżeli alifatyczność bądź aromatyczność glebowej materii organicznej.

Z punktu widzenia nauk o środowisku, szczególnie w odniesieniu do przemian hydrofobowych zanieczyszczeń organicznych (sorpcja/desorpcja) w budowie materii organicznej wyróżnia się dwie fazy, tj. „amorficzna/miękką” i „skondensowana/twardą” (16), zwane również ze względu na podobieństwo do polimerów – frakcją gumową (ang. *rubbery*) oraz szklistą (ang. *glassy*) (17). Obydwie frakcje posiadają centra aktywne zdolne do wiązania ksenobiotyków organicznych. Centra te charakteryzuje jednak zróżnicowana siła i różny mechanizm oddziaływań z zanieczyszczeniami organicznymi. Centra aktywne występujące w „fazie gumowej” (amorficzna/miękka) cechują się elastycznymi wiązaniami o słabej sile oddziaływania z hydrofobowymi zanieczyszczeniami. „Faza szklista” (skondensowana/ twarda) posiada w swojej budowie więcej stabilnych porów (ang. *holes*), w których oddziaływanie między materią organiczną a zanieczyszczeniem charakteryzuje się znaczną siłą. Opisywane frakcje charakteryzuje różny wiek, budowa, pochodzenie, jak również zróżnicowana kinetyka adsorpcji/desorpcji. Zakłada się (18), że w wyniku przemian pewnej części frakcji „gumowej” tworzy się frakcja „szklista”. Frakcja „szklista” jest mniej polarna i bardziej aromatyczna niż frakcja „gumowa” (19).

Zasadniczo w kinetyce procesu sorpcji/desorpcji trwałych zanieczyszczeń organicznych wyróżnia się szybką oraz powolną sorpcję/desorpcję. Niektórzy autorzy wyodrębniają z fazy powolnej dodatkowo fazę bardzo powolną (20-23). Jednak zarówno fazę powolną, jak też bardzo powolną charakteryzują te same procesy oraz rodzaje oddziaływań z hydrofobowymi zanieczyszczeniami organicznymi. Szybka sorpcja, zwana również (*ab*)sorpcją (20,23) ma charakter podziału równowagowego. Wiązanie/uwalnianie zanieczyszczeń z centrów umieszczonych w tej frakcji charakteryzuje się szybką (0,1-1 h) sorpcją/desorpcją, a krzywa sorpcji ma charakter liniowy (I faza) (20). Szybka sorpcja zanieczyszczeń związana jest z frakcją „gumową” materii organicznej i jest procesem odwracalnym. Zanieczyszczenia połączone z centrami znajdującymi się w obszarze frakcji „szklistej”, charakteryzuje powolny (II faza) i bardzo powolny (III faza) współczynnik szybkości sorpcji/desorpcji, trwający odpowiednio $10^{-2} \times h^{-1}$ oraz $10^{-4} \times h^{-1}$ (22). Na centrach znajdujących się w fazie „szklistej” może dochodzić również między sorbatami do rywalizacji o centra aktywne (23,24). Proces powolnej sorpcji jest zazwyczaj procesem trudno- lub nieodwracalnym. Zjawisko rywalizacji o centra aktywne wyraźnie zależy od rodzaju związku. Xing i in. (25) zaobserwowali występowanie tego procesu w „obsadzeniu” centrów aktywnych w obrębie *s*-triazyn, podczas gdy między *s*-triazynami a trichloroetanem opisywany proces nie występował bądź charakteryzował się nieznaczną intensywnością. Zjawisko rywalizacji o centra aktywne, obserwowano natomiast w obrębie innych zanieczyszczeń organicznych, np. 1,3-dichlorobenzenu i 2,4-dichlorofenolu

(26), a także WWA (23,27). Van den Heuvel i van Noort (23) odnotowali wyraźną różnicę w „wypieraniu” przez fenantren wcześniej zaadsorbowanych zanieczyszczeń (fluorantenu, benzo[b]fluorantenu, benzo[k]fluorantenu i benzo[a]pirenu) w zależności od rodzaju centrów aktywnych. Autorzy (23) nie stwierdzili wypierania WWA (wcześniej związanych w glebie) przez świeżo dodany fenantren z miejsc aktywnych charakteryzujących II fazę desorpcji. Może to wskazywać, na specyficzność centrów aktywnych w stosunku do określonych związków (może zależeć od budowy/kształtu cząsteczki). Fenantren wpłynął natomiast na zwiększenie frakcji WWA, która desorbuje podczas fazy bardzo powolnej (III etap).

Kolejną frakcją materii organicznej, która w istotny sposób może wpływać na degradację oraz akumulację hydrofobowych zanieczyszczeń organicznych jest rozpuszczalny węgiel organiczny (RWO). Zasadniczo w glebach obserwuje się zwiększenie współczynnika sorpcji trwałych zanieczyszczeń organicznych przez RWO, wraz ze wzrostem jego masy cząsteczkowej i stopniem aromatyczności (28). Cząstki RWO zawierają hydrofobowe grupy, które oddziałują z hydrofobowymi zanieczyszczeniami organicznymi (29). Badania nad desorpcją WWA w obecności rozpuszczalnego węgla organicznego pochodzącego z różnego typu odpadów prowadzili Raber i Kögel-Knabner (29). Wykazano, że RWO z odpadów wpływa w mniejszym stopniu na desorpcję ksenobiotyków niż rozpuszczalny węgiel organiczny wydzielony z naturalnej materii organicznej. Tłumaczy się to ponad 7-krotnie większą masą cząsteczkową rozpuszczalnego węgla organicznego pochodzącego z naturalnej substancji organicznej aniżeli RWO ekstrahowanego z odpadów (29). Badania na temat wpływu rozpuszczalnego węgla organicznego na akumulację trwałych zanieczyszczeń organicznych przez bezkręgowce wodne (30-32), jak też glebowe (33), prowadzili liczni autorzy. W uzyskanych przez cytowanych autorów wynikach wskazuje się, że na ograniczenie akumulacji zanieczyszczeń w istotnym stopniu ma wpływ rodzaj ksenobiotyku oraz właściwości rozpuszczalnego węgla organicznego. Akkanen i in. (31) oraz Akkanen i Kukkonen (32) badając akumulację atrazyny, pirenu, benzo[a]pirenu oraz tetrachlorobifenyłu (TCB) przez *Daphnia magna* jedynie w przypadku dwóch ostatnich związków odnotowali ograniczenie pobierania ich przez badany organizm testowy. Obecność RWO nie wpływała natomiast na akumulację pozostałych zanieczyszczeń przez *Daphnia magna*. Zmniejszenie biodostępności benzo[a]pirenu w obecności RWO obserwowano również w przypadku innych bezkręgowców i organizmów wodnych (34-37). Jako wytłumaczenie ograniczenia bioakumulacji hydrofobowych zanieczyszczeń organicznych w obecności rozpuszczalnego węgla organicznego, wskazuje się tworzenie związków kompleksowych między RWO a ksenobiotykiem. Wytworzone kompleksy są zbyt duże lub/i zbyt polarne aby mogły dyfundować przez błony komórkowe organizmów (30).

Stosunkowo mniej badań dotyczy wpływu rozpuszczalnego węgla organicznego na biodegradację bądź akumulację trwałych zanieczyszczeń organicznych przez organizmy glebowe (33,38,39). Plaehn i in. (38) nie zaobserwowali istotnych statystycznie różnic w mineralizacji naftalenu między glebą wzbogaconą w RWO i glebą kon-

trolną. Podobnego zjawiska nie notowali również Bengtsson i Zerhouni (39), w stosunku do 2-3-pierścieniowych WWA. W przypadku związków 4-6-pierścieniowych obserwowano natomiast proporcjonalne zwiększenie ich mineralizacji wraz ze wzrostem koncentracji rozpuszczalnego węgla organicznego. Autorzy (39) sugerują, że RWO może wpływać na zwiększenie rozpuszczalności „ciężkich” WWA. Amador i Alexander (40) odnotowali ograniczenie mineralizacji kwasów benzoowego i fenyllooctowego przy wysokiej zawartości RWO ($100 \text{ mg} \times \text{L}^{-1}$) i nieznacznej przy niskiej koncentracji badanych związków ($1 \text{ } \mu\text{g} \times \text{L}^{-1}$). Ponad 100-krotne zwiększenie zawartości zanieczyszczeń całkowicie zminimalizowało redukcyjny wpływ RWO na mineralizację badanych ksenobiotyków. Jager i in. (33) stwierdzili ograniczenie akumulacji WWA przez dżdżownice (*E. andrei*) z gleb i osadów dennych (zanieczyszczonych w ilości $0,25\text{-}25 \text{ mg} \times \text{kg}^{-1}$) w obecności rozpuszczalnego węgla organicznego.

3. Materia organiczna pochodzenia antropogenicznego

Badania prowadzone w ostatnich latach (41-45) nad sorpcją/desorpcją zanieczyszczeń organicznych oraz wpływem materii organicznej na ten proces pokazują, że istotną rolę odgrywa w nim MO pochodzenia antropogenicznego, tj. czarny węgiel (CW) (BC, ang. *black carbon*). Czarny węgiel (45) definiowany jest jako pozostałość niepełnego spalania biomasy i paliw, zawierający sadzę (ang. *soot*) oraz węgiel drzewny (ang. *charcoal*). Sadza formuje się w fazie gazowej, podczas gdy węgiel drzewny pozostaje po niepełnym procesie spalania.

Czarny węgiel charakteryzuje podobne właściwości jak „szklista” materię organiczną, tj. silne powinowactwo do zanieczyszczeń organicznych oraz nieliniowe izotermy adsorpcji. Na skutek silnego wiązania ksenobiotyków organicznych przez CW obserwuje się redukcję ich desorpcji. Współczynniki podziału określone między wielopierścieniowymi węglowodorami aromatycznymi (WWA), polichlorowanymi bifenylami (PCB), polibromowanymi eterami difenlowymi (PBDE) a „czystym” czarnym węglem są często o 10-1000-krotnie większe niż ma to miejsce w przypadku oddziaływania zanieczyszczeń organicznych z naturalną materią organiczną (np. kwasami fulwowymi lub huminowymi) (7,41,46). W badaniach wykazuje się (47), że w obecności naturalnej materii organicznej oraz innych ksenobiotyków może dochodzić do redukcji adsorpcji zanieczyszczeń przez CW. Mimo to, nadal ta frakcja organiczna odgrywa główną rolę w wiązaniu ksenobiotyków obecnych w środowisku (47). Burgess i in. (42) badali wpływ CW różnego pochodzenia na zakres sorpcji 2,4-dichlorobifenyli i fluorantenu. Odnotowany przez autorów wzrost sorpcji badanych związków charakteryzował się następującym szeregiem – popiół z węgla kamiennego < sadza < popiół lotny. Wykazano zależność między powierzchnią właściwą tych sorbentów a równowagowym współczynnikiem podziału (uwzględniającym zawartość CW).

Mimo istotnej roli czarnego węgla w wiązaniu trwałych zanieczyszczeń organicznych nadal nieliczne są prace, w których pokazuje się bezpośrednio oddziaływa-

nie tej frakcji na proces biodostępności i pobierania zanieczyszczeń przez organizmy (43,44,48). Thorsen i in. (44) badali zdolność do bioakumulacji 38 WWA przy jednoczesnym określeniu pochodzenia tych związków oraz obecności sadzy. W uzyskanych przez autorów wynikach pokazano, że WWA pochodzenia petrogenicznego (procesy w których WWA dostają się do środowiska na skutek wycieków ropy naftowej) ulegały ponad 6-krotnie większej akumulacji w organizmach skorupiaków niż WWA pochodzące z procesów pirogenicznych (spalanie paliw). Stwierdzono (44) również, że wzrost zawartości sadzy wpływał jedynie na ograniczenie akumulacji WWA pochodzenia pirogenicznego, w przypadku WWA petrogenicznego nie notowano podobnej zależności. WWA pochodzenia pirogenicznego w momencie tworzenia wiązane są z sadzą, przez co połączenia te są silniejsze aniżeli w przypadku związków pochodzenia petrogenicznego – wtórnie łączących się z sadzą. Sundelin i in. (43) wykazali wyraźną zależność między współczynnikiem biokoncentracji WWA i PCB w skorupiakach (*Monoporeia affinis* i *Dreissena polymorpha*) a zawartością sadzy w osadach dennych. Autorzy zaobserwowali również, że obecność sadzy wpływa w większym stopniu na ograniczenie biodostępności WWA aniżeli PCB. Potwierdza to wcześniej prezentowane badania (43), w których sugeruje się istotną rolę pochodzenia zanieczyszczeń w ich powinowactwie do CW. Burgess i in. (42) obserwowane różnice w zakresie sorpcji WWA i PCB przez czarny węgiel tłumaczą budową tych związków (przede wszystkim ich planarnością). WWA dzięki budowie swojej cząsteczki „lepiej dopasowują się” do miejsc aktywnych na powierzchni CW, aniżeli polichlorowane bifenyle (42). Biorąc pod uwagę istotną rolę czarnego węgla w ograniczeniu biodostępności zanieczyszczeń Thorsen i in. (44) zaproponowali równanie określające współczynnik biokoncentracji z uwzględnieniem obecności BC:

$$BSAF = \frac{(C_m/f_L)}{(C_s/(f_{oc} + f_{sc}(K_{sc}/K_{oc}))}$$

gdzie: C_m – stężenie poszczególnych WWA w organizmie [$\text{ng WWA} \times \text{g}^{-1}$], f_L – stężenie lipidów w organizmie [$\text{g lipidów} \times \text{g}^{-1}$]; C_s – zawartość poszczególnych WWA w osadzie dennym [$\text{ng WWA} \times \text{g}^{-1}$]; f_{oc} – zawartość węgla organicznego [$\text{g C} \times \text{g}^{-1}$]; f_{sc} – zawartość sadzy [$\text{g SC} \times \text{g}^{-1}$]; K_{sc} – współczynnik podziału sadza-woda; K_{oc} – współczynnik podziału węgiel organiczny-woda

Powszechnie przyjmuje się, że sorpcja zanieczyszczeń przez geosorbent znacznie ogranicza możliwości ich degradacji. Kinetyka desorpcji hydrofobowych zanieczyszczeń organicznych – w myśl tego założenia – determinuje zatem zakres mineralizacji tych związków. W badaniach prowadzonych przez Wszolek i Alexander (49) pokazano większą mineralizację amin aniżeli wskazywałaby na to kinetyka desorpcji tych związków. Araujo (50) zaobserwował również zdolność mikroorganizmów do mineralizacji wcześniej zaadsorbowanego (na syntetycznym adsorbencie) i wprowadzonego do osadu dennego bifenylu. Park i in. (51) odnotowali wyższą degradację kwasu 2,4-dichlorofenoksyoctowego (2,4-D) niż jego rozpuszczalność

w wodzie. Wyklucza to sugerowaną przez Ograma i in. (52) zasadę, w myśl której, tylko rozpuszczona frakcja zanieczyszczeń może ulec mineralizacji. Laor i in. (53) również nie odnotowali redukcji mineralizacji przez *Pseudomonas* sp. fenantrenu zaadsorbowanego przez kwasy huminowe. Calvillo i Alexander (54) prowadzili badania nad degradacją bifenyłu przez różne grupy mikroorganizmów zaadsorbowanego na syntetycznych adsorbentach poliakrylowych (średnica ziaren – 0,27-0,89 mm; średnica porów 9 nm; powierzchnia właściwa $300 \text{ m}^2 \times \text{g}^{-1}$). Podobnie jak we wcześniejszych cytowanych pracach autorzy odnotowali większą degradację zanieczyszczeń niż zakres desorpcji tych związków. Nie stwierdzono jednak mineralizacji zaadsorbowanego bifenyłu przez wyselekcjonowane z badanej grupy mikroorganizmów dwa szczepy bakterii, które we wcześniejszych doświadczeniach wykazywały zdolność do degradacji tego związku. Z przedstawionych przez Calvillo i Alexandra (54) wniosków wynika, że mineralizacja zaadsorbowanych zanieczyszczeń polega na współdziałaniu kilku szczepów mikroorganizmów, pełniących określone funkcje. Jeden (lub grupa), może sprzyjać uwalnianiu zanieczyszczeń z matrycy, podczas gdy kolejne szczepy mineralizują uwolniony związek. Mechanizm uwalniania zaadsorbowanego zanieczyszczenia może być związany np. z produkcją przez daną grupę mikroorganizmów związków powierzchniowo czynnych (55). Jako inny mechanizm odpowiedzialny za degradację zaadsorbowanych zanieczyszczeń Cavillo i Alexander (54) wskazują bezpośredni kontakt komórki bakteryjnej z ksenobiotykiem, wstępne jego rozpuszczenie przez lipidy obecne w ścianie komórkowej, a następnie dyfuzję do wnętrza komórki. Ciekawe wyniki badając podczas mineralizacji fenantrenu zaadsorbowanego na poliakrylowych ziarnach oraz na cząsteczkach osadów dennych uzyskali Tang i in. (56). Izolacja mikroorganizmów zdolnych do degradacji hydrofobowych zanieczyszczeń organicznych w glebach i osadach dennych polega głównie na hodowaniu ich w obecności konkretnego zanieczyszczenia jako źródła węgla; przy braku adsorbenta (gleby, osadu dennego). Ponieważ tak otrzymane szczepy rozwijają się w roztworze wodnym, nie wykształcają one mechanizmów zdolnych do degradacji zaadsorbowanych przez matrycę ksenobiotyków. Tang i in. (56) wyizolowali – na bazie fenantrenu zaadsorbowanego na poliakrylowych ziarnach – grupę mikroorganizmów charakteryzujących się wysoką zdolnością do mineralizacji tego ksenobiotyku zaadsorbowanego przez osad denny. Autorzy uzyskali, w porównaniu do mikroorganizmów otrzymanych przy użyciu klasycznych metod izolacji, ponad 2-krotne zwiększenie wydajności degradacji fenantrenu przez wspomniany szczep. Guerin i Boyd (57) sugerują, że biodostępność zaadsorbowanych zanieczyszczeń w większym stopniu determinowana jest zdolnością danego szczepu bakteryjnego do mineralizacji takiego zanieczyszczenia aniżeli innych czynników. Autorzy (57) badając dwa szczepy bakteryjne stwierdzili różnicowanie w degradacji naftalenu zaadsorbowanego przez naturalne i syntetyczne adsorbenty. Badany przez nich szczep NPalk (*Alcaligenes* sp.) nie był w stanie – w przypadku żadnego z testowanych adsorbentów – przeprowadzić mineralizacji naftalenu, podczas gdy szczep 17484 (*Pseudomonas putida*), wykazywał istotną skuteczność w biodegradacji tego

związku (57). Autorzy odnotowali jednak, że bez względu na rodzaj szczepu większy zakres mineralizacji naftalenu miał miejsce przy braku sorbenta aniżeli w jego obecności.

4. Wpływ innych właściwości geosorbenta na proces sorpcji

Poza materią organiczną pewną rolę w sorpcji trwałych zanieczyszczeń organicznych może również odgrywać frakcja mineralna gleby. Kögel-Knabner i Totsche (58) przebadali glebowe frakcje mineralne oraz mieszaninę piasku z montmorylonitem (10:1 w/w). We wszystkich z testowanych frakcji wykazano wysoką zdolność sorpcyjną w stosunku do badanych WWA (antracen, piren, perylen). Największym zakresem sorpcji charakteryzowała się mieszanina piasku z montmorylonitem. Leichtle i Totsche (59) stwierdzili niemal całkowitą sorpcję WWA przez frakcję piasku (pozbawionego węgla organicznego), getytu (FeO(OH)) oraz montmorylonitu. Wzrost sorpcji WWA w prezentowanych badaniach (59) zależał od powierzchni właściwej minerałów i kształtował się w sposób następujący: piasek < getyt < montmorylonit. W badaniach (60,61) pokazuje się, że oprócz powierzchni właściwej na sorpcję trwałych zanieczyszczeń organicznych mogą wpływać inne czynniki (pH, siła jonowa roztworu). Wpływ ten jest zróżnicowany i głównie zależy od rodzaju minerału. Stauffer i Macintyre (60) nie odnotowali wpływu pH na sorpcję naftalenu przez tlenek glinu (Al₂O₃). Obserwowali natomiast – przy bardzo wysokim odczynie (pH = 12,8) – wyraźną redukcję sorpcji tego związku przez getyt. Podobnie Huang i in. (62) stwierdzili brak zależności między odczynem a sorpcją fenantrenu przez tlenek glinu, w przypadku natomiast dwutlenku krzemu, kaolinitu i piasku obserwowano wpływ pH na sorpcję tego zanieczyszczenia. W literaturze brak jest jednak zupełnie informacji na temat wpływu frakcji nieorganicznej gleb na proces biodostępności i bioakumulacji trwałych zanieczyszczeń organicznych. Wynika to z faktu, że przy zawartości materii organicznej w ilości już 0,1% (12), przejmuje ona główną rolę w procesach sorpcji determinując w ten sposób biodostępność ksenobiotyków organicznych.

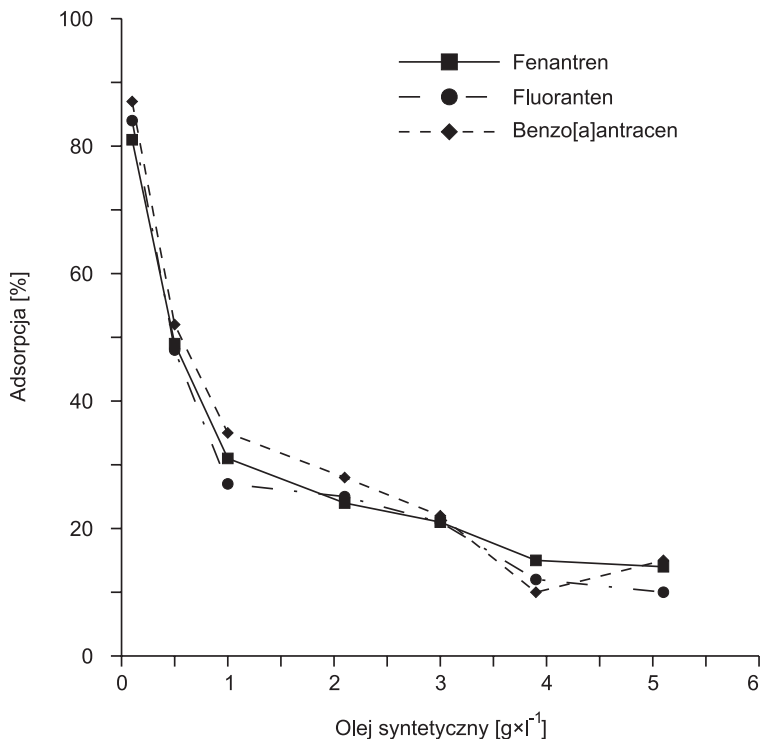
Obok właściwości gleb (tj. zawartości i rodzaju materii organicznej) oraz rodzaju mikroorganizmów w środowisku mogą zostać stworzone warunki, w których dochodzi do zwiększenia desorpcji i biodostępności zanieczyszczeń organicznych. Szczególnie szeroko opisany w literaturze został wpływ związków powierzchniowo czynnych na wymienione procesy (55,63-66). Wykorzystanie związków powierzchniowo czynnych ma głównie na celu zwiększenie rozpuszczalności zanieczyszczeń w fazie wodnej, przez co stają się one dostępne dla mikroorganizmów (65). Surfaktanty niekiedy również mogą stanowić źródło węgla dla rozwijających się kultur bakterii (67). Zagadnienie wpływu związków powierzchniowo czynnych na procesy sorpcji/desorpcji szerzej opisano w pracy (55).

W procesie zwiększenia biodostępności lub desorpcji ksenobiotyków organicznych, istotną rolę mogą pełnić substancje towarzyszące zanieczyszczeniom (np.

inne węglowodory ropopochodne), jak również związki obecne w glebie (np. lipidy). Tremblay i in. (68) prowadzili badania nad wpływem frakcji lipidów ekstrahowanych z osadów dennych na sorpcję/desorpcję HZO. Lipidy z punktu widzenia geochemicznego obejmują różnorodną grupę związków rozpuszczalnych w niepolarnych lub słabo polarnych rozpuszczalnikach (69). Według wymienionej definicji do grupy lipidów zalicza się (70): kwasy tłuszczowe, alkany, alkeny alkohole alkilowe lub bardziej złożone kompleksy typu – steroli, terpenów, chlorofili, tłuszczów złożonych i wosków. Ze względu na swoje właściwości związki te mogą stanowić „dobry rozpuszczalnik” dla hydrofobowych zanieczyszczeń organicznych. Jednakże dzięki podobnym do ksenobiotyków organicznych właściwościom mogą zajmować centra aktywne wykazujące powinowactwo do zanieczyszczeń (lub wypierać wcześniej zaadsorbowane zanieczyszczenia na drodze rywalizacji). W badaniach prowadzonych przez Tremblay i in. (68) ekstrakcja lipidów z osadów dennych spowodowała zwiększenie sorpcji fenantrenu oraz zmianę charakteru izotermy adsorpcji z liniowej na nieliniową. Na podstawie prezentowanych wyników (68) można przypuszczać, że centra aktywne zajmowane wcześniej przez lipidy wykazują powinowactwo również do fenantrenu. Zmiana izotermy adsorpcji sugeruje natomiast, że centra te umieszczone są głównie w obszarze „szklistej” materii organicznej. Usunięcie frakcji lipidów może powodować również odsłonięcie obecnych w nano- i mikroporach centrów aktywnych, które wykazują powinowactwo do fenantrenu (68).

Podczas awarii i katastrof obok typowych zanieczyszczeń organicznych – będących tematem tej pracy – do gleby/osadu dennego mogą dostawać się inne grupy substancji często towarzyszące zanieczyszczeniom, np. ropa naftowa, smoła węglowa, oleje mineralne oraz inne węglowodory, tworzące w zanieczyszczonej glebie tzw. fazę ciekłą nie mieszającą się z wodą (NAPL, ang. *nonaqueous phase liquid*). Substancje te zwiększają rozpuszczalność wodną ksenobiotyków organicznych (71,72). Jonker i in. (73) odnotowali, że przy niskiej zawartości oleju mineralnego, stanowiącego <15% substancji organicznej, dochodziło do ograniczenia sorpcji 6 badanych WWA. Dalsze zwiększanie udziału oleju nie wpływało już w sposób istotny na sorpcję badanych związków. Obniżenie sorpcji 3- i 4-pierścieniowych WWA przez gleby zanieczyszczone olejem syntetycznym i diesla obserwowali również Walter i in. (72). Autorzy (72) w przeciwieństwie do cytowanej pracy (73) odnotowali zależność, w której zwiększaniu koncentracji olejów towarzyszyło obniżanie się zakresu sorbowanych WWA (rys.).

Badania nad wpływem lotnych węglowodórów na desorpcję i akumulację WWA przez dżdżownice (*Eisenia fetida*) prowadzili Bogan i in. (74). Autorzy odnotowali (74), że zwiększaniu stężenia związków lotnych towarzyszył jednocześnie wzrost desorpcji i bioakumulacji WWA. Zróżnicowany wpływ olejów i lotnych węglowodórów na biodostępność zanieczyszczeń organicznych związany jest najprawdopodobniej (75,76) z jego lepkością. Wraz z obniżeniem lepkości obserwuje się zwiększenie rozpuszczalności i biodostępności hydrofobowych zanieczyszczeń organicznych.



Rys. Adsorpcja wybranych wielopierścieniowych węglowodorów aromatycznych w glebie o zróżnicowanej zawartości oleju syntetycznego (72).

Poza wspomnianymi już dodatkami – które zwykle obecne są w glebie (np. lipidy) bądź towarzyszą wprowadzanym zanieczyszczeniom (np. ropa naftowa, smoła węglowa, oleje mineralne oraz inne węglowodory) – wzrost desorpcji ksenobiotyków organicznych z gleb może zachodzić w obecności innych substancji i związków. Informacja ta ma znaczenie praktyczne z punktu widzenia remediacji gleb zanieczyszczonych przez opisywane ksenobiotyki. Janzen i in. (77) stwierdzili zwiększenie desorpcji α -naftolu i naftalenu z gleb zanieczyszczonych tymi związkami po zastosowaniu wodnego wyciągu z kompostu otrzymanego z obornika. Autorzy sugerują, że istotną rolę w tym procesie może pełnić rozpuszczalny węgiel organiczny, który może wpływać na desorpcję zanieczyszczeń organicznych. Subramaniam i in. (78) prowadził badania nad wpływem związków kompleksujących, takich jak cytrynian i szczawian sodu, pirofosforan sodu oraz kwas wersenowy (EDTA), na zwiększenie desorpcji WWA, a tym samym uzyskania większej skuteczności remediacji gleb zanieczyszczonych przez te węglowodory. Dodatek związków kompleksujących w stężeniu 0,01 M spowodował wzrost desorpcji sumy 16 WWA do poziomu około 38-58% pierwotnie wprowadzonych zanieczyszczeń. Dziesięciokrotne zwiększenie stężenia związków kompleksujących powodowało dalsze zwiększanie ilości

WWA, która ulegała procesowi desorpcji. Związki kompleksujące w żadnym przypadku nie wpływały na zakres desorpcji WWA charakteryzujących największą masą cząsteczkową (tj. benzo[*a*]piren, dibenz[*a,h*]antracen, indeno[1,2,3-*cd*]piren oraz benzo[*ghi*]perylen)

5. Podsumowanie

Podsumowując przedstawione informacje należy stwierdzić, że dokładne poznanie kinetyki adsorpcji/desorpcji, jak również udziału opisywanych ksenobiotyków w poszczególnych jej fazach (szybkiej, powolnej i bardzo powolnej) jest niezbędne podczas modelowania transportu, biodegradacji i bioakumulacji hydrofobowych zanieczyszczeń organicznych. Na podstawie uzyskanych wyników badań wskazuje się także, że poza w pełni stwierdzoną istotną rolą substancji organicznej w sorpcji zanieczyszczeń niewiele jest informacji na temat wpływu innych właściwości gleb na ten proces. Zagadnienie to nadal jest nowe i mimo poświęcenia mu w literaturze wiele miejsca wciąż nie zostaje rozwiązane.

Praca finansowana ze środków Komitetu Badań Naukowych w latach 2005-2008 jako projekt badawczy (nr 2 P06S 005 29). P. Oleszczuk dziękuje Fundacji na Rzecz Nauki Polskiej za przyznanie Krajowego Stypendium dla Młodych Naukowców.

Literatura

1. Means J. C., Wook S. G., Hassett J. J., Banwart W. L., (1980), *Environ. Sci. Technol.*, 14, 1524-1528.
2. Karickhoff S. W., (1984), *J. Hydraulic Eng.*, 110, 707-734.
3. Chiou C. T., Porter P. E., Schmedding D. W., (1983), *Environ. Sci. Technol.*, 17, 227-231.
4. Zbytniewski R., Buszewski B., (2000), *Chem. Inż. Ekol.*, 7, 1289-1299.
5. Gevao B., Semple K. T., Jones K. C., Semple K. T., (2000), *Environ. Pollut.*, 108, 3-14.
6. Pignatello J. J., (1998), *Adv. Colloid Inter. Sci.*, 76-77, 445-467.
7. Accardi-Dey A., Gschwend P. M., (2003), *Environ. Sci. Technol.*, 37, 99-106.
8. Murphy E. M., Zachara J. M., Smith S. C., (1990), *Environ. Sci. Technol.*, 24, 1507-1516.
9. Schoone M., Schmidt M. W. I., Kögel-Knabner I., (1997), *Mitteilgn. Dtsch. Bodenkundl. Gesellsch.*, 85, 345-348.
10. Chefetz B., Deshmuku A., Hatcher P. G., (2000), *Environ. Sci. Technol.*, 34, 2925-2930.
11. Chin Y. P., Aiken G. R., Danielsen K. M., (1997), *Environ. Sci. Technol.*, 31, 1630-1635.
12. Chiou C. T., McGroddy S. E., Kile D. E., (1998), *Environ. Sci. Technol.*, 32, 264-269.
13. Perminova I. V., Grechishcheva N. Y., Petrosyan V. S., (1999), *Environ. Sci. Technol.*, 33, 3781-3787.
14. Xing B., (1997), *Chemosphere*, 35, 633-642.
15. Ahmad R., Kookana R. S., Alston A. M., Skjemstad J. O., (2001), *Environ. Sci. Technol.*, 35, 878-884.
16. Pignatello J. J., Xing B., (1996), *Environ. Sci. Technol.*, 30, 1-11.
17. Graber E. R., Borisover M. D., (1998), *Environ. Sci. Technol.*, 32, 3286-3292.
18. Leboeuf E. J., Weber W. J. Jr., (1997), *Environ. Sci. Technol.*, 31, 1697-1702.
19. Cuypers C., Grotenhuis T., Nierop K. G. J., Franco E. M., de Jager A., Rulkens W., (2002), *Chemosphere*, 48, 919-931.
20. Cornelissen G., van Noort P. C. M., Govers H. A. J., (1998), *Environ. Sci. Technol.*, 32, 3124-3131.

21. Hulscher Th. E. M., Vrind B. A., Heuvel H., van Noort P. C. M., Beurskens J. E. M., Govers H.A.J., (1999), *Environ. Sci. Technol.*, 33, 126-132.
22. van Noort P. C. M., Cornelissen G., Hulscher T. E. M., Vrind B. A., Rigterink H., Belfroid A., (2003), *Water Res.*, 37, 2317-2322.
23. van Den Heuvel H., van Noort P. C. M., (2003), *Chemosphere*, 53, 1097-1103.
24. Cornelissen G., van der Pal M., van Noort P. C. M., Gover H. A. J., (1999), *Chemosphere*, 39, 1971-1981.
25. Xing B., Pignatello J. J., Gigliotti B., (1996), *Environ. Sci. Technol.*, 30, 2432-2440.
26. Xing B., Pignatello J. J., (1998), *Environ. Sci. Technol.*, 32, 614-619.
27. White J. C., Hunter M., Pignatello J. J., Alexander M., (1999), *Environ. Toxicol. Chem.*, 18, 1728-1732.
28. Gauthier T. D., Seitz W. R., Grant C. L., (1998), *Environ. Sci. Technol.*, 21, 243-248.
29. Raber B., Kögel-Knabner I., (1995), *Contaminated Soil'95*, Eds. van den Brink W. J., Bosman R., Arendt F., Kluwer Academic Publishers, the Netherlands.
30. Haitzer M., Hoss S., Traunspurger W., Steinberg C. E. W., (1998), *Chemosphere*, 37, 1335-1362.
31. Akkanen J., Kukkonen J. V. K., (2001), *Environ. Toxicol. Chem.*, 20, 2303-2308.
32. Akkanen J., Penttinen S., Haitzer M., Kukkonen J. V. K., (2001), *Chemosphere*, 45, 453-462.
33. Jager T., Baerselman R., Dijkman E., Groot A. C., Hogendoorn E. A., Jong A., Kruitbosch A. W., Peijnenburg W. J. G. M., (2003), *Environ. Toxicol. Chem.*, 22, 767-775.
34. Landrum P. F., Reinhold M. D., Nihart S. R., Eadie B. J., (1985), *Environ. Toxicol. Chem.*, 4, 459-467.
35. Mccarthy J. F., Jimenez B. D., (1985), *Environ. Toxicol. Chem.*, 4, 511-521.
36. Johnsen S., Kukkonen J., Grande M., (1989), *Sci. Total Environ.*, 81/82, 691-702.
37. Haitzer M., Hoss S., Traunspurger W., Steinberg C., (1999), *Aquat. Toxicol.*, 45, 147-158.
38. Plaehn W. A., Zhao X., Dale B. E., Voice T. C., (1999), *J. Soil Contamin.*, 8, 491-507.
39. Bengtsson G., Zerhouni P., (2003), *J. Appl. Microbiol.*, 94, 608-617.
40. Amador J. A., Alexander M., (1988), *Soil Biol. Biochem.*, 20, 185-191.
41. Gustafsson O., Haghseta F., Chan C., Macfarlane J., Gschwend P. M., (1997), *Environ. Sci. Technol.*, 31, 203-209.
42. Burgess R. B., Ryba S. A., Perron M. M., Tien R., Thibodeau L. M. Cantwell M. G., (2003), *Environ. Toxicol. Chem.*, 22, 2534-2544.
43. Sundelin B., Wiklund A. K. E., Lithner G., Gustafsson Ö., (2004), *Environ. Toxicol. Chem.*, 23, 2611-2617.
44. Thorsen W. A., Cope W. G., Shea D., (2004), *Environ. Sci. Technol.*, 38, 2029-2037.
45. Sander M., Pignatello J. J., (2005), *Environ. Sci. Technol.*, 39, 1606-1615.
46. Cornelissen G., Kukulka Z., Kalaitzidis S., Christanis K., Gustafsson O., (2004), *Environ. Sci. Technol.*, 38, 3632-3640.
47. Cornelissen G., Gustafsson O., (2004), *Environ. Sci. Technol.*, 38, 148-155.
48. Ghosh U., Zimmerman J. R., Luthy R. G., (2003), *Environ. Sci. Technol.*, 37, 2209-2217.
49. Wszolek P.C., Alexander M., (1979), *J. Agric. Food Chem.*, 27, 410-414.
50. Araujo R., (1990), *Biodegradation of sorbed chemicals in sediments and model systems*, PhD dissertation, Cornell University, Ithaca, NY.
51. Park J.-H., Kay D., Zhao X., Boyd S. A., Voice T. C., (2001), *J. Environ. Qual.*, 30, 1523-1527.
52. Ogram A. V., Jessup R. E., Ou L. T., Rao P. S. C., (1985), *Appl. Environ. Microbiol.*, 49, 582-587.
53. Laor Y., Strom P. F., Farmer W. J., (1996), *J. Biotech.*, 51, 227-234.
54. Cavillo Y. M., Alexander M., (1996), *Appl. Microbiol. Biotechnol.*, 45, 383-390.
55. Oleszczuk P., (2002), *Roczn. Glebozn.*, 1/2, 61-75.
56. Tang W.-C., White J. C., Alexander M., (1998), *Appl. Microbiol. Biotechnol.*, 40, 117-121.
57. Guerin W. F., Boyd S. A., (1997), *Wat. Res.*, 31, 1504-1512.
58. Kögel-Knabner I., Totsche K. I., (1998), *World Congress of Soil Science*, Montpellier, France.
59. Leichtle K., Totsche K. U., (1997), *Mitteilgn. Dtsch. Bodenkundl. Gesellsch.*, 85, 1533-1536.
60. Stauffer T. B., Macintyre W. G., (1986), *Environ. Toxicol. Chem.*, 5, 949-955.
61. Lee J., Hundal L. S., Horton R., Thompson M. L., (2002), *J. Environ. Qual.*, 31, 1716-1721.

62. Huang W., Schlautman M. A., Weber W. J. Jr., (1996), *Environ. Sci. Technol.*, 30, 2993-3000.
63. Boopathy R., Manning J., (1999), *Water Environ. Res.*, 71, 119-124.
64. Boonchan S., Britz M. L., Stanley G. A., (1998), *Biotechnol. Bioeng.*, 59, 483-494.
65. Volkering F., Breure A. M., van Andel J. G., Rulkens W. H., (1995), *Appl. Environ. Microbiol.*, 61, 1699-1705.
66. Banat I. M., (1995), *Acta Biotechnol.*, 15, 251-267.
67. Kim I. S., Park J. S., Kim K. W., (2001), *Appl. Geochem.*, 16, 1419-1428.
68. Tremblay L., Kohl S. D., Rice J. A., Gagné J.-P., (2005), *Chemosphere*, 58, 1609-1620.
69. Blight E. G., Dyer W. J., (1959), *Can. J. Biochem. Physiol.*, 37, 911-917.
70. Stevenson F. J., (1994), *Humus chemistry: genesis, composition, reactions*, John Wiley & Sons, New York.
71. Forst C., Schafer K., Andl A., Stieglitz L., (1994), *Chemosphere*, 29, 2157-2162.
72. Walter T., Ederer J. J., Forst C., Stieglitz L., (2000), *Chemosphere*, 41, 387-397.
73. Jonker M. T. O., Sinke A. J. C., Brils J. M., Koelmans A. A., (2003), *Environ. Sci. Technol.*, 37, 5197-5203.
74. Bogan B. W., Beardsley K., Sullivan W. R., Hayes T. D., Soni B. K., (2005), *Environ. Toxicol. Chem.*, 24, 181-189.
75. Chen C. S.-H., Delfino J. J., Rao P. S. C., (1994), *Chemosphere*, 28, 1385-1400.
76. Ortiz E., Kraatz M., Luthy R. G., (1999), *Environ. Sci. Technol.*, 33, 236-242.
77. Janzen R. A., Xing B., Gomez C. C., Salloum M. J., Drijber R. A., McGill W. B., (1996), *Soil Biol. Biochem.*, 28, 1089-1098.
78. Subramaniam K., Stepp C., Pignatello J. J., Smets B., Grasso D., (2004), *Environ. Eng. Sci.*, 21, 515-523.