

ANNA TRUSEK-HOŁOWNIA

Wydział Chemiczny, Politechnika Wroclawska, Wrocław

Układy homo- i heterogeniczne w biodegradacji lotnych związków organicznych

Wprowadzenie

Jedną z alternatywnych metod usuwania szkodliwych substancji ze środowiska jest ich biodegradacja. W warunkach naturalnych procesy takie prowadzone są w glebie lub w wodach naturalnych.

Największym problemem ze względu na medium i niskie stężenia jest usuwanie szkodliwych substancji z gazów wylotowych. Do tego celu stosowane są powszechnie adsorbentory lub absorbentory „wychytujące” i zagęszczające zanieczyszczenia [1, 2]. W regeneracji sorbentów może zostać wykorzystany proces biodegradacji. Takie zintegrowane działanie (sorpcja-biodegradacja) jest alternatywą do innego rozwiązania opartego o zdolności mikroorganizmów do usuwania zanieczyszczeń jakim jest biofiltr. Urządzenie to jednak ze względu na fizjologię komórek w nim pracujących sprawia sporo problemów operacyjnych [3, 4]. Kluczowym aspektem pozostaje także wprowadzenie zaabsorbowanego czy zdesorbowanego z nośnika związku organicznego do strefy biodegradacji, aby proces jego rozkładu przebiegał efektywnie.

W pracy przedstawiono kolejne etapy badań pozwalające na zaprojektowanie takich procesów dla wybranej grupy związków.

Wyniki i ich omówienie

Dużą grupę lotnych związków organicznych poddano procesowi biodegradacji. Badania wstępne prowadzono w układach homogenicznych dodając do pożywki mineralnej dany związek o stężeniu nie przekraczającym jego rozpuszczalności w wodzie, lecz nie wyższym niż 0,1% v/v. Stosowano trzy rodzaje szczepów bakteryjnych: *Pseudomonas fluorescens* (PCM 2123) z kolekcji IITD PAN we Wrocławiu oraz szczepy wyizolowane z gleby zanieczyszczonej substancjami organicznymi, a następnie po badaniach przesiewowych rozdzielone i scharakteryzowane jako *Acinetobacter lwoffii* oraz *Acinetobacter baumannii*. Badania prowadzono w termostatowanych (24°C dla *A. baumannii*, 30°C dla *P. fluorescens* oraz *A. lwoffii*), wytrząsanych kolbach szczelnie zamkniętych korkiem szlifowym.

Z uwagi na wysoką lotność substratów i związany z tym brak możliwości klasycznego natleniania hodowli, jako źródło tlenu zastosowano H₂O₂, który może być wykorzystany przez szczepy posiadające w swoim aparacie enzymatycznym katalazę [5]. Jego optymalne stężenie w hodowli zostało ustalone na 0,012% v/v dla *P. fluorescens* i 0,02% v/v dla *A. lwoffii* i *A. baumannii*. Postęp biodegradacji danego związku monitorowano poprzez przyrost stężenia komórek (spektrofotometrycznie przy 550nm) oraz poprzez spadek stężenia danego składnika organicznego za pomocą chromatografu gazowego

(GC-2014 firmy Shimadzu z kolumną kapilarną ZB-WAX plus, dł. 30 m, średn. 0,25 mm i detektorem płomieniowo-jonizacyjnym FID).

Każdy z badanych szczepów wykazał zdolność rozkładu przynajmniej kilku związków (Tabl. 1). Szczególnie korzystne parametry degradacji uzyskano dla alkoholi (1-butanolu, 1-propanolu, 2-butanolu), węglowodorów alifatycznych (heksanu, oktanu, dodekanu, heksadekanu), benzenu, p-ksylenu, toluenu i fenolu. Związki te w znaczącym stopniu różnią się stopniem hydrofobowości, co odzwierciedla współczynnik podziału wyznaczony w badanych układach: olej silikonowy – biodegradowana substancja – pożywka mineralna i HMN – biodegradowana substancja – pożywka mineralna. Dobór fazy organicznej został poprzedzony badaniami jej wpływu na wzrost wykorzystywanych bakterii oraz podatność na biodegradację (Tabl. 2).

Tablica 1
Zdolność rozkładu wybranych związków organicznych z grupy VOCs przez stosowane szczepy bakterii (++) wzrost intensywny, + słaby wzrost, - brak wzrostu)

	<i>P. fluorescens</i>	<i>A. baumannii</i>	<i>A. lwoffii</i>
aldehid octowy	-	-	-
benzen	++	++	-
1-butanol	++	++	++
chlorobenzen	++	-	-
chloroform	+	-	-
dichlorometan	+	-	-
dodekan	++	++	++
eter dietylowy	+	-	-
etylobenzen	++	-	-
fenol	++	-	-
formaldehyd	-	-	-
heksan	-	-	++
heksadekan	++	++	++
p-ksylen	++	-	-
octan n-butylu	+	-	-
oktan	+	+	+
1-propanol	++	++	++
2-propanol	++	++	++
toluen	++	-	-
trichloroetylen	-	-	-
undekanon	+	-	-

W większości przypadków, w zakresie badanych stężeń, obserwowano stałą wartość współczynnika podziału, a jego war-

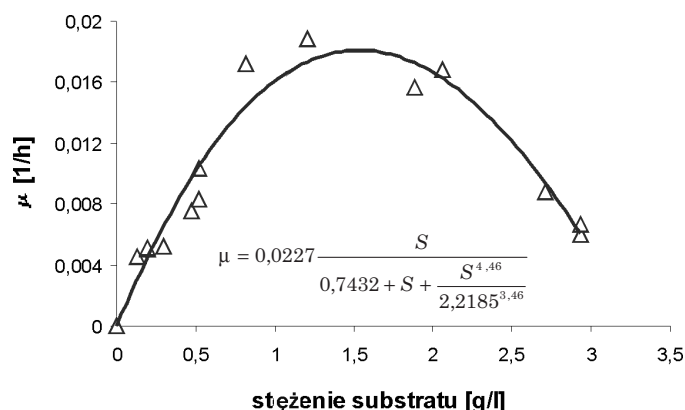
Tablica 2
Możliwość zastosowania danego rozpuszczalnika organicznego w układzie zintegrowanym absorpcja-biodegradacja

	<i>P. fluorescens</i>	<i>A. lwoffii</i>	<i>A. baumannii</i>
heksan	odpowiedni	biodegradowany	odpowiedni
heksadekan	biodegradowany	biodegradowany	biodegradowany
HMN	odpowiedni	odpowiedni	odpowiedni
olej silikonowy	odpowiedni	odpowiedni	odpowiedni
undekanon	biodegradowany	odpowiedni	toksyczny

tości uzyskane w układzie z olejem silikonowym i z HMN były zbliżone.

W oparciu o uzyskane wartości współczynników podziału lotne związki organiczne podzielono na trzy grupy:

– grupa 1 – związki relatywnie dobrze rozpuszczalne w wodzie ($c_{rozp.} > 5$ g/l) charakteryzujące się niskim współczynnikiem podziału ($P < 100$); z badanej grupy są to, m.in. fenol, 1-butanol, 1-propanol, 2-propanol; wprowadzane są do bioreaktora w postaci jednorodnego roztworu uzyskanego po desorpcji parą wodną z nośnika stałego. Kinetyka takiego procesu może zostać opisana w klasyczny sposób znanymi w literaturze równaniami, zwykle z koniecznością uwzględnienia inhibicji substratowej [6, 7]. Przykładową zależność przedstawiono na rys. 1.

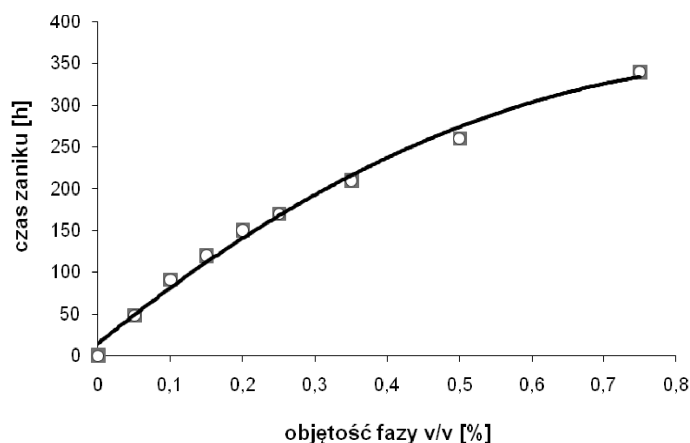


Rys. 1. Kinetyka wzrostu komórek *P. fluorescens* z wykorzystaniem 1-butanolu, opisana równaniem Yamane

– grupa 2 – związki o ograniczonej rozpuszczalności w roztworach wodnych, ale o współczynniku podziału umożliwiającym uzyskanie w fazie wodnej stężenia umożliwiającego wzrost komórek bakterii ($100 < P < 600$); z badanej grupy są to m.in.: benzen, toluen, trichloroetylen, etylobenzen. Najprościej jest wprowadzić te związki do bioreaktora wraz z absorbentem. Proces taki może być prowadzony bądź w okresowych bioreaktorach mieszadłowych, co wiąże się z separacją faz po zakończeniu procesu biodegradacji w celu odzysku cieczy chłonnej, bądź też w kontaktorach membranowych działających w sposób okresowy, ciągły lub półciągły. Szybkość takiego procesu wyznaczana jest z uwzględnieniem transportu międzyfazowego. Niekontrolowane osadzanie się komórek bakterii na granicy międzyfazowej utrudnia prowadzenie procesu w układach ekstrakcyjnych oraz powoduje rozbieżności w jego matematycznym opisie.

– grupa 3 – związki o blisko zerowej rozpuszczalności w roztworach wodnych; z badanej grupy są to m.in. p-ksylen, al-

kany. Muszą one zostać wprowadzone do bioreaktora jako oddzielna faza (uzyskana z desorpcji z nośnika stałego i oddzielona od skroplonej pary wodnej). Proces biodegradacji przebiega wówczas w układzie zemulgowanym. Mikroorganizmy często wytwarzają surfaktanty [9] sprzyjające rozwińnięciu powierzchni międzyfazowej, a przez to biodegradacji. Procesy takie zaleca się prowadzić w układzie okresowym z ciągłym lub okresowym dozowaniem substratu i okresowym upustem nadmiaru biomasy. Na szybkość procesu ma wpływ stosunek objętości fazy biodegradowanej do ilości fazy wodnej (Rys. 2), szybkość mieszania, stopień emulgacji. Opis szybkości takiego procesu jest niezwykle trudny, związany z różnorodnym umiejscowieniem komórek w układzie mającym wpływ na fizjologię komórek.



Rys. 2. Czas zaniku heksadekanu w procesie biodegradacji prowadzonym przez *A. lwoffii*

Podsumowanie

Pomimo silnie hydrofobowego charakteru lotnych związków organicznych istnieje możliwość wprowadzenia ich do fazy wodnej, która jest preferowanym środowiskiem większości mikroorganizmów. Z uwagi na bardzo niskie wartości szybkości wzrostu mikroorganizmów na LZO (μ w zakresie 0,01–0,06 1/h) istnieje konieczność intensyfikacji rozpatrywanych procesów. Rozwiązaniem może być bioreaktor membranowy, w którym dzięki zagęszczeniu biomasy można znacznie skrócić czas przebywania, uzyskując ten sam stopień przereagowania przy niezmiennych pozostałych parametrach.

LITERATURA

1. P. Prikryl, J.G.K. Sevcik: J.Chromatogr. A 1179, 1, 24 (2008).
2. H.L. Greene, D.S. Prakash, K.V. Athota: Appl. Catal. B- Environ. 7, nr 3-4, 213 (1996).
3. Z. Bibeau, K. Kiared, R. Brzezinski, G. Viel: Water Air Soil Poll. 118, nr 3-4, 377(2000).
4. Z. Cai, D. Kim, G.A. Sorial: Chemosphere 68, nr 6, 1090 (2007).
5. H. Shim, E. Shim, S. Yang: Adv. Environ. Res. 7, 203 (2002).
6. H. Bettmann, H.J. Rehm: Appl. Microbiol. Biot. 20, 389 (1985).
7. M.T. Bastard, E.M. McEvoy, J.A.S. Goodwin: Appl. Microbiol. Biot. 33, 469 (2000).
8. T.B. Janikowski, D. Velicogna, M. Punt: Appl. Microbiol. Biot. 59, nr 2-3, 368 (2002).
9. D.P. Cassidy, A.J. Hudak: J. Hazard. Mater. 84, nr 2-3, 253 (2001).

Praca naukowa finansowana przez Ministerstwo Nauki i Szkolnictwa Wyższego w ramach projektu PBZ-MNiSzW-3/2/2006.