

**KRZYSZTOF KROSOVIK<sup>a</sup>****KRZYSZTOF ŚMIGIELSKI<sup>a</sup>****EWA KWAPISZ<sup>b</sup>****OLGA MARCHUT<sup>b</sup>**<sup>a</sup> Instytut Podstaw Chemii Żywności, Politechnika Łódzka<sup>b</sup> Instytut Biochemii Technicznej, Politechnika Łódzka

## **REMEDIACJA GLEBY ZANIECZYSZCZONEJ WĘGLOWODORAMI NAFTOWYMI**

**Opiniodawca: dr hab. Tadeusz Antczak, prof. PŁ**

*Omówiono sposoby remediacji gleby zanieczyszczonej węglowodorami naftowymi oraz czynniki mające wpływ na efektywność procesów. Przedstawiono stosowane technologie bioremediacji i możliwość ich modyfikacji poprzez włączenie etapu chemicznego – ozonowanie.*

### **1. Wprowadzenie**

Coraz częstsze zanieczyszczenia gruntów, wód powierzchniowych ropą naftową i jej pochodnymi zmusza do poszukiwania rozwiązań ograniczających drastyczne i długotrwałe zmiany zachodzące w ekosystemach. W wyniku przedostania się węglowodorów naftowych do gleby gwałtownie wzrasta ilość węgla organicznego, powstaje relatywny deficyt przyswajalnych form azotu, potasu i fosforu, co zakłóca równowagę biologiczną. Wśród związków chemicznych, obecnych w ropie naftowej i produktach petrochemicznych, najbardziej toksyczne i rakotwórcze są: benzen, toluen, etylobenzen, ksyleny (benzene, toluene, ethylbenzene and xylenes – BTEX) oraz wielopierścieniowe węglowodory aromatyczne (polycyclic aromatic hydrocarbons – PAH's). Duże nagromadzenie substancji naftowych spowalnia wegetację, a w skrajnych przypadkach prowadzi do obumierania roślin poprzez zahamowanie pobierania wody, soli mineralnych, substancji odżywczych oraz tlenu. Stąd też, konieczne jest usuwanie tych związków ze środowiska naturalnego.

## 2. Bioremediacja

Środowisko przyrodnicze wykazuje naturalną zdolność do opierania się zanieczyszczeniom i do autoremediacji. Na zanieczyszczonym obszarze zachodzi równolegle kilka rodzajów procesów łagodzących w sposób naturalny wpływ zanieczyszczeń – o charakterze zarówno fizyko-chemicznym, jak i biologicznym. Najbardziej efektywnymi mechanizmami są: sorpcja, ulatnianie, abiotyczne utlenianie, hydroliza oraz rozkład biologiczny. W przypadku wysokiej koncentracji i toksyczności zanieczyszczeń oraz gdy ich migracja jest szybsza od szybkości degradacji konieczne jest zastosowanie technologii przyspieszających ich rozkład.

Opracowano kilka strategii remediacji gruntów – metody fizyczne, chemiczne i biologiczne. Za najtańsze i najbardziej skuteczne, a przy tym bezpieczne uważane są technologie bioremediacji wykorzystujące potencjał metaboliczny mikroorganizmów.

Bioremediacja jest procesem naprawczym, w którym wykorzystuje się mikroorganizmy, takie jak bakterie, drożdże oraz grzyby strzępkowe, w celu rozłożenia niebezpiecznych substancji w mniej toksyczne lub nietoksyczne związki. Mikroorganizmy wykazujące zdolność do rozkładu węglowodorów naftowych występują stosunkowo licznie w wodach morskich, słodkich oraz gruntach (tabela 1). Najlepiej poznane są bakterie z rodzaju *Pseudomonas*, *Acinetobacter* i *Bacillus* [1, 2].

**Tabela 1**

Drobnoustroje degradujące węglowodory [1, 2]

BAKTERIE	DROŹDŻE	GRZYBY NITKOWATE
<i>Acetobacter</i>	<i>Candida</i>	<i>Aspergillus</i>
<i>Acinetobacter</i>	<i>Cryptococcus</i>	<i>Cladosporium</i>
<i>Acinomyces</i>	<i>Debaryomyces</i>	<i>Corollaspora</i>
<i>Alcaligenes</i>	<i>Hansenula</i>	<i>Deudryphiell</i>
<i>Bacillus</i>	<i>Pichia</i>	<i>Gliocladium</i>
<i>Beneckea</i>	<i>Rhodotula</i>	<i>Lulworthia</i>
<i>Corynebacterium</i>	<i>Sporobolomyces</i>	<i>Penicillium</i>
<i>Mycobacterium</i>	<i>Torulopsis</i>	<i>Varicospora</i>
<i>Nocardia</i>	<i>Trichosporon</i>	
<i>Pseudomonas</i>		
<i>Xentomonas</i>		

Wykazano, że podatność węglowodorów na bioremediację zależy od masy cząsteczkowej i struktury związku chemicznego [3, 4, 5]. Niskocząsteczkowe *n*-alkany są toksyczne dla wielu mikroorganizmów i stąd stosunkowo trudno ulegają biodegradacji. Najłatwiej degradowane są *n*-alkany o długości łańcucha C10-C24. Wraz ze wzrostem długości łańcucha węglowego zmniejsza się podatność na degradację. Alkany o masie cząsteczkowej powyżej 500 nie mogą być już źródłem węgla i energii dla mikroorganizmów. Alifatyczne węglowodory są łatwiej degradowane niż aromatyczne, nasycone związki są szybciej utylizowane od nienasyconych. Związki o łańcuchach rozgałęzionych są trudniej degradowane od nierozgałęzionych, cykloalkany są wolniej degradowane niż odpowiadające im

*n*-alkany czy węglowodory rozgałęzione. Do trudno przyswajalnych należą PAH's, chloropochodne bifenyle, żywice i asfalteny. W procesach biodegradacji węglowodorów jest charakterystyczne zjawisko stosunkowo sprawnego usuwania dużej ilości zanieczyszczeń (50-90%) i utrudniona likwidacja pozostałej części [6, 7, 8].

Żaden z mikroorganizmów nie jest zdolny do biodegradacji wszystkich węglowodorów, poszczególne gatunki mogą przyswajając jedynie związki o określonej strukturze chemicznej.

Drobnoustroje, dla potrzeb procesów bioremediacji, izoluje się spośród mikroflory naturalnej występującej w zanieczyszczonym środowisku lub uzyskuje się metodami inżynierii genetycznej. W praktyce w proces biodegradacji zaangażowane są wyspecjalizowane zestawy (konsorcja mikroorganizmów), wykazujące szczególne uzdolnienia do degradacji określonych grup węglowodorów [9]. Konsorcja oprócz wysokiej aktywności detoksykacyjnej muszą szybko adaptować się w skażonym środowisku, współpracować z rodzimą mikroflorą i nie gromadzić toksycznych produktów pośrednich rozkładu.

Proces bioremediacji – obecnie podstawowa, najczęściej stosowana metoda – zależy od wielu czynników: rodzaju zanieczyszczenia, koncentracji, toksyczności, biodostępności, szybkości rozprzestrzeniania się zanieczyszczenia, obecności pożywek, aktywności enzymów glebowych. W bioremediacji stosowanych jest wiele rozwiązań technologicznych: uprawa gruntu (landfarming), kompostowanie, fitoremediacja, ryzoremediacja, remediacja w bioreaktorach. Główne strategie zwiększające efektywność procesów bioremediacji to: biostymulacja, mikrobiologiczna adaptacja, bioaugmentacja, połączenie fitoremediacji / ryzoremediacji z bioaugmentacją, wprowadzenie środków powierzchniowo-czynnych, wykorzystanie zjawisk kometabolizmu bakteryjnej chemotaksji, wspomaganie enzymami.

### 3. Ozonowanie

Od roku 2000 widoczne jest wzmożone zainteresowanie zastosowaniem gazowego ozonu do remediacji gruntów. Bardzo silne zdolności utleniające ozonu powodują, że związek ten znajduje zastosowanie do eliminowania szkodliwych zanieczyszczeń – usuwa całkowite lub częściowo wiele niebezpiecznych, niepodatnych na rozkład biologiczny substancji chemicznych.

Cząsteczka ozonu ( $O_3$ ) jest zbudowana z trzech atomów tlenu tworzących trójkąt równoramienny. Potencjał oksydacyjno-redukcyjny wynosi 2,07 V i zależy od wartości pH. W roztworze o pH 7 potencjał wynosi 1,65 V, w środowisku o  $pH \geq 11$  – 1,24 V. Rozpuszczalność ozonu w destylowanej wodzie w temperaturze 0-30°C jest trzynastokrotnie lepsza niż tlenu. Związek ten rozpuszcza się lepiej w zimnej wodzie niż w ciepłej. Czas połowicznego zaniku ozonu w powietrzu jest długi i sięga około 12 godzin. Rozpuszczony w wodzie rozpada się dużo szybciej niż w tlenie czy powietrzu. W zależności od jakości wody czas połowicznego rozpadu wynosi od sekund do godzin. Czas życia w roztworze wodnym jest tym krótszy, im wyższe jest pH, większa zawartość substancji organicznych i im niższe

stężenie węglanów. Przyjmuje się, że czas połowicznego rozpadu w wodzie destylowanej, w temperaturze pokojowej, wynosi 20-30 minut. Ozon rozpuszczony w wodzie o pH poniżej 7 nie reaguje z wodą i jest obecny w formie cząsteczkowej. Wzrost pH prowadzi do rozpadu związku do form bardzo reaktywnych – wolnych rodników (np.: rodniki hydroksylowe  $\cdot\text{OH}$ ) [10, 11].

Ozon w środowisku wodnym może reagować z różnymi substancjami według trzech mechanizmów: utlenienia i redukcji, cykloaddycji oraz substytucji elektrofilowej. W środowisku wodnym wyróżnia się dwa typy reakcji: reakcje bezpośrednie ozonu cząsteczkowego i reakcje pośrednie poprzez rodniki tworzące się w procesie rozpadu ozonu w wodzie. Bezpośredni atak ozonu na cząsteczkę substratu zachodzi poprzez dipolową cykloaddycję lub addycję elektrofilową. Reaktywnym miejscem cząsteczki są przede wszystkim wiązania wielokrotne (np. połączenia  $\text{C}=\text{C}$ ;  $\text{C}=\text{C}-\text{O}-\text{R}$ ;  $\text{CHOR}=\text{CH}-\text{X}$ ) lub atomy obdarzone ładunkiem ujemnym (N, P, O, S, węgiel nukleofilowy). Silną reaktywność ozonu wykazano w odniesieniu do związków aromatycznych posiadających w pozycji *orto* i *para* podstawniki typu:  $-\text{OH}$ ,  $-\text{CH}_3$ ,  $-\text{OCH}_3$ . Reakcje ozonu cząsteczkowego są wysoce selektywne, ograniczają się do nienasyconych związków alifatycznych oraz związków aromatycznych i aminowych. Powstałe produkty są bardzo nietrwałe i przekształcają się w łatwo biodegradowalne związki karbonylowe [12].

Pośredni atak odbywa się poprzez wolne rodniki hydroksylowe  $\text{HO}\cdot$  i hydroksynadtlenkowe  $\text{HO}_2\cdot$  tworzone podczas reakcji ozonu z wodą. Działanie rodników w porównaniu z ozonem cząsteczkowym jest mniej selektywne [13]. Szybkość rozkładu ozonu do rodników  $\text{HO}\cdot$  i  $\text{HO}_2\cdot$  wzrasta ze wzrostem pH – w środowisku zasadowym reakcje przebiegają głównie według mechanizmu rodnikowego.

#### 4. Remediacja gruntów z wykorzystaniem ozonu

Ozon zastosowano w badaniach laboratoryjnych do remediacji gleby zanieczyszczonej PAH's [14, 15, 16], olejem napędowym (ON) [17, 18, 19] oraz do usuwania PAH's z osadów ściekowych [20].

Ozonowaniu poddano piasek (100 g) o wilgotności 4,80% zanieczyszczony antracenenem (50,00 mg/kg). Przez taki piasek przepuszczano strumień powietrza z ozonem (40,00 mg  $\text{O}_3/\text{ml}$ ) i proces zakończono po przepuszczeniu 0,36 g utleniacza. Usunięto 47,83% antracenu. Zbadano wpływ stężenia antracenu na skuteczność eliminowania. Utlenianiu poddano piasek (100 g) o wilgotności 4,80% zawierający 10,00, 25,00, 50,00 mg/kg antracenu. Po zakończeniu procesu (0,16 g ozonu) stwierdzono ubytek 62,00, 55,20, 42,10% zanieczyszczeń. Określono wpływ wilgotności podłoża na efektywność procesu. Utlenianiu poddano piaski o wilgotności 0,00, 4,80, 9,10% zawierające antracenen (50,00 mg/kg). Stwierdzono, że wraz ze wzrostem wilgotności zmniejsza się efektywność ozonowania. Zwiększenie wilgotności podłoża do 9,10% spowodowało spadek efektywności remediacji o 7,50% [14].

W innych badaniach remediacji poddano piasek (100 g) o wilgotności 8,4% zanieczyszczony ON (1485 mg ON/kg). Przez piasek przepuszczono tlen z ozonem (119 mg O<sub>3</sub>/l), w temperaturze 25 °C. Ozonowanie kończono po przepuszczeniu 5 g O<sub>3</sub>. Usunięto 78,70% ON. Zbadano wpływ wilgotności podłoża na efektywność procesu eliminacji zanieczyszczeń. Utlenianiu poddano piaski o wilgotności 1,47, 8,39, 14,41% zawierające ON (1485 mg/kg) - usunięto odpowiednio 63,00, 88,00, 90,00% ON. Stwierdzono, że wraz ze wzrostem wilgotności zwiększa się efektywność ozonowania. Zwiększenie wilgotności podłoża do 14,41% spowodowało wzrost efektywności remediacji o 27% [17].

Podobnemu procesowi poddano glebę (80 g) o wilgotności 8,4%. zanieczyszczoną ON (10314 mg/kg). Przez układ przepuszczono strumień powietrza z ozonem (119 mg O<sub>3</sub>/ml). Proces kończono po przepuszczeniu 5 g O<sub>3</sub> – usunięto 94,00% ON. Do usunięcia 1 mg ON zużyto 32 mg O<sub>3</sub> [19].

Przeprowadzone badania wskazują, że ozonowanie, jako proces remediacji gleby (gruntu) zanieczyszczonej węglowodorami naftowymi, jest procesem uzależnionym od wielu czynników, takich jak: wilgotność, typ gleby, koncentracji zanieczyszczeń oraz pH. Proces ten jest bardziej efektywny do usuwania węglowodorów aromatycznych i alkenów niż alkanów. Ozonowanie jest stosunkowo szybką i skuteczną metodą usuwania zanieczyszczeń z gleby.

## 5. Bioremediacja gruntów wspomagana ozonowaniem

XXI wiek to rozpoczęcie badań – w skali laboratoryjnej – łączących ozonowanie z bioremediacją gruntów zanieczyszczonych węglowodorami: olejem napędowym [21], PAH's [20, 22, 23], kreozotem [24]. W wyniku reakcji ozonu cząsteczkowego lub produktów jego rozkładu (rodniki hydroksylowe  $\cdot\text{OH}$ , rodniki hydroksynadtlenkowe  $\cdot\text{OH}_2$ ) z węglowodorami powstają związki chemiczne lepiej rozpuszczalne w wodzie i bardziej podatne na biodegradację [25].

Porównano efekty bioremediacji, ozonowania oraz procesu bioremediacji wspomagane ozonowaniem dla dwóch rodzajów podłoży: piasku (2370,50 mg PAH's /kg) i torfu (1419,50 mg PAH's /kg) zanieczyszczonych olejem kreozotowym (fluoranten, fenantren, fluoren, piren, benzo(a)antracen, chryzen). Przez podłoża (3 g torfu, 15 g piasku) przepuszczono strumień powietrza z ozonem (1 mg O<sub>3</sub>/ml) z prędkością 1 l/min, przez 300 minut. Z zanieczyszczonego piasku usunięto 64% węglowodorów, zaś z torfu 41%. W trakcie czterotygodniowego procesu bioremediacji usunięto 30% węglowodorów z piasku i 56% z torfu z zastosowaniem autochtonicznej mikroflory. Poprzez połączenie ozonowania z bioremediacją usunięto 75% węglowodorów aromatycznych [24].

Analogiczne badania przeprowadzono dla piasku zanieczyszczonego PAH's (600 mg/g):naftalen, fenantren, fluoren, piren, benzo(a)piren, chryzen, antracen. W wyniku ozonowania (10 g piasku, 12 mg ozonu / dzień, 2 dni) usunięto 57% zanieczyszczeń. Przeprowadzenie procesu bioremediacji przez 30 dni pozwoliło na

rozłożenie zaledwie 30% zanieczyszczeń. Poprzez połączenie obu technik usunięto 65% węglowodorów [22].

Oceniano proces bioremediacji, ozonowanie oraz bioremediację wspomaganą ozonowaniem dla dwóch rodzajów złóż zanieczyszczonych olejem napędowym (piasek – 10,4 g ON/kg, torf – 12,5 g ON/kg). Przez podłoża (5 g torfu, 15 g piasku) przepuszczono mieszaninę powietrza z ozonem (5,0 mg/l) z prędkością 1,0 l/min, przez 300 minut. Zastosowanie ozonu pozwoliło usunąć z piasku 48% zanieczyszczeń, zaś z torfu 38%. Po bioremediacji (30 dni) usunięto 49% oleju napędowego z piasku, z torfu – 64%, w trakcie czterotygodniowego procesu z zastosowaniem autochtonicznej mikroflory. Jednakże poprzez połączenie bioremediacji i ozonowania usunięto z piasku 63,5-67% zanieczyszczeń, zaś z torfu 70-84%. Badania wykazują, że włączenie chemicznego utleniania do procesu remediacji gleby zanieczyszczonej olejem napędowym powoduje szybsze zmniejszenie stężenia zanieczyszczeń niż poprzez wyłącznie bioremediację. Podobnie jak proces ozonowania, proces bioremediacji wspomagany ozonowaniem jest bardziej efektywny do usuwania *n*-alkanów o krótszym łańcuchu węglowym (C11-C18) niż alkanów o większej ilości atomów węgla w cząsteczce (C19-C26) i alkanów rozgałęzionych (piasek, torf). Zastosowanie biodegradacji wspomaganą utlenianiem chemicznym jest wskazane do zwiększenia efektywności remediacji gruntów [21].

Obecnie na Politechnice Łódzkiej prowadzone są intensywne badania nad zastosowaniem ozonu w procesie bioremediacji gleby zanieczyszczonej olejem napędowym [26, 27, 28]. Porównano efektywność oczyszczania gruntów zanieczyszczonych węglowodorami przy zastosowaniu bioremediacji lub ozonowania oraz metody łączącej obie techniki: ozonowanie i bioremediację. Bioremediację prowadzono z udziałem mikroflory bytującej w zanieczyszczonym środowisku w ciągu dwóch miesięcy. Do procesu remediacji użyto glebę zanieczyszczoneą uprzednio olejem napędowym (1,5 g ON/kg gruntu, PKN Orlen S. A.). Zastosowano dawki ozonu od 36 do 90 g O<sub>3</sub>/m<sup>3</sup> przy prędkości przepływu gazu 40 dm<sup>3</sup>/h. Zastosowanie ozonu przed procesem bioremediacji skróciło o około 30% czas procesu remediacji.

## 6. Podsumowanie

Podstawowym sposobem remediacji gruntów zanieczyszczonych ropą naftową i produktami naftowymi jest bioremediacja. Wiele organizmów glebowych (bakterie, grzyby strzępkowe) jest zdolnych do rozkładu węglowodorów naftowych w warunkach tlenowych, jak i beztlenowych.

Większość węglowodorów wchodzących w skład ropy naftowej i jej produktów to związki stabilne chemicznie i proces bioremediacji przebiega stosunkowo trudno.

W ostatnich latach podjęto próby bioremediacji zanieczyszczeń związkami ropopochodnymi poprzedzonej utlenianiem chemicznym (ozon). Wstępne utlenienie węglowodorów czyni je łatwiej przyswajalnymi dla mikroorganizmów, a tym samym

bardziej podatnymi na biodegradację. Użycie ozonu jest szczególnie odpowiednie do usuwania skażeń wywołanych wyciekami ropy naftowej i jej pochodnymi. Najbardziej podatne na działanie ozonu są bardzo toksyczne związki aromatyczne. Włączenie ozonowania jako czynnika utleniającego może stanowić najbardziej skuteczną i stosunkowo najmniej inwazyjną metodę intensyfikacji bioremediacji. Konieczne jest prowadzenie dalszych badań nad procesem bioremediacji wspomaganym ozonowaniem.

**Krzysztof Krosowiak** jest stypendystą projektu współfinansowanego ze środków Europejskiego Funduszu Społecznego oraz ze środków Budżetu Państwa (numer umowy Z/2.10/II/2.6/04/05/U/2/06).

## Literatura

- [1] **Watkinson R., Morgan J.:** Physiology of aliphatic hydrocarbons – degrading microorganisms. *Biodegradation* **1**, 79-91, (1990).
- [2] **Juhász A.L., Naidu R.:** Bioremediation of high molecular weight polycyclic aromatic hydrocarbons: a review of the microbial degradation of benzo[*a*]pyrene. *Int. Biodeter. Bioder.* **45**, 57-88, (2000).
- [3] **Cerniglia C.E.:** Fungal metabolism of polycyclic aromatic hydrocarbons: past, present and future applications in bioremediation. *J. Ind. Microbiol. Biot.* **19**, 324-333, (1997).
- [4] **Aidberger H., Hasinger M., Braun R., Loibner A.P.:** Potential of preliminary test methods to predict biodegradation performance of petroleum hydrocarbons in soil. *Biodegradation* **16**, 115-125, (2005).
- [5] **Kwapisz E.:** Szlaki tlenowej biodegradacji węglowodorów ropy naftowej. *Biotechnologia* **2 (73)**, 166-168, (2006).
- [6] **Bento F.M., Camargo F.A. O., Okeke B.:** Comparative bioremediation of soils contaminated with diesel oil by natural attenuation, biostimulation and bioaugmentation. *Bioresour. Technol.* **96**, 1049-1055, (2005).
- [7] **Ghazali F.M., Rahman R.N.Z.A., Salleh A., Basir M.:** Biodegradation of hydrocarbons in soil by microbial consortium. *Int. Biodeter. Bioder.* **54**, 61-67, (2004).
- [8] **Aichberger H., Hasinger M., Braun R., Loibner P.A.:** Potential of preliminary test methods to predict biodegradation performance of petroleum hydrocarbons in soil. *Biodegradation* **16**, 115-125, (2005).
- [9] **Kwapisz E., Polak J., Wojdowska W., Wasiak M., Bielecki S.:** Charakterystyka szczepu *Gordonia alkanivorans* S7 degradującego węglowodory oleju napędowego w obecności azotanów. *Ochrona przed korozją* **9S/A**, 47-49, (2006).
- [10] **Krosowiak K., Śmigielski K., Dziugan P.:** Zastosowanie ozonu w przemyśle spożywczym. *Przemysł Spożywczy* **11**, 26-29, (2007).
- [12] **Miller J.:** Ozon-właściwości, metody oznaczania. W: Występowanie i właściwości ozonu. Polska Akademia Nauk, Łódź, 29-63, (2005).
- [12] **Biń A.K.:** Ozon w środowisku wodnym. W: Występowanie i właściwości ozonu. Polska Akademia Nauk, Łódź, 140-187, (2005).

- [13] **Perkowski J., Kos L.:** Wykorzystanie ozonu w technologii oczyszczania ścieków. W: Zastosowanie ozonu, Polska Akademia Nauk, Łódź, 13-78, (2005).
- [14] **Zang H., Ji L., Wu F., Tan J.:** In situ ozonation of anthracene in unsaturated porous media. *J. Hazard. Mater.* **B 120**, 143-148, (2005).
- [15] **Rivas F. J.:** Polycyclic aromatic hydrocarbons sorbed on soil: A short review of chemical oxydation based treatments. *J. Hazard. Mater.* **B 138**, 234-251, (2006).
- [16] **O'Mahony M.M., Dobson A.D. W., Barnes J.D., Singleton I.:** The use of ozone in the remediation of polycyclic aromatic hydrocarbon contaminated soil. *Chemosphere* **63**, 307-314, (2006).
- [17] **Choi H., Lim H.N., Kim J., Hwang T.M., Kang J. W.:** Transport characteristics of gas phase ozone in unsaturated porous media for in-situ chemical oxidation. *J. Contam. Hydrol.* **57**, 81-98, (2002).
- [18] **Lee B.T., Kim K.W.:** Ozonation of diesel fuel in unsaturated porous media. *Appl. Geochem.* **17**, 1165-1170, (2002).
- [19] **Yu D.Y., Nangoo K., Wookeun B., Banks M.K.:** Characteristics in oxidative degradation by ozone for saturated hydrocarbons in soil contaminated with diesel fuel. *Chemosphere* **66**, 799-807, (2007).
- [20] **Martinez-Bernal A., Carrere H., Paturea D., Delgenes J.P.:** Combining anaerobic digestion and ozonation to remove PAH from urban sludge. *Process. Biochem.* **40**, 3244-3250, (2005).
- [21] **Goi A., Trapido M., Kukik N., Palmroth M.R.T., Tuhkanen T.:** Ozonation and Fenton Treatment for Remediation of Diesel Fuel Contaminated Soil. *Ozone – Sci. Eng.* **28**, 37-46, (2006).
- [22] **Nam K., Kukor J.:** Combined ozonation and biodegradation for remediation of mixtures of polycyclic aromatic hydrocarbons in soil. *Biodegradation* **11**, 1-9, (2000).
- [23] **Haapea P., Tuhkanen T.:** Integrated treatment of PAH contaminated soil by soil washing, ozonation and biological treatment. *J. Hazard. Mater.* **B 136**, 244-250, (2006).
- [24] **Kulik N., Goi A., Trapido M., Tuhkanen T.:** Degradation of polycyclic aromatic hydrocarbons by combined chemical pre-oxidation and biotemediation in creosote contaminated soil. *J. Environ. Manage.* **78**, 382-391, (2006).
- [25] **Ahn Y., Jung H., Tatavarty R., Choi H., Yang J. W., Kim I. S.:** Monitoring of petroleum hydrocarbon degradative potential of indigenous microorganisms in ozonated soil. *Biorgradation* **16**, 45-56, (2005).
- [26] **Krosowiak K., Śmigielski K., Kwapisz E., Gibka J.:** Ozon w remediacji gleby skażonej olejem napędowym. 50 Jubileuszowy zjazd Polskiego Towarzystwa Chemicznego oraz Stowarzyszenia Inżynierów i Techników Przemysłu Chemicznego. Toruń, 258 (2007).
- [27] **Krosowiak K., Kwapisz E., Śmigielski K., Gibka J.:** Ozonation and bioremediation for remediation of diesel fuel contaminated soil. 50 Jubileuszowy zjazd Polskiego Towarzystwa Chemicznego oraz Stowarzyszenia Inżynierów i Techników Przemysłu Chemicznego. Toruń, 258 (2007).
- [28] **Krosowiak K., Kwapisz E., Śmigielski K.:** Bioremediacja gleby skażonej olejem napędowym wspomagana ozonowaniem. III Krajowy Kongres Biotechnologii. Poznań, 55 (2007).

## **REMEDIATION OF SOIL CONTAMINATED WITH PETROLEUM HYDROCARBONS**

### **Summary**

A method of remediation of soil contaminated with petroleum hydrocarbons as well as the parameters that influence effectiveness of the process has been discussed. The bioremediation technologies and their possible modifications by incorporating the chemical step – ozone treatment has been also presented.

Institute of General Food Chemistry  
Technical University of Lodz