

Teresa Steliga*, Piotr Kapusta, Anna Turkiewicz**,
Piotr Jakubowicz***

**OPTYMALIZACJA BIODEGRADACJI *IN SITU*
ODPADÓW WIERTNICZYCH
ZANIECZYSZCZONYCH SUBSTANCJAMI ROPOPOCHODNYMI**

1. WPROWADZENIE

Gospodarka odpadami wiertniczymi stanowi jeden z kluczowych problemów ekologicznych, jakie stają przed branżą górnictwa ropy i gazu. Odpady wiertnicze były gromadzone sukcesywnie w dołach urobkowych w pobliżu wiertni. W skład odpadu wchodziły zużyta płuczka oraz zwierciny zawierające cały przewiercony profil litologiczny odwiertu, zanieczyszczone podczas wiercenia substancjami ropopochodnymi. Pod względem chemicznym odpady te stanowią zróżnicowane, wieloskładnikowe układy, które podczas deponowania i prowadzenia wstępnych procesów oczyszczania ulegały zmianom. Istotnym parametrem określającym zachodzące zmiany w składowanych odpadach jest obecność zanieczyszczeń ropopochodnych, które starzeją się wskutek przebiegu wielu procesów m.in. odparowania, rozpuszczania czy biodegradacji.

Warunkiem wyboru optymalnej metody oczyszczania dołów urobkowych z zanieczyszczeń ropopochodnych jest odpowiednia, interdyscyplinarna analiza wyników uzyskanych z badań laboratoryjnych i terenowych środowiska gruntowo-wodnego. Prawidłowo wykonane badania pozwalają na określenie najodpowiedniejszych technologii likwidacji zanieczyszczeń substancjami ropopochodnymi. Warunkiem koniecznym jest uwzględnienie zagadnień związanych z geotechniką, hydrologią, gleboznawstwem, chemią i geochemią substancji ropopochodnych oraz z mikrobiologicznym rozkładem tych substancji w środowisku gruntowo-wodnym [1, 8].

Biodegradacja zanieczyszczeń ropopochodnych w skażonym środowisku jest uzależniona zarówno od czynników abiotycznych, jak i biotycznych.

* Instytut Nafty i Gazu, O/Krosno

** Instytut Nafty i Gazu, O/Kraków

Należą do nich [2]:

- właściwości fizykochemiczne odpadu wiertniczego/gleby,
- stężenie i struktura chemiczna zanieczyszczeń,
- stężenie związków biogenych (azotu, fosforu),
- temperatura,
- zawartość tlenu,
- wilgotność,
- odczyn (pH) odpadu,
- zawartość związków organicznych,
- obecność związków toksycznych,
- skład ilościowy i jakościowy mikroorganizmów obecnych w odpadzie.

Kontrola powyższych parametrów, obok niezaprzeczalnych korzyści wynikających ze śledzenia postępu procesów oczyszczania, pozwoli także na uruchomienie środków zaradczych w momencie obniżenia się ich skuteczności.

Jednocześnie należy zwrócić uwagę na fakt, że proces biodegradacji zanieczyszczeń ropopochodnych w odpadach wiertniczych/glebach jest wypadkową wielu procesów zależnych od warunków fizyko-chemiczno-biologicznych, dlatego też wymaga zbadania wielu uwarunkowań oraz opracowania skutecznych sposobów sterowania przebiegiem tego procesu [2, 6, 7].

Istnieją dwie strategie oczyszczania gleb:

- 1) *in situ* (*on site*),
- 2) *ex situ* (*off site*).

Porównując wymienione metody można stwierdzić, że pomimo zalet, którymi charakteryzuje się metoda *ex situ* oczyszczania odpadów/gleby z zanieczyszczeń ropopochodnych, coraz częściej wybiera się biodegradację substancji ropopochodnych bezpośrednio w terenie (metody *in situ*) [2, 5] ze względu na niższe koszty oraz możliwość uniknięcia deformacji struktury gruntu i rzeźby terenu oraz nienaruszania infrastruktury technicznej.

W toku wieloletnich prac badawczych prowadzonych w warunkach laboratoryjnych i terenowych opracowano w INiG technologię oczyszczania odpadów wiertniczych z zanieczyszczeń ropopochodnych *in situ*, która obejmuje następujące etapy [4, 5, 6]:

1. wstępną rekultywację terenu polegającą na usunięciu zanieczyszczeń ropopochodnych z głębszych warstw poprzez drenaż melioracyjno-odciekowy,
2. bioremediację podstawową symulowaną poprzez biowentylację (dostarczenie tlenu przez napowietrzenie terenu) oraz wzbogacenie środowiska gruntowego w składniki biogenne wspomagające rozwój mikroflory autochtonicznej,
3. bioaugmentację polegającą na wprowadzeniu do ekosystemu oczyszczanego terenu biopreparatu zawierającego aktywną zawiesinę mikroorganizmów autochtonicznych.

Cały cykl oczyszczania odpadów wiertniczych z zanieczyszczeń ropopochodnych kontrolowano za pomocą opracowanej metodyki analitycznej wykorzystującej połączenie ekstrakcji rozpuszczalnikowej modyfikowanej ultradźwiękami z chromatografią gazową, która umożliwia określenie sumarycznej zawartości zanieczyszczeń ropopochodnych (TPH), jak również identyfikację i ilościowe oznaczenie węglowodorów wchodzących w skład

zanieczyszczeń ropopochodnych. Pozwala ona na zaobserwowanie zmian zawartości poszczególnych węglowodorów wchodzących w skład zanieczyszczeń ropopochodnych podczas procesu ich biodegradacji w kolejnych etapach oczyszczania odpadów wiertniczych.

Ponadto umożliwia ona chromatograficzną identyfikację jakościową i ilościową węglowodorów trudno biodegradowalnych z grupy izoprenoidów: pristanu (Pr) i fitanu (F), a wartości stosunków n-C₁₇/Pr i n-C₁₈/F przyjęto jako wskaźniki służące do oceny stopnia biodegradacji zanieczyszczeń ropopochodnych [3, 6].

Wyniki analiz chromatograficznych w połączeniu z badaniami mikrobiologicznymi stanowią podstawowe narzędzie przy opracowywaniu biopreparatu na bazie mikroorganizmów autochtonicznych o profilu ściśle dostosowanym do chemicznego charakteru zanieczyszczeń występujących na oczyszczanych terenach.

2. CHARAKTERYSTYKA MATERIAŁU BADAWCZEGO

Odpady wiertnicze pochodzące z zastarzałych dołów urobkowych na kopalni Grabownica, które przed laty częściowo poddano wstępnym procesom mającym na celu ich unieszkodliwienie tj. zestalenie, czy zmieszanie z glebą, nadal ze względu na wysoką zawartość zanieczyszczeń ropopochodnych stanowią duże zagrożenie dla środowiska.

Przedmiotem badań przedstawionych w artykule był zastarzały odpad wiertniczy zmieszany z glebą pochodzący z dołu urobkowego Graby-10.

Wyniki analiz chemicznych zestawione w tabeli 1 charakteryzują odpad pod kątem zawartości substancji ropopochodnych (TPH) i innych zanieczyszczeń mających wpływ na proces biodegradacji. Ze względu na zróżnicowaną zawartość substancji ropopochodnych, próbki do analiz pobrano z różnych punktów dołu urobkowego Graby-10 o widocznej zróżnicowanej zawartości zanieczyszczeń (Próbka Nr 1 – zachodnia, Próbka Nr 2 – środkowa, Próbka Nr 3 – wschodnia część dołu).

Tabela 1

Zawartość wybranych składników chemicznych w próbkach odpadu z dołu urobkowego Graby-10

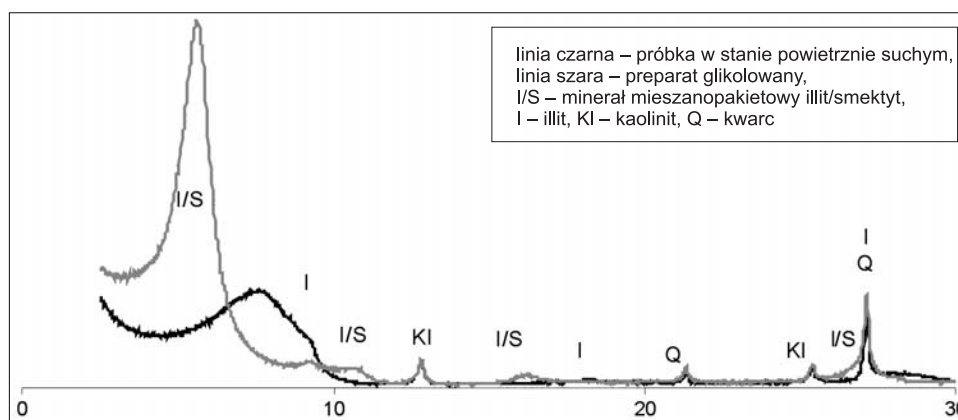
Nr próbki	Odczyn (pH)	Wilgotność %	ChZT _(Cr) g O ₂	TPH g/kg s.m.	Fenole mg/kg s.m.	NH ₄ ⁺ mg/kg s.m.	NO ₃ ⁻ mg/kg s.m.	PO ₄ ³⁻ mg/kg s.m.	Fe ₂ O ₃ g/kg s.m.	Zawartość toksycznych metali ciężkich mg/kg s.m.				
										Zn	Cr	Pb	Cd	Mn
1	6,32	26,7	44,5	61,24	11,2	7,3	31,2	75,8	102,7	29,0				
2	6,23	31,9	79,2	123,28	16,2	6,8	28,3	80,5	103,8	32,1				
3	6,04	28,7	59,1	99,24	10,8	8,3	29,2	62,3	97,8	39,2				

Pobrane próbki odpadu z dołu urobkowego Graby-10 charakteryzują się zróżnicowanymi zawartościami zanieczyszczeń ropopochodnych w zakresie od 61,24 g/kg s.m. do 123,28 g/kg s.m. W badanych próbkach odpadu stwierdzono również obecność dużych

ilości żelaza i manganu oraz nieznacznie podwyższoną zawartość metali ciężkich. Obliczone na podstawie analiz chemicznych proporcje zawartości azotu do fosforu odbiegają znacznie od optymalnego poziomu (N:P = 10:1) i zawierają się w granicach od 1:9 do 1:8, co dowodzi, że procesy mikrobiologiczne są zahamowane i bez korekty ilości tych składników autochtoniczna flora bakteryjna nie zostanie uaktywniona. Ponadto odczyn (pH) odpadu kształtuje się na poziomie 6,04÷6,32 i odbiega od optymalnego, który powinien wynosić 7,5÷7,8. Wilgotność odpadu kształtuje się na zadowalającym poziomie od 24,7 do 31,9%, który jest zbliżony do optymalnej wilgotności gleby wynoszącej dla procesu biodegradacji aerobowej 7÷30% [1, 2].

Porównanie zawartości poszczególnych zidentyfikowanych węglowodorów stanowiących zanieczyszczenia ropopochodne próbek z dołu urobkowego Graby-10 wskazuje, że największy udział w ogólnej ilości zanieczyszczeń ropopochodnych mają węglowodory z zakresu n-C₁₆–n-C₂₀ (13,992÷9,363%). Zawartość węglowodorów z zakresu n-C₉–n-C₁₅ utrzymywała się na stosunkowo niskim poziomie od 0,601 do 1,382%, natomiast węglowodorów ciężkich n-C₂₁–n-C₃₆ kształtowała się w granicach 0,699÷1,231%. Analiza chromatograficzna wykazała obecność węglowodorów trudno biodegradowalnych przistanu w ilości 3,123 g/kg s.m. i fitanu – 1,245 g/kg s.m. Węglowodory aromatyczne w badanych próbkach występują w śladowych ilościach.

Analiza mineralogiczna wykazała w odpadzie z dołu urobkowego Graby-10 obecność zróżnicowanych ilości kwarcu, skalenia, kalcytu i dolomitu oraz minerałów ilastych. Wydzieloną z próbki frakcję ilastą poddano analizie rentgenowskiej (rys. 1), która wykazała, że w badanej próbce występuje minerał mieszanopakietowy illit/smektyt o zawartości pakietów smektytowych około 90%. Minerale ilaste zwiększają sorpcję zanieczyszczeń ropopochodnych, która wzrasta wraz z czasem zalegania.



Rys. 1. Dyfraktogram rentgenowski frakcji ilastej < 2 μm

Wykonane w Zakładzie Mikrobiologii INiG analizy mikrobiologiczne wykazały obecność mikroorganizmów utleniających węglowodory w ilości 2·10⁵ komórek/g odpadu pochodzącego z dołu urobkowego Graby-10, które stanowiły bazę wyjściową do opracowania biopreparatu.

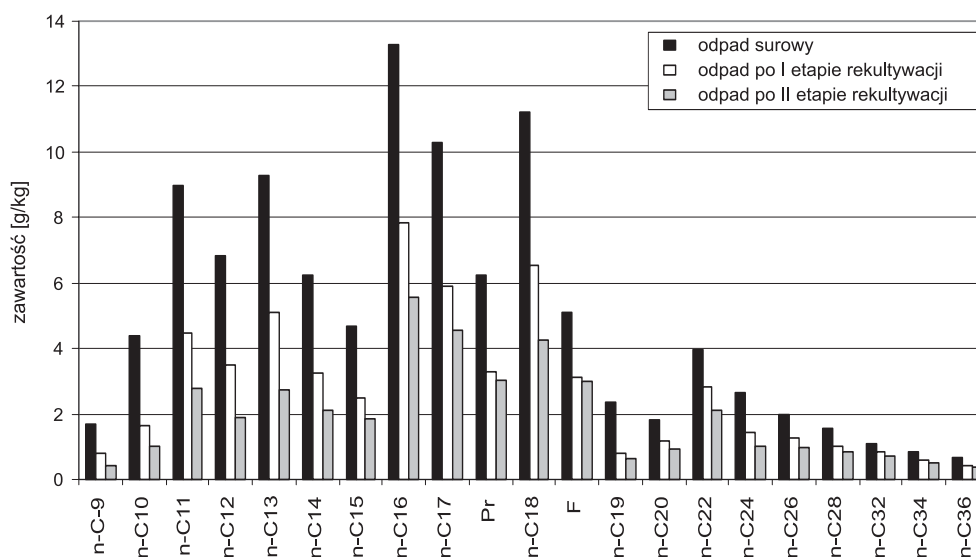
Opad wiertniczy z dołu urobkowego Graby-10 zmieszany z glebą jest silnie zdegradowany, o czym świadczy stosunek C:N wynoszący 835:1.

3. WSTĘPNA REKULTYWACJA

Celem prowadzonych wstępnych zabiegów rekultywacyjnych było maksymalne obniżenie zawartości zanieczyszczeń ropopochodnych w odpadzie z dołu urobkowego Graby-10, co umożliwiło przeprowadzenie dalszych etapów oczyszczania.

Zabieg rekultywacyjny polegał na przeprowadzeniu drenażu melioracyjno-odciekowego przez okres 18 miesięcy. Odrywająca z terenu dołu urobkowego woda wraz z zanieczyszczeniami ropopochodnymi sphywała do rowu odciekowego, a następnie była gromadzona w łapaczce zainstalowanej w dolnej części rowu. Zebraną wodę wraz z zanieczyszczeniami ropopochodnymi wywożono do instalacji oczyszczania ścieków eksploatacyjnych w Kopalni „Grabownica”.

W wyniku przeprowadzonego procesu rekultywacyjnego zawartość zanieczyszczeń ropopochodnych (TPH) uległa znacznemu obniżeniu: w części wschodniej dołu urobkowego Graby-10 do poziomu 31,215 g/kg s.m., co stanowi 48,9% redukcji, w środkowej części do 58,756 g/kg s.m. (52,7% redukcji) i w części zachodniej do 42,747 g/kg s.m., co stanowi 56,9%.



Rys. 2. Porównanie zawartości zanieczyszczeń ropopochodnych w odpadzie wiertniczym z dołu urobkowego Graby-10 po zabiegach rekultywacji wstępnej

Analiza chromatograficzna zanieczyszczeń ropopochodnych (rys. 2) prowadzona podczas przebiegu wstępnej rekultywacji terenu dołu urobkowego Graby-10 wykazała, że obniżenie zawartości węglowodorów ropopochodnych jest szczególnie widoczne dla węglowo-

dorów o długości łańcucha n-C₉–n-C₁₆, dla których stopień redukcji mieści się w zakresie 88,7÷55,8%. Nieznacznie niższy stopień obniżenia zanotowano dla węglowodorów z zakresu n-C₁₇–n-C₂₂ w granicach 61,4÷50,7%. W przypadku ciężkich węglowodorów o dłuższych łańcuchach węglowych (n-C₂₃–n-C₃₆) stopień redukcji wahał się w granicach 29,7÷41,8%.

Odpad/gleba z dołu urobkowego Graby-10 po przeprowadzonym zabiegu rekultywacji nadal jest silnie zdegradowany, gdyż stosunek C:N kształtuje się na poziomie od 98:1 do 128:1.

4. OMÓWIENIE WYNIKÓW BADAŃ LABORATORYJNYCH PROCESU BIODEGRADACJI ZANIECZYSZCZEŃ ROPOPOCHODNYCH (METODA *EX SITU*)

Odpad z dołu urobkowego Graby-10 po procesie wstępnej rekultywacji posłużył jako materiał w badaniach laboratoryjnych realizowanych metodą *ex situ*.

Pomimo że przetransponowanie wyników badań laboratoryjnych na potrzeby oczyszczania odpadów wiertniczych w terenie (metodą *in situ*) nie jest łatwe ze względu na dużą złożoność i konieczność brania pod uwagę wielu uwarunkowań oraz opracowanie sposobów skutecznego sterowania przebiegiem biodegradacji zanieczyszczeń ropopochodnych, to jednak pozwalają one na:

- kontrolę przebiegu procesów oczyszczania odpadu wiertniczego z dołu urobkowego,
- dobór optymalnych dawek wapna nawozowego i nawozów mineralnych,
- wstępne określenie ram czasowych prowadzenia poszczególnych etapów oczyszczania,
- zapoznanie się z efektywnością opracowanego biopreparatu na bazie mikroorganizmów autochtonicznych.

Ze względu na wysoką zawartość w odpadzie wiertniczym z dołu urobkowego Graby-10 zanieczyszczeń ropopochodnych oraz minerałów ilastych o pęczniejącej strukturze, podjęto działania mające na celu modyfikację struktury odpadu. Działania te polegały na zmieszaniu odpadu z dołu urobkowego z „czystą ziemią” w stosunku 10:1. Zawartość zanieczyszczeń ropopochodnych uległa obniżeniu o 6% i wyniosła 32,271 g/kg s.m.

Badania laboratoryjne przeprowadzono na stanowisku badawczym, na którym badany odpad wiertniczy z dołu urobkowego Graby-10 umieszczono w pryzmach. Pod pryzmami, w podsypce żwirowej, ułożono perforowane rury służące do napowietrzania badanej gleby przy użyciu powietrza z agregatu sprężarkowego. Zapotrzebowanie na tlen odpadu (gleby) zanieczyszczonego substancjami ropopochodnymi jest wielokrotnie większe niż analogicznej gleby wolnej od zanieczyszczeń i jego niedostatek jest istotnym czynnikiem ograniczającym intensywność bioremediacji. W trakcie prowadzonych badań laboratoryjnych stworzono korzystne warunki do prawidłowego przebiegu procesu biodegradacji węglowodorów poprzez regulację pH – dawkowanie węgla wapnia (wapno nawozowe) w ilości 1,0÷1,5 g/kg oraz dostarczenie odpowiedniej dawki substancji biogennej (związki azotu i fosforu) w postaci saletry amonowej w ilości 2,0÷2,5 g/kg oraz „Azofoski” w ilości 3,0÷3,5 g/kg odpadu.

Dobór tych dawek umożliwił osiągnięcie optymalnych warunków [2, 7] przebiegu procesu biodegradacji podstawowej – pH ustalone na poziomie ~7,5 oraz stosunek N:P wy-

noszący 10:1. Wapń pochodzący z węglanu wapnia sprzyja tworzeniu się struktury gruzelkowej, powodując koagulację koloidów glebowych, dzięki czemu poprawiają się warunki powietrzno-wodne w odpadzie. Wpływa także na odczyn odpadu i zwiększa przeżywalność mikroorganizmów poprzez ochronę ich błon komórkowych przed dezintegrującym wpływem węglowodorów alifatycznych. Temperaturę wewnątrz przyzmy utrzymywano na poziomie $17\div 20^{\circ}\text{C}$, gdyż taką wartość temperatury przyjęto jako możliwą do osiągnięcia w warunkach terenowych w sezonie letnim w umiarkowanej strefie klimatycznej. Temperatura jest czynnikiem, od którego zależy aktywność drobnoustrojów, a tym samym intensywność rozkładu węglowodorów. Optymalny zakres temperatur dla większości bakterii wynosi $20\div 38^{\circ}\text{C}$, a więc większość procesów bioremediacyjnych przeprowadza się w mezofilnym zakresie temperatury $20\div 40^{\circ}\text{C}$. Wilgotność utrzymywano na poziomie $20\div 25\%$, stosując zraszanie wodą.

Dzięki opracowanej metodyce chromatograficznej możliwe było kontrolowanie przebiegu biodegradacji zanieczyszczeń ropopochodnych.

W wyniku prowadzonego w warunkach laboratoryjnych procesu bioremediacji podstawowej stymulowanej poprzez dobór optymalnych parametrów jej przebiegu na podstawie wykonanych analiz chromatograficznych można stwierdzić, że po okresie 12 tygodni nastąpiła znaczna redukcja zanieczyszczeń ropopochodnych z 32,271 do 12,712 g/kg s.m. Najwyższy stopień obniżenia zawartości węglowodorów zauważono dla szeregu alifatycznego n-C₁₃-n-C₂₀ w zakresie $69,5\div 72,5\%$, a w przypadku cięższych węglowodorów o długości łańcucha od n-C₂₁-n-C₃₆ biodegradacja zachodziła w granicach $28,2\div 56,3\%$.

Bioremediacja podstawowa polegająca na uaktywnieniu jedynie naturalnej mikroflory skażonego terenu, co wykorzystano do obniżenia koncentracji zanieczyszczeń ropopochodnych, spowodowała wzrost liczebności mikroorganizmów zdolnych do biodegradacji zanieczyszczeń z $2\cdot 10^5$ do $6\cdot 10^6$ komórek/g odpadu.

Na podstawie przeprowadzonych badań mikrobiologicznych odpadu z dołu urobkowego Graby-10 w połączeniu z wynikami analiz chromatograficznych zanieczyszczeń ropopochodnych zawartych w odpadzie, opracowano biopreparat z wyizolowanych, wyselekcjonowanych i namnożonych mikroorganizmów autochtonicznych ukierunkowanych na biodegradację zidentyfikowanych wcześniej zanieczyszczeń ropopochodnych. Biopreparat opracowany w Zakładzie Mikrobiologii INiG zawierał 31 kultur bakteryjnych pochodzących z próbek odpadu z dołu urobkowego Graby-10 należących do rodzajów: *Acinetobacter* sp., *Alcaligenes* sp., *Bacillus* sp., *Flavobacterium* sp., *Mycobacterium* sp., *Nocardia* sp., *Pseudomonas* sp. i *Sphingomonas* sp. Biopreparat sporządzono w postaci aktywnej zawiesiny o stężeniu $1\cdot 10^9$ jkt/cm³.

Przy sporządzaniu biopreparatu brano pod uwagę własności mikroorganizmów, a w szczególności:

- ruchliwość,
- zdolność wzrostu w warunkach tlenowych i beztlenowych,
- zdolność wzrostu w szerokim przedziale temperaturowym ($4\div 40^{\circ}\text{C}$),
- zdolność wzrostu w szerokim zakresie odczynu środowiska ($\text{pH} = 6,0\div 8,5$),
- zdolność do wykorzystywania węglowodorów jako jedyne źródła węgla w procesach życiowych mikroorganizmów.

Etap bioaugmentacji w ramach procesu oczyszczania odpadu z dołu urobkowego, realizowany przez inokulację biopreparatem sporządzonym na bazie mikroorganizmów autochtonicznych, w warunkach laboratoryjnych przeprowadzono w dwóch seriach trwających po 12 tygodni. Etap ten umożliwił obniżenie zawartości zanieczyszczeń ropopochodnych do poziomu 2,247 g/kg s.m. – zbliżonego do poziomu „tła” na otaczającym terenie.

Analiza chromatograficzna wykazała, że najszybciej zachodzi biodegradacja węglowodorów alifatycznych (n-alkanów) o długości łańcucha węglowego n-C₁₃–n-C₂₂, które są substancjami najchętniej wykorzystywanymi przez mikroorganizmy. Stopień obniżenia ich zawartości mieści się w przedziale 92,3÷96,3%. Węglowodory z zakresu n-C₂₃–n-C₃₆ ulegają biodegradacji w nieco mniejszym, lecz także wysokim stopniu (68,7÷89,2%), co dowodzi, że opracowany biopreparat posiada wysoką efektywność oraz szerokie spektrum działania, gdyż obniżenie zawartości jest widoczne prawie dla wszystkich składników węglowodorowych wchodzących w skład zanieczyszczeń ropopochodnych w oczyszczanym odpadzie.

Obliczone wskaźniki oceny stopnia biodegradacji węglowodorów ropopochodnych w kolejnych etapach oczyszczania odpadu wiertniczego ulegają odpowiednio zmniejszeniu (tab. 2), co dowodzi, że biodegradacja przebiega na zadowalającym poziomie.

Tabela 2

Zestawienie wskaźników określających stopień biodegradacji analitów ropopochodnych po przeprowadzeniu poszczególnych etapów procesu oczyszczania w warunkach laboratoryjnych (metoda *ex situ*)

Wskaźnik	Po rekultywacji i zmieszaniu z „czystą ziemią”	Po bioremediacji podstawowej	Po inokulacji mikroorganizmami autochtonicznymi
n-C ₁₇ /Pr	4,514	1,179	0,072
n-C ₁₈ /F	3,463	0,894	0,098

Prowadzone badania laboratoryjne wykazały, że wysoką efektywność procesu bioaugmentacji z wykorzystaniem biopreparatu na bazie mikroorganizmów autochtonicznych można osiągnąć wówczas, gdy poziom zanieczyszczeń ropopochodnych nie przekracza 15÷20 g/kg s.m. Przy wyższych stężeniach substancji ropopochodnych (TPH) proces oczyszczania po krótkim okresie (około 5 tygodni) zostaje zahamowany i zawartość zanieczyszczeń ustala się na stałym, wysokim poziomie.

Analiza mikrobiologiczna wykazała, że w wyniku przeprowadzonej inokulacji biopreparatem na bazie mikroorganizmów autochtonicznych wzrosła liczba mikroorganizmów degradowujących węglowodory ropopochodne do poziomu $7 \cdot 10^7$ komórek/g odpadu.

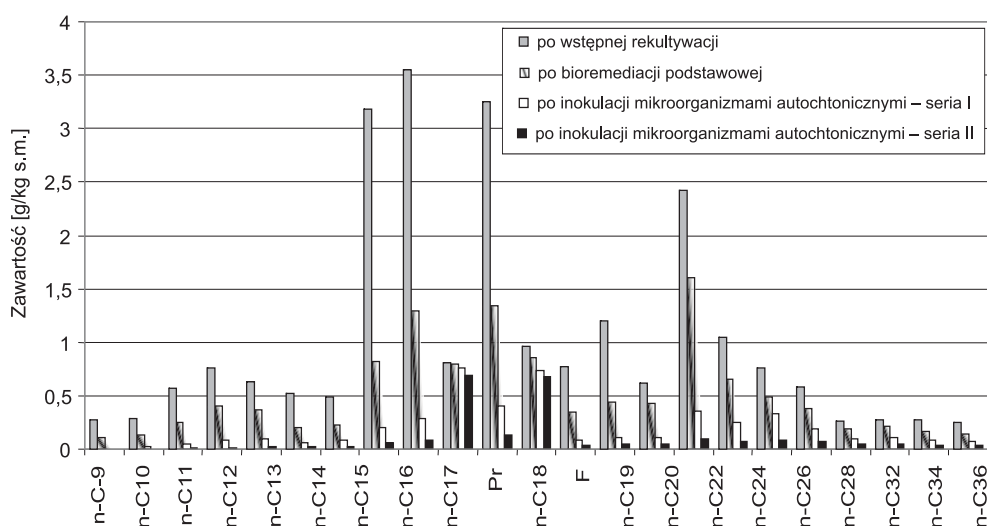
5. OMÓWIENIE WYNIKÓW BIODEGRADACJI ZANIECZYSZCZEŃ ROPOPOCHODNYCH METODĄ *IN SITU*

Przeprowadzone badania w warunkach laboratoryjnych stanowią podstawę opracowania wytycznych prowadzenia procesu bioremediacji substancji ropopochodnych z odpadu pochodzącego z dołu urobkowego Graby-10 w warunkach przemysłowych metodą *in situ*.

Po zabiegu wstępnej rekultywacji opisanym powyżej, nawieziono warstwę „czystej ziemi”, którą równomiernie rozprowadzono i dokładnie wymieszano z powierzchniową warstwą odpadu, starając się zachować proporcje określone w badaniach laboratoryjnych.

Proces bioremediacji podstawowej przeprowadzono poprzez dawki wapna nawozowego, a następnie nawozów mineralnych w dawkach ustalonych w badaniach laboratoryjnych. Prowadzono ciągły monitoring własności fizyko-chemicznych oczyszczanego odpadu, starając się zachować optymalne wartości parametrów: pH \sim 7,5 oraz N:P = 10:1 poprzez zastosowanie korekty wyznaczonych dawek substancji biogennych. W okresie letnim, przy zbyt małej ilości opadów, stosowano zraszanie oczyszczanego terenu wodą w celu utrzymania optymalnej wilgotności odpadu. Zabieg napowietrzania realizowano poprzez częste przekopywanie terenu dołu urobkowego za pomocą kultywatora. Proces biodegradacji podstawowej w warunkach terenowych prowadzono przez okres 18 miesięcy dozując określone dawki wapna nawozowego i nawozów mineralnych w okresie wiosennym i jesiennym. Zawartość zanieczyszczeń ropopochodnych monitorowano przez cały okres trwania procesu wykonując analizy chromatograficzne. W wyniku prowadzonego procesu uzyskano obniżenie zawartości zanieczyszczeń ropopochodnych do poziomu 19,278 g/kg s.m., co stanowi 46,7% redukcji. Po procesie biodegradacji podstawowej najwyższy stopień obniżenia zawartości zanieczyszczeń ropopochodnych zanotowano dla szeregu alifatycznego n-C₁₂–n-C₂₂ w zakresie 64,7÷44,2%. Największe obniżenie zawartości zanotowano dla węglowodorów: n-C₁₆, n-C₁₈ i n-C₂₂. Węglowodory ciężkie o długości łańcucha od n-C₂₃ do n-C₃₆ ulegają trudniej biodegradacji i stopień ich rozkładu wynosi 19,7÷43,7% (rys. 3).

W następnym roku prowadzenia procesu oczyszczania, w okresie wiosennym, rozpoczęto proces inokulacji biopreparatem na bazie mikroorganizmów autochtonicznych i prowadzono go w dwóch seriach w odstępach 3-miesięcznych.



Rys. 3. Porównanie zawartości zanieczyszczeń ropopochodnych zawartych w glebie z dołu urobkowego Graby-10 po kolejnych etapach oczyszczania w warunkach przemysłowych (metoda *in situ*)

W trakcie prowadzenia procesu oczyszczania uzyskano obniżenie zawartości zanieczyszczeń ropopochodnych z 19,278 do 7,980 g/kg s.m. (I seria) oraz do poziomu 2,556 g/kg s.m. (II seria).

Najszybciej zachodziła biodegradacja węglowodorów alifatycznych o długości łańcuchów n-C₁₂–n-C₂₂, dla których stopień ich obniżenia zawiera się w przedziale 84,1÷79,8%. Węglowodory ciężkie ulegają również biodegradacji w wysokim stopniu w granicach 74,1÷62,8%, co dowodzi szerokiego spektrum działania opracowanego biopreparatu (rys. 3). Zmiany wartości stosunków n-C₁₇/Pr i n-C₁₈/F wyznaczonych na podstawie analiz chromatograficznych świadczą o zadawalającym stopniu biodegradacji węglowodorów ropopochodnych (tab. 3).

Tabela 3

Zmiany wskaźników oceny stopnia biodegradacji węglowodorów ropopochodnych po przeprowadzeniu poszczególnych etapów procesu oczyszczania w warunkach terenowych (*in situ*)

Wskaźnik	Po rekultywacji i zmieszaniu z „czystą ziemią”	Po bioremediacji podstawowej	Po inokulacji mikroorganizmami autochtonicznymi
n-C ₁₇ /Pr	4,400	1,640	0,115
n-C ₁₈ /F	3,396	1,573	0,189

Na podstawie badań mikrobiologicznych przeprowadzonych w trakcie procesu biodegradacji zanieczyszczeń ropopochodnych w odpadzie pochodzącym z dołu urobkowego Graby-10 zanotowano wzrost liczby mikroorganizmów degradujących węglowodory ropopochodne z 2·10⁵ do 9·10⁶ komórek/g odpadu.

W warunkach przemysłowych, przy zróżnicowanych i niemożliwych do przewidzenia warunkach pogodowych, prowadzenie procesu przez okres 36 miesięcy wydaje się optymalne – pozwala na osiągnięcie redukcji zawartości zanieczyszczeń ropopochodnych (TPH) do poziomu tła sąsiadujących terenów.

6. PODSUMOWANIE

- Przedstawione wyniki dowodzą prawidłowości podjętych decyzji o zastosowaniu do oczyszczania odpadu z dołu urobkowego Garby-10 etapowej technologii oczyszczania odpadów wiertniczych/gleby z zanieczyszczeń ropopochodnych metodą *in situ*.
- Obniżenie zawartości zanieczyszczeń (TPH) w odpadzie z dołu urobkowego Graby-10 do poziomu zbliżonego do tła określonego dla sąsiadujących terenów uzyskano dzięki optymalizacji czynników mających wpływ na przebieg procesu biodegradacji substancji ropopochodnych.
- Prowadzone badania laboratoryjne (metoda *ex situ*) pozwalają na prześledzenie przebiegu procesu oczyszczania odpadu z dołu urobkowego, określenie efektywności biopreparatu opracowanego na bazie mikroorganizmów autochtonicznych oraz są podstawą do określenia optymalnych wytycznych prowadzonego procesu oczyszczania odpadu z dołu urobkowego Graby-10 w warunkach przemysłowych metodą *in situ*.

- Opracowana metodyka chromatograficznego oznaczania zanieczyszczeń ropopochodnych w odpadzie/glebie stwarza możliwość pełnej kontroli przebiegu oczyszczania poprzez uchwycenie zmian zawartości poszczególnych węglowodorów wchodzących w skład zanieczyszczeń podczas przebiegu ich biodegradacji w kolejnych etapach oczyszczania. Ponadto pozwala również na dokonanie oceny stopnia biodegradacji zanieczyszczeń ropopochodnych poprzez określenie zmian wartości wskaźników n-C₁₇/Pr i n-C₁₈/F.
- Dzięki połączeniu analiz chromatograficznych zanieczyszczeń ropopochodnych z badaniami mikrobiologicznymi opracowano biopreparat na bazie mikroorganizmów autochtonicznych o składzie i zakresie działania ściśle dostosowanych do chemicznego charakteru zanieczyszczeń ropopochodnych występujących w odpadzie wiertniczym zmieszany z glebą pobraną z dołu urobkowego Graby-10. Biopreparat charakteryzuje się szerokim spektrum oraz wysoką efektywnością działania.

LITERATURA

- [1] Li G., Zhang X., Huang W.: *Enhanced biodegradation of petroleum in polluted soil*. J. Environ. Sci. Health, vol. 35, No 1, 2000, 177–188
- [2] Siuta J.: *Ekologiczne, technologiczne i prawne aspekty rekultywacji gruntów zanieczyszczonych produktami ropopochodnymi*. Inżynieria Ekologiczna, nr 8, 2003, 7–126
- [3] Steliga T., Kluk D.: *The Effectiveness of Soil Purification From Petroleum Hydrocarbons Verify by Usage Ultrasound Extraction Combined With Gas Chromatography*. The XXVII Symposium Chromatographic Methods of Investigating the Organic Compounds, Katowice, 2003, 35
- [4] Steliga T., Kluk D., Żak H.: *Application of indigenous microorganisms in test of soil petroleum contaminants biodegradation*. International Conference on: Soil and Ground Water Pollution by Oil Products, Monitoring and Remediation Within the Process of Harmonizing with EU Legislation, Poznań, 2003, 87–95
- [5] Steliga T.: *Technologia oczyszczania gruntów z zanieczyszczeń ropopochodnych metodą in situ*. Prace INiG, nr 133, 2006 (praca monograficzna)
- [6] Steliga T., Jakubowicz P.: *Badania przemysłowe procesu biodegradacji zanieczyszczeń ropopochodnych w odpadach wiertniczych*. Bezpieczeństwo pracy i ochrona środowiska w Górnictwie, Miesięcznik WUG, nr 4, 2006, 15–21
- [7] Sun Li P., Stagnitti T., Zhang F.: *Field – scale Bioremediation of Soil Contaminated with Crude Oil*. Environmental Engineering Science, vol. 19, nr 5, 2002, 2519–2523
- [8] Zieńko J.: *Technologie redukcji ujemnych wpływów terminali, baz i stacji paliw ropopochodnych na środowisko*. Ekologia i Technika, nr 3, 1999, 89–94