

Anna Małachowska-Jutsz, Martyna Gumińska, Zuzanna Bernas

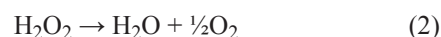
Wpływ nadtlenu wapnia na fitotoksyczność gleby zanieczyszczonej fluorantenem

Wielopierścieniowe węglowodory aromatyczne, które należą do grupy zanieczyszczeń trudno rozkładalnych, występują powszechnie w środowisku naturalnym. Mogą one pochodzić zarówno ze źródeł naturalnych, jak i antropogenicznych. Większość z nich jest gromadzona w środowisku glebowym, głównie w powierzchniowej warstwie gleby, co jest spowodowane dużym powinowactwem tych związków do substancji organicznych, a także ich słabą rozpuszczalnością w wodzie [1,2]. Wielopierścieniowe węglowodory aromatyczne (WWA) zmieniają właściwości fizyczne, chemiczne i biologiczne środowiska naturalnego, zależnie od ich rodzaju oraz ilości. Zanieczyszczenia te powodują m.in. zmiany składu chemicznego substancji organicznych, zmniejszenie ilości łatwo przyswajalnych składników pokarmowych, szczególnie azotu i fosforu, przy równoczesnym występowaniu nadmiaru związków węgla [3]. Negatywne oddziaływanie WWA na środowisko glebowe związane jest również ze zmniejszaniem pojemności wodnej gleby przez wypełnianie porów glebowych zanieczyszczeniami. Węglowodory te utrudniają ponadto wymianę powietrza między glebą a atmosferą, przez co zwiększa się zapotrzebowanie na tlen [4]. WWA są związkami słabo rozpuszczalnymi w wodzie, za to dobrze w rozpuszczalnikach organicznych i tłuszczach, czego konsekwencją jest ich ograniczona dostępność dla mikroorganizmów przeprowadzających proces biodegradacji oraz kumulacja w łańcuchu troficznym.

Jeżeli skuteczność procesu biodegradacji jest niewystarczająca, a tempo naturalnego rozkładu zanieczyszczeń jest zbyt małe, wówczas konieczne jest stosowanie dodatkowych rozwiązań. Od wielu lat dużym zainteresowaniem cieszą się metody zaawansowanego utleniania (AOP – advanced oxidation processes), które są skuteczne w rozkładzie związków organicznych, charakteryzujących się małą podatnością na biodegradację, kumulujących się w organizmach żywych lub mających właściwości toksyczne, mutagenne bądź kancerogenne [5,6]. Zaawansowane technologie utleniania obejmują procesy chemiczne oraz fotochemiczne [7], w których dochodzi do wytworzenia silnie reaktywnych wolnych rodników, głównie hydroksylowych,

mających wysoki potencjał redoks (2,8V) oraz zdolność do utlenienia praktycznie każdego związku organicznego. W końcowym etapie tych procesów dochodzi do całkowitej mineralizacji zanieczyszczeń, tzn. do ich utlenienia do CO₂, H₂O i związków nieorganicznych [8].

Obecnie prowadzone są badania nad możliwością zastosowania w procesach zaawansowanego utleniania innych reagentów, takich jak nadtlenki. Jest to grupa związków zawierających w swojej strukturze grupę nadtlenkową (–O–O–). Mogą one być ciałami stałymi (np. nadtlenek wapnia, nadtlenek magnezu) lub cieczami (np. nadtlenek wodoru). Są to związki, które łatwo ulegają rozpadowi z wydzieleniem tlenu. W roztworach wodnych oraz pod wpływem kwasów hydrolizują z wydzieleniem nadtlenu wodoru [9]. Nadtlenek wapnia jest jednym z najtrwalszych związków nadtlenowych. Jest ciałem stałym występującym w postaci proszku i wykazuje silne właściwości alkaliczne [9,10]. Główną zaletą stosowania nadtlenu wapnia jest jego powolny rozkład pod wpływem wilgoci, przebiegający według reakcji:



Powstający nadtlenek wodoru staje się następnie źródłem wolnych rodników i tlenu (2). Ze względu na powolny przebieg reakcji, która zapewni długotrwałe i stopniowe uwalnianie nadtlenu wodoru, nadtlenek wapnia może być stosowany jako źródło aktywnego tlenu. Powstający w procesie tlen stwarza korzystne warunki niezbędne do intensyfikacji procesów biologicznych w środowisku, jak również biodegradacji zanieczyszczeń. Prace licznych autorów wskazują na wzrost stopnia usunięcia takich zanieczyszczeń, jak węglowodory ropopochodne, WWA, tetrachloroetylen oraz 2,4,6-trinitrotoluen po dodaniu nadtlenu wapnia [11–19].

Ocena skuteczności bioremediacji nie powinna polegać wyłącznie na analizie ubytku substancji stanowiącej zanieczyszczenie, ponieważ środowisko po bioremediacji nie może być toksyczne. Często zdarza się, że podczas rozkładu WWA pojawiają się w ekosystemie substancje bardziej toksyczne niż związki wyjściowe. Z tego względu do oceny funkcji siedliskowej gleby, obok dżdżownic, wykorzystuje się m.in. rośliny. Celem pracy było określenie wpływu zastosowania CaO₂ do bioremediacji gleby zanieczyszczonej fluorantenem na jej toksyczność w stosunku do wybranych roślin (rzeżucha, gorczyca i sorgo).

Dr hab. inż. A. Małachowska-Jutsz, Z. Bernas: Politechnika Śląska, Wydział Inżynierii Środowiska i Energetyki, Katedra Biotechnologii Środowiskowej, ul. Akademicka 2A, 44-100 Gliwice
anna.malachowska-jutsz@polsl.pl

M. Gumińska: Uniwersytet Medyczny im. Piastów Śląskich we Wrocławiu, Wydział Lekarski, ul. J. Mikulicza-Radeckiego 5, 50-345 Wrocław

Materiały i metody badań

W badaniach wykorzystano glebę mineralną biellicową pochodzącą z terenów kopalni piasku „Kotłarnia”. Wyszuszoną glebę przesiano przez sito o średnicy oczek 2 mm i nawilżono wodą destylowaną do wilgotności około 70% całkowitej pojemności wodnej – WHC (water holding capacity). Podstawowe wskaźniki fizyczno-chemiczne gleby przedstawiono w tabeli 1.

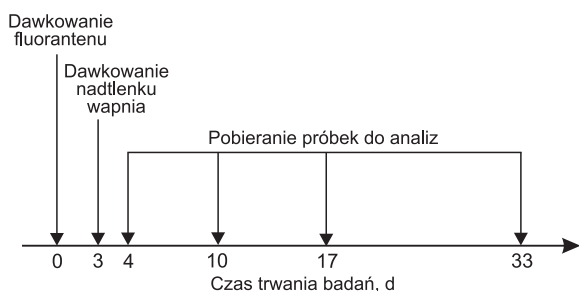
Tabela 1. Wartości wskaźników fizyczno-chemicznych gleby
Table 1. Physico-chemical soil parameters

Wskaźnik, jednostka	Wartość średnia	Odchylenie standardowe
Woda higroskopijna, %	0,45	±0,07
pH	5,38	±0,5
Węgiel organiczny, %	0,7	±0,1
Buforowość, mval/kg	0,24	±0,02
Suma zasad, cmol/kg	4,57	±0,5
Kwasowość hydrolityczna, cmol/kg	0,52	±0,02

Do sześciu pojemników o pojemności 70 dm³ wprowadzono po 62 kg podłoża glebowego. Badania przeprowadzono w następujących kombinacjach:

- gleba kontrolna (nie poddana żadnym modyfikacjom)
- gleba z dodatkiem fluorantenu (1,5 mg/kg),
- gleba z dodatkiem fluorantenu (1,5 mg/kg) i CaO₂ (120 mg/kg),
- gleba z dodatkiem fluorantenu (1,5 mg/kg) i CaO₂ (240 mg/kg),
- gleba z dodatkiem CaO₂ (120 mg/kg),
- gleba z dodatkiem CaO₂ (240 mg/kg).

Proces bioremediacji prowadzono przez 33 doby, według schematu podanego na rysunku 1. W tym czasie gleba była systematycznie nawilżana oraz mieszana.



Rys. 1. Schemat dodawania reagentów oraz pobierania próbek gleby do badań toksykologicznych [20]

Figure 1. Reagent addition scheme and sampling of soil for toxicological studies [20]

Test fitotoksyczności

Badania fitotoksyczności gleby wykonano z wykorzystaniem mikrobiotestu Phytotoxkit™ firmy przez MicroBio Tests Inc., który jest zgodny z metodyką zawartą w normie PN-ISO 11269-1 (Jakość gleby. Oznaczanie wpływu zanieczyszczeń na florę glebową. Metoda pomiaru hamowania wzrostu korzeni). Aby wyeliminować wpływ jakości nasion, oznaczenie wczesnego wzrostu roślin prowadzono na już skielkowanych nasionach (długość kielka nie przekraczała 2 mm). W badaniach wykorzystano nasiona rzeżuchy i gorczycy (rośliny dwuliścienne) oraz nasiona sorgo (roślina

jednoliścienna). Doświadczenie wykonano zgodnie ze standardową procedurą obsługi testu Phytotoxkit™). Badania przeprowadzono w czterech powtórzeniach w przypadku każdej rośliny oraz każdej modyfikacji gleby. Materiał glebowy pobierano w 4., 10., 17. i 33. dobie bioremediacji. Ocenę oddziaływania fluorantenu i wpływ dodatku nadtlenu wapnia na badane rośliny określono przez pomiar stopnia hamowania wzrostu korzeni względem roślin z gleby kontrolnej. Stopień zahamowania wzrostu korzeni obliczono z zależności:

$$I = \frac{L_a - L_b}{L_a} 100 \quad (1)$$

w której:

I – stopień zahamowania wzrostu korzeni, %

L_a – średnia długość korzeni roślin w próbce kontrolnej, mm

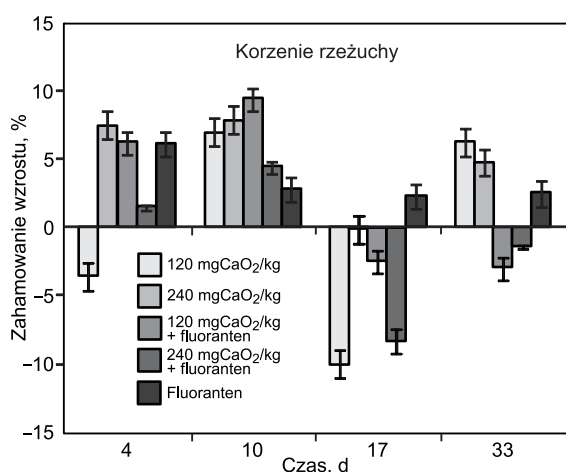
L_b – średnia długość korzeni roślin w próbce badanej, mm

Analizę fluorantenu wykonano w powietrznie suchych próbkach gleby po ekstrakcji cykloheksanem za pomocą aparatu Schott ROBAX® E-816 firmy Buchi. Do filtrów odważono około 50 g gleby powietrznie suchej (dokładną masę zanotowano), po czym filtry umieszczono w spiekach. Ekstrakcję prowadzono w dziewięciu cyklach, a następnie odparowywano cykloheksan w celu uzyskania suchej pozostałości. Powietrznie suchy ekstrakt rozpuszczono w 2 cm³ DMSO i przepuszczono przez szklany filtr w celu usunięcia zanieczyszczeń. Do oznaczenia zawartości fluorantenu wykorzystano system wysokosprawnej chromatografii cieczowej (HP-LC) złożony z automatycznego podajnika próbek ASI-100 firmy Dionex, pompy ciśnieniowej P 580 LP i detektora UVD 340 firmy Gynkotek (z możliwością obserwacji widma przy czterech wybranych długościach fali i widma absorbancji w 3D). Podczas badań użyto przedkolumny Hypresil GOLD RP-18 (5 μm) i kolumny o długości 250 mm firmy Thermo Scientific. Fazę ruchomą stanowił gradient metanolu i wody o strumieniu objętości równym 1 cm³/min. Detekcji dokonywano przy długości fali 275 nm. Czas analizy, podczas którego następowała elucja gradientowa wynosił 25 min. Faza ruchoma w początkowym stadium charakteryzowała się stosunkiem metanol/woda równym 70/30. Stosunek ten uległ zmianie po około 10 min analizy do 100/0, aby powrócić do stanu początkowego (70/30). Detekcja fluorantenu nastąpiła po 13,2 min (przy stosunku metanol/woda równym 100/0).

Do analizy statystycznej wyników badań toksyczności wykorzystano test istotności t-Dunetta (ISO 11269-1:1998) zalecany do badań fitotoksyczności. Normalność rozkładu zweryfikowano testem Shapiro-Wilka z wykorzystaniem procedur programu Statistica® (wersja 10). Różnice między grupami uznawano za istotne przy p < 0,05.

Wyniki badań

Wpływ zastosowanych modyfikacji gleby na wzrost korzeni rzeżuchy, wyrażony jako współczynnik inhibicji wzrostu w stosunku do roślin z gleby kontrolnej, przedstawiono na rysunku 2. Zarówno dodatek fluorantenu, jak i nadtlenu wapnia do gleby przez pierwszych 10 d procesu bioremediacji powodował inhibicję wzrostu korzeni rzeżuchy. W 17. dobie bioremediacji zaobserwowano stymulację wzrostu korzeni rzeżuchy na glebie zanieczyszczonej fluorantenem z dodatkiem nadtlenu wapnia oraz na glebie z dodatkiem nadtlenu wapnia (rys. 2). W 33. dobie procesu zaobserwowano stymulację wzrostu korzeni roślin



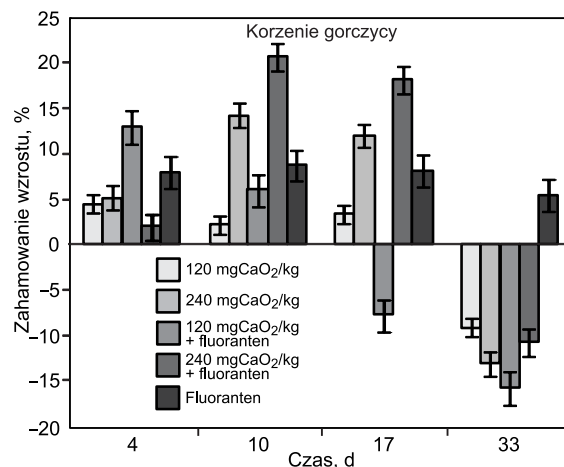
Rys. 2. Wpływ sposobu modyfikacji gleby na wzrost korzeni rzęszuchy

Fig. 2. Effect of soil modifications on cress root growth

(w porównaniu do próbki kontrolnej) jedynie w próbkach zanieczyszczonych fluorantenem z dodatkiem nadtlenu wapnia. Efekt ten mógł być spowodowany specyficznymi właściwościami nadtlenu wapnia, którego cechą charakterystyczną jest bardzo powolne uwalnianie tlenu. Obecność tlenu w gruntach zanieczyszczonych węglowodorami jest cechą pożądaną, gdyż większość drobnoustrojów rozkładających węglowodory to organizmy tlenowe, wykorzystujące tlen cząsteczkowy w procesie utleniania substratów przez oksygenazy. Po 33 dobach eksperymentu stymulacja wzrostu korzeni rzęszuchy była mniejsza w porównaniu z próbkami z poprzedniego okresu. Fakt ten mógł być spowodowany dwoma czynnikami – w próbkach zanieczyszczonych fluorantenem, do których wprowadzono nadtlenek wapnia proces biodegradacji zachodził intensywniej, w związku z czym w środowisku glebowym mogły pojawić się przejściowe metabolity rozkładu fluorantenu o działaniu fitotoksycznym. Po wtóre – ilość uwalnianego tlenu, będącego z jednej strony czynnikiem utleniającym i stymulującym rozwój mikroorganizmów, a z drugiej czynnikiem stresowym dla roślin, jest zmienna w czasie i zależna od wielu czynników. Przeprowadzona analiza statystyczna w 4. dobie badań wykazała istotne statystycznie różnice pomiędzy długością korzeni roślin rosnących w glebie kontrolnej a długością korzeni roślin we wszystkich badanych próbkach. W 10. dobie obserwowano istotnie statystycznie różnice pomiędzy próbką kontrolną a glebą z dodatkiem fluorantenu i nadtlenu wapnia w ilości 240 mg/kg oraz pomiędzy próbką kontrolną a próbką zanieczyszczoną fluorantenem. W 17. dobie testu istotne różnice odnotowano pomiędzy wszystkimi próbkami a próbką kontrolną, przy czym wyjątek stanowiła próbka z dodatkiem fluorantenu i nadtlenu wapnia w ilości 240 mg/kg.

Wpływ zastosowanych modyfikacji gleby na wzrost korzeni gorczycy, wyrażony jako współczynnik inhibicji wzrostu w stosunku do roślin z gleby kontrolnej, przedstawiono na rysunku 3. Dodatek fluorantenu do gleby powodował inhibicję wzrostu korzeni gorczycy (w porównaniu z długością korzeni z próbek kontrolnych) przez cały czas trwania badań i utrzymywał się na mniej więcej stałym poziomie wynoszącym około 7%. W 17. dobie bioremediacji zaobserwowano, że dodatek CaO₂ w ilości 120 mg/kg do gleby zanieczyszczonej fluorantenem spowodował wzrost długości korzeni gorczycy w porównaniu do roślin z próbek kontrolnych (rys. 3). W 33. dobie bioremediacji

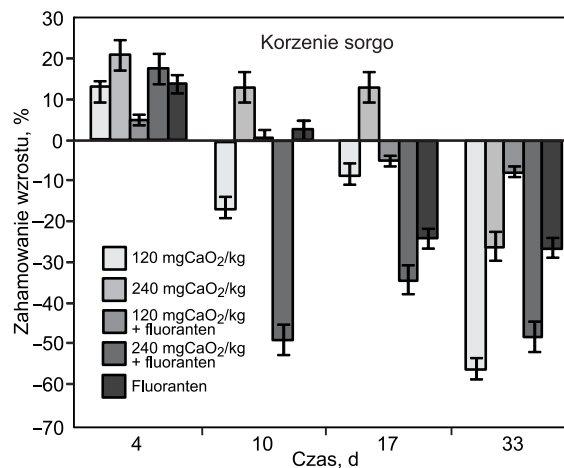
zaobserwowano pozytywny wpływ nadtlenu wapnia we wszystkich badanych próbkach. Przeprowadzona analiza statystyczna wykazała, że była statystycznie istotna różnica pomiędzy długością korzeni gorczycy w 10. i 17. dobie testu w przypadku próbek gleby zanieczyszczonej fluorantenem z dodatkiem CaO₂ w ilości 240 mg/kg oraz próbek bez fluorantenu z tą samą ilością CaO₂, w porównaniu z roślinami z próbek kontrolnych. Istotne statystycznie różnice zaobserwowano również w 33. dobie remediacji gleby w przypadku próbek zanieczyszczonych fluorantenem z dodatkiem nadtlenu wapnia (rys. 3).



Rys. 3. Wpływ sposobu modyfikacji gleby na wzrost korzeni gorczycy

Fig. 3. Effect of soil modifications on mustard root growth

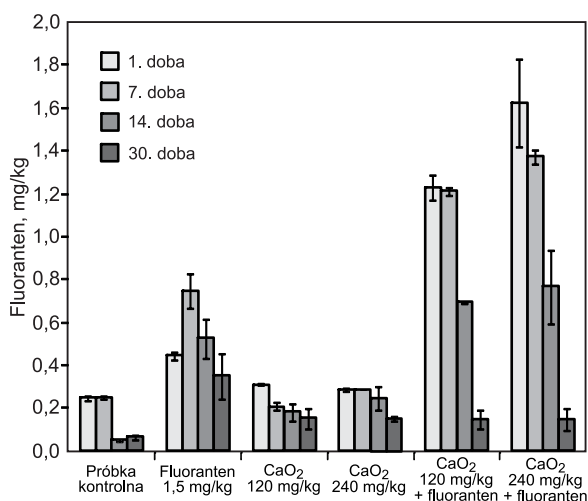
Wpływ zastosowanych modyfikacji gleby na wzrost korzeni sorgo, wyrażony jako współczynnik inhibicji wzrostu w stosunku do roślin z gleby kontrolnej, przedstawiono na rysunku 4. W początkowej fazie badań wszystkie zastosowane modyfikacje gleby, tj. zarówno dodatek nadtlenu wapnia, jak i fluorantenu, spowodowały inhibicję wzrostu korzeni w porównaniu z roślinami z próbek kontrolnych. Począwszy od 10. dobie procesu zaobserwowano istotny statystycznie wpływ dodatku CaO₂ w ilości 240 mg/kg do próbek gleby zanieczyszczonej fluorantenem. W próbkach tych odnotowano stymulację (ok. 50%) wzrostu korzeni sorgo w porównaniu z próbką kontrolną. W 33. dobie testu zaobserwowano pozytywny wpływ dodatku nadtlenu wapnia do gleby powodujący istotne statystyczne różnice we wzroście korzeni sorgo (rys. 4).



Rys. 4. Wpływ sposobu modyfikacji gleby na wzrost korzeni sorgo

Fig. 4. Effect of soil modifications on sorghum root growth

Na podstawie wyników analiz chromatograficznych stwierdzono, że próbka kontrolna była zanieczyszczona fluorantem (tło – 247,57 µg/kg) (rys. 5). W 30. dobie procesu samooczyszczania ubytek fluorantenu w próbce kontrolnej wyniósł 74,23% (rys. 5). W próbkach, do których wprowadzono dodatkowo fluorantem w ilości 1,5 mg/kg, po tym samym czasie procesu zaobserwowano ubytek tego węglowodoru w ilości 53,18%. W próbkach gleby z dodatkiem nadtlenu wapnia oznaczono większą zawartość fluorantenu, czego powodem mogło być wydzielenie tego związku z kompleksu sorpcyjnego gleby na skutek wysycenia kompleksu jodem wapnia. W takim przypadku fluorantem był łatwiej dostępny i oznaczany w większej ilości. Dodatek nadtlenu wapnia do próbek gleby zanieczyszczonej fluorantem w ilości 1,5 mg/kg spowodował stymulację usuwania tego zanieczyszczenia. I tak, w próbkach gleby, do których wprowadzono CaO₂ w ilości 120 mg/kg, stopień usunięcia fluorantenu w 30. dobie procesu wyniósł 88,29%, natomiast w próbkach gleby, do których wprowadzono 240 mgCaO₂/kg – 90,95% (rys. 5).



Rys. 5. Zawartość fluorantenu w glebie w zależności od sposobu jej modyfikacji

Fig. 5. Fluoranthene content as a function of soil modification

Dyskusja wyników

Rozwój roślin w danym środowisku jest zależny od możliwości ich dostosowania się do funkcjonowania w istniejących warunkach. O tym, w jakim stopniu organizm roślinny przystosowany jest do stresu, decyduje jego odporność na dany czynnik stresowy. Odpowiedź organizmu roślinnego na działanie stresora dzieli się na cztery fazy, zwane syndromami reakcji stresowej. Pierwszą jest faza alarmu, w której następuje reakcja na stres – dochodzi wtedy do zaburzeń przebiegu procesów życiowych w organizmie. Jeżeli natężenie czynnika stresowego nie jest duże i nie trwa zbyt długo, wówczas dochodzi do pobudzenia procesów naprawczych lub obronnych. Podczas drugiej fazy – odporności – następuje hartowanie organizmu, które prowadzi do przystosowania się rośliny do trwającego stresu. Jeżeli stan stresowy nasila się i trwa zbyt długo, następuje wyczerpanie organizmu. Roślina staje się wtedy podatna na infekcje i działanie patogenów. Jest to faza wyczerpania, po której, w wyniku ustąpienia czynników stresowych, może rozpocząć się faza regeneracji [21]. W otoczeniu roślin jest wiele fitotoksycznych substancji,

do których zaliczane są wielopierścieniowe węglowodory aromatyczne. Nagromadzenie WWA w glebie może prowadzić do ich nadmiernego przedostawania się do roślin. WWA łatwo akumulują się w organizmach, ponieważ są to związki lipofilowe. WWA u roślin mogą powodować także stres oksydacyjny [22, 23]. Reakcją roślin na czynniki stresowe jest np. stymulacja produkcji etylenu. Substancja ta jest fitohormonem odpowiedzialnym za dojrzewanie owoców, wpływa także na przyspieszenie procesów starzenia się roślin. W pracy [24] przeprowadzono analizy odpowiedzi roślin (rzodkiewnik pospolity) na działanie WWA. Badania te wykazały, że fenantren obecny w glebie powoduje wzrost produkcji etylenu. Ponadto wykazano, że rośliny narażone na działanie fenantrenu miały dłuższe korzenie, w porównaniu do próbek kontrolnych. Podobną sytuację zaobserwowano w przypadku korzeni sorgo (rys. 4). Oznacza to, że etylen produkowany przez te rośliny, w wyniku odpowiedzi na obecność WWA, może prowadzić do stymulacji wzrostu ich korzeni, co niekoniecznie jest skutkiem pozytywnym, a raczej objawem stresu. Także inni autorzy podają, że w mniejszych ilościach WWA powodują stymulację wzrostu roślin w wczesnym etapie ich rozwoju [25]. Od 17. doby badań w próbkach gleby zanieczyszczonej fluorantem, do których wprowadzono nadtlenek wapnia zaobserwowano stymulację wzrostu testowanych roślin (rys. 2–4), w porównaniu do próbek bez dodatku CaO₂. Niemniej jednak nie da się jednoznacznie określić, czy zaobserwowany skutek był wynikiem stresu oksydacyjnego czy też poprawy warunków środowiskowych. Markerem stresu oksydacyjnego w roślinach jest również glutation. Reakcją roślin na działanie np. WWA jest produkcja tego antyoksydantu, który z kolei powoduje inhibicję wzrostu roślin [21]. Zjawisko takie obserwowano podczas przeprowadzonych badań i dotyczyło ono głównie roślin dwuliściennych (gorczyca oraz rzeżucha – rys. 2 i 3).

Wpływ wielopierścieniowych węglowodorów aromatycznych na wzrost i rozwój roślin jest tematem wielu publikacji [25–34]. Szczegółowy mechanizm działania fluorantenu na rośliny nie jest jeszcze dobrze poznany. Autorzy pracy [34] prowadzili badania dotyczące oddziaływania fluorantenu na komórki roślinne w zawiesinie komórkowej BY-2 (Bright Yellow-2) tytoniu. Stwierdzono, że ekspozycja komórek BY-2 na fluorantem doprowadziła do istotnych zmian w żywotności komórek, ich autofluorescencji oraz produkcji reaktywnych form tlenu. Spowodowało to uszkodzenia błon biologicznych komórek, przerwanie błon półprzepuszczalnych oraz rozpoczęcie procesu zaprogramowanej śmierci komórek. Przeprowadzone badania wykazały, że rośliny dwuliścienne były bardziej wrażliwe na obecność fluorantenu niż jednoliścienne (rys. 2–4). Uzyskane wyniki są zbieżne z wynikami prac [3, 28, 35], w których wykazano, że rośliny dwuliścienne są bardziej wrażliwe na działanie WWA. W pracy [33] stwierdzono, że większą zdolność do akumulacji WWA wykazują rośliny dwuliścienne, w porównaniu do roślin jednoliściennych. Autorki testowały 11 roślin jedno- i dwuliściennych, które rosły na przemysłowych osadach ściekowych zawierających 16 związków WWA. Badania te wykazały, że średnia zawartość związków WWA w roślinach dwuliściennych była o 28% większa niż w przypadku badanych roślin jednoliściennych. Uzyskane w niniejszej pracy wyniki pokazują, że efekt fitotoksyczny malał wraz z upływem czasu i spadkiem zawartości fluorantenu w próbkach gleby (rys. 2–5). Wyniki te są zgodne z przewidywaniami opartymi na wielu doniesieniach literaturowych.

Podsumowanie

Przeprowadzone badania nie dały jednoznacznej odpowiedzi na pytanie, czy nadtlenek wapnia wpływa pozytywnie na wzrost i rozwój roślin rosnących na glebach zanieczyszczonych węglowodorami. Zaobserwowano, że dodatek nadtlenu wapnia do gleby zawierającej fluoranten stymulował wzrost stopnia usunięcia tego węglowodoru, jednakże stwierdzono także stymulację wzrostu korzeni roślin w próbkach gleby z dodatkiem samego nadtlenu wapnia. Niemniej jednak nie wykazano, czy obserwowany efekt był wynikiem stresu oksydacyjnego, czy też poprawy warunków środowiskowych.

LITERATURA

1. A. MOCEK-PLÓCINIĄK, A. SAWICKA: Wielopierścieniowe węglowodory aromatyczne w glebach sąsiadujących z hutą miedzi „Legnica”. *Nauka Przyroda Technologie* 2010, vol. 4, nr 6, ss. 87–97.
2. A.O. ABBAS, W. BRACK: Polycyclic aromatic hydrocarbons in Niger Delta soil: Contamination sources and profiles. *International Journal of Environmental Science and Technology* 2006, Vol.2, No. 4, pp. 343–352.
3. A. MAŁACHOWSKA-JUTSZ: Mikoryzacja roślin a efektywność fitoremediacji gruntów zanieczyszczonych węglowodorami. *Zeszyty Naukowe Politechniki Śląskiej: Inżynieria Środowiska*, nr 1782, Gliwice 2008.
4. T. PAWUL, J. ANTONKIEWICZ: Zanieczyszczenia ropopochodne w środowisku glebowym. *Aura* 2011, vol. 3, nr 11, ss. 6–8.
5. A.K. BIŃ: Zastosowanie procesów pogłębionego utleniania do uzdatniania wody. *Ochrona Środowiska* 1998, vol. 20, nr 1, ss. 3–6.
6. A.S. STASINAKIS: Use of selected advances oxidation processes (AOPs) for wastewater treatment – a mini review. *Global NEST* 2008, Vol. 10, No. 3, pp. 376–385.
7. S. BZDON, J. PERKOWSKI, M. SZADKOWSKA-NICZE: Zastosowanie modyfikowanego TiO₂ w procesach fotokatalicznego utleniania związków organicznych w roztworach wodnych. *Prace Instytutu Elektrotechniki* 2006, vol. 208, ss. 203–221.
8. A.K. BIŃ, J. ZIELIŃSKI: Chemiczna degradacja zanieczyszczeń w ściekach przemysłowych. *Rocznik Ochrona Środowiska* 2000, vol. 2, ss. 371–404.
9. K. BARBUSIŃSKI: Nadtlenu wapnia i magnezu – zastosowanie do celów komercyjnych i w ochronie środowiska. *Chemia* 2006, vol. 59, nr 9, ss. 433–438.
10. B. WALAWSKA, J. GLUZIŃSKA: Nadtlenek wapnia jako źródło tlenu aktywnego. *Przemysł chemiczny* 2006, vol. 85, nr 8–9, ss. 877–879.
11. A. NORTHUP, D. CASSIDY: Calcium peroxide (CaO₂) for use in modified Fenton chemistry. *Journal of Hazardous Materials* 2008, Vol. 152, pp. 1164–1170.
12. A. GOI, M. VIISIMAA, M. TRAPIDO, R. MUNTER: Polychlorinated biphenyls containing electrical insulating oil contaminated soil treatment with calcium and magnesium peroxides. *Chemosphere* 2011, Vol. 82, pp. 1196–1201.
13. J. KHODAVEISI, H. BANEJAD, A. AFKHAMI, E. OLYAIE, S. LASHGARI, R. DASHTI: Synthesis of calcium peroxide nanoparticles as an innovative reagent for in situ chemical oxidation. *Journal of Hazardous Materials* 2011, Vol. 192, pp. 1437–1440.
14. G.C. BIANCHI-MOSQUERA, R.M. ALLEN-KING, D.M. MACKAY: Enhanced degradation of dissolved benzene and toluene using a solid oxygen-releasing compound. *Ground Water Monitoring and Remediation* 1994, Vol. 14, pp. 120–128.
15. M. ARIENZO: Degradation of 2,4,6-trinitrotoluene in water and soil slurry utilizing a calcium peroxide compound. *Chemosphere* 2000, Vol. 40, pp. 331–337.
16. B.W. BOGAN, V. TRBOVIC, J.R. PATEREK: Inclusion of vegetable oils in Fenton’s chemistry for remediation of PAH contaminated soils. *Chemosphere* 2003, Vol. 50, pp. 15–21.
17. D.N. HANH, B.K. RAJBHANDARI, A.P. ANNACHHATRE: Bioremediation of sediments from intensive aquaculture shrimp farms by using calcium peroxide as slow oxygen release agent. *Environmental Technology* 2005, Vol. 26, pp. 581–590.
18. M. KOSTECKI, J. MAZIERSKI: Biodegradacja wielopierścieniowych węglowodorów aromatycznych w osadach dennych z użyciem nadtlenu wapnia. *Przemysł chemiczny* 2008, vol. 87, nr 3, ss. 278–283.
19. K. MIKSCH, B. WALAWSKA, J. TUREK-SZYTOW, J. GLUZIŃSKA: Wykorzystanie nadtlenu wapnia do poprawy biodegradacji produktów naftowych zanieczyszczających środowisko przyrodnicze. *Przemysł chemiczny* 2009, vol. 88, nr 5, ss. 520–524.
20. E. DZIUROSZ: Wpływ nadtlenu wapnia na zoo toksyczność gleby skażonej fluorantem względem Eisenia fetida. Praca dyplomowa, Politechnika Śląska, Wydział Inżynierii Środowiska i Energetyki, Gliwice 2012 (praca niepublikowana).
21. A. KACPERSKA: Reakcje roślin na abiotyczne czynniki stresowe. W: J. KOPCEWICZ, S. LEWAK [red.]: Fizjologia roślin. Wydawnictwo Naukowe PWN, Warszawa 2007, ss. 612–678.
22. M. ALKIO, T.M. TABUCHI, X. WANG, A. COLON-CARMONA: Stress responses to polycyclic aromatic hydrocarbons in Arabidopsis include growth inhibition and hypersensitive response-like symptoms. *Journal of Experimental Botany* 2005, Vol. 56, pp. 2983–2994.
23. V. PASKOVA, K. HILSCHEROVA, M. FELDMANNOVA, L. BLAHA: Toxic effects and oxidative stress in higher plants exposed to polycyclic aromatic hydrocarbons and their N-heterocyclic derivatives. *Environmental Toxicology and Chemistry* 2006, Vol. 25, No. 12, pp. 3238–3245.
24. D. WEISMAN, M. ALKIO, A. COLON-CARMONA: Transcriptional responses to polycyclic aromatic hydrocarbon-induced stress in Arabidopsis thaliana reveal the involvement of hormone and defense signaling pathways (<http://www.biomedcentral.com/1471-2229/10/59>).
25. B. MALISZEWSKA-KORDYBACH, B. SMRECZAK: Ecotoxicological activity of soils polluted with polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) – effect on plants. *Environmental Technology* 2000, Vol. 21, No. 10, pp. 1099–1110.
26. P. HENNER, M. SCHIAVON, V. DRUELLE, E. LICHTFOUSE: Phytotoxicity of ancient gaswork soils. Effect of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) on plant germination. *Organic Geochemistry* 1999, Vol. 30, No. 8, pp. 962–969.
27. H.H. LISTE, M. ALEXANDER: Plant-promoted pyrene degradation in soil. *Chemosphere* 2000, Vol. 40, pp. 7–10.
28. P. MAILA, T.E. CLOETE: Germination of *Lepidium sativum* as a method to evaluate polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) removal from contaminated soil. *International Biodegradation and Biodegradation* 2002, Vol. 50, pp. 107–113.
29. M. KUMMEROVÁ, E. KMENTOVÁ: Photoinduced toxicity of fluoranthene on germination and early development of plant seedling. *Chemosphere* 2004, Vol. 56, No. 4, pp. 387–393.
30. B. BAŁDYGA, J. WIECZOREK, S. SMOCZYŃSKI, Z. WIECZOREK, K. SMOCZYŃSKA: Pea plant response to anthracene present in soil. *Polish Journal of Environmental Studies* 2005, Vol. 14, No. 4, pp. 397–401.
31. D.L. KORADE, M.H. FULEKAR: Effect of organic contaminants on seed germination of *Lolium multiflorum* in soil. *Biology and Medicine* 2009, Vol. 1, No. 1, pp. 28–34.
32. A. GHANEM, V. D’ORAZIO, N. SENESI: Phytotoxicity assay of selected plants to Pyrene contaminated soil. Proc. of 19th World Congress of Soil Science, Soil Solutions for a Changing World, Brisbane 2010 (<http://www.iuss.org/19th%20WCSS/Symposium/pdf/2.5.2.pdf>).

33. K. KLIMCZAK, B. GWOREK: Akumulacja wielopierścieniowych węglowodorów aromatycznych w roślinach jedno- i dwuliściennych rosnących na osadach ściekowych pochodzenia petrochemicznego. *Przemysł chemiczny* 2011, vol. 90, nr 2, ss. 230–235.
34. P. BABULA, O. VODICKA, V. ADAM, M. KUMMEROVA, L. HAVEL, J. HOSEK, I. PROVAZNIK, H. SKUTKOVA, M. BEKLOVA, R. KIZEK: Effect of fluoranthene on plant cell model: Tobacco BY-2 suspension culture. *Environmental and Experimental Botany* 2012, Vol. 78, No 5, pp. 117–126.
35. M. KUMMEROVA, L. VÁŇOVÁ: Chlorophyll fluorescence as an indicator of fluoranthene phototoxicity. *Plant, Soil and Environment* 2007, Vol. 53, No. 10, pp. 430–436.

Małachowska-Jutz, A., Gumińska, M., Bernas, Z. Effect of Calcium Peroxide on Phytotoxicity of Soil Contaminated with Fluoranthene. *Ochrona Środowiska* 2014, Vol. 36, No. 3, pp. 37–42.

Abstract: Polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) are hardly decomposable pollutants that adversely affect soil environment. These compounds alter physical, chemical and biological soil properties, lead to reduction in the amount of easily digestible nutrients and impede gas exchange between soil and atmosphere. In this study, the effect of calcium peroxide (120–240 mgCaO₂/kg) was tested in soil contaminated with fluoranthene (1.5 mg/kg) on

its toxicity towards selected plants (root cress, mustard and sorghum). Our results did not give an unambiguous answer to the question whether effect of calcium peroxide on growth and development of plants growing on soils contaminated with hydrocarbons was positive. It was observed that calcium peroxide added to the soil with fluoranthene enhanced its removal. However, stimulation of root growth was also observed in soil samples with calcium peroxide alone. It was difficult to assess whether the observed effect was a result of oxidative stress or environmental conditions improvement.

Keywords: PAHs, bioremediation, oxidation, toxicity.