

KRYSTYNA KLEPACKA

## BIOLOGICZNE OCZYSZCZANIE GAZÓW Z KSYLENU, STYRENU ORAZ ICH MIESZANIN W BIOREAKTORACH STRUŻKOWYCH– AKTUALNY STAN WIEDZY I KIERUNKI ROZWOJU

Instytut Inżynierii Chemicznej PAN Gliwice, ul. Bałtycka 5, 44-100 Gliwice

Przedstawiono aktualny stan wiedzy dotyczący zastosowania bioreaktorów strużkowych z różnymi wypełnieniami, w biooczyszczaniu powietrza ze styrenu, ksylenu i ich mieszanin. Mikroorganizmy zdolne do biodegradacji tych zanieczyszczeń zestawiono w tabeli 1. Podano źródła emisji styrenu i ksylenu. Podano kierunki rozwoju i zastosowanie bioreaktorów strużkowych w biologicznym oczyszczaniu gazów odlotowych ze styrenu i ksylenu.

The review of the experiments referred to the biopurification of the air containing styrene, xylene and its mixture, in the trickle-bed bioreactors with different packings, is presented. The microorganisms able to degrade these impurities are shown in Table 1. The sources of the emission of styrene and xylene are given. The trends and applications of the trickling filter bioreactors in the biological purification of the exhaust gases from styrene and xylene are presented.

### 1. WPROWADZENIE

Źródłem związków aromatycznych, do których należą ksyleny (*o*-,*m*- i *p*-ksylen) jest węgiel i ropa naftowa. Związki te wydziela się ze smoły pogazowej będącej jednym z produktów suchej destylacji węgla lub syntetyzuje z alkanów w procesie reformingu katalitycznego ropy naftowej. Główna produkcja ksylenu (98%) zlokalizowana jest w kompleksach rafineryjnych lub petrochemicznych, gdyż jest z nimi technologicznie i surowcowo powiązana. Ksyleny powstają jako produkty uboczne pirolizy cięższych frakcji benzyny. Podczas pirolizy benzyny uwalnia się również styren we frakcji C<sub>8</sub>. Na skalę przemysłową styren otrzymuje się w wyniku katalitycznego odwodornienia etylobenzenu lub w wyniku termicznej depolimeryzacji polistyrenu. Najwięcej produkowanego ksylenu zużywa się do wzbogacania paliw

(10÷22%). Mieszaniny izomerów ksylenu stosowane są jako rozpuszczalniki farb, lakierów, klejów, powłok, żywic alkilowych, środków ochrony roślin oraz jako środki czyszczące i odtłuszczające. *P*-ksylen stosuje się do wytwarzania politereftalanu etylenu (PET), z którego produkuje się butelki plastikowe, folie, opakowania jednorazowe. W wyniku utleniania *p*-ksylenu tlenem z powietrza otrzymujemy kwas tereftalowy stosowany do produkcji włókien poliestrowych oraz włókien poliamidowych o dużej wytrzymałości na zrywanie. *O*-ksylen jest surowcem do produkcji bezwodnika ftalowego (który jest zmiękczaczem tworzyw sztucznych), natomiast *m*-ksylen wykorzystuje się do otrzymywania tworzyw syntetycznych i barwników.

W instalacjach produkcji aromatów lotne związki organiczne mogą uwalniać się do powietrza jedynie podczas przecieku na instalacjach, w czasie odpowietrzania instalacji i okresowych przeglądów, podczas przetłaczania surowców, produktów pośrednich i końcowych. Emisja *p*-ksylenu może występować w wyniku nieszczelności instalacji chłodniczej węzła krystalizacji *p*-ksylenu. Charakter i skala emisji lotnych związków organicznych, w tym ksylenów i styrenu, zależy od wieku instalacji, składu surowców i produktów, warunków prowadzenia procesu, stosowanej metody zapobiegania emisji, przyjętego schematu procesu. W instalacjach produkcji bezwodnika ftalowego emisja *o*-ksylenu do powietrza występuje, w śladowych ilościach, przy zbiornikach stokażowych *o*-ksylenu. Zatrucia ksylenem występują przede wszystkim tam, gdzie związek ten jest stosowany jako rozpuszczalnik (poligrafia, produkcja środków ochrony roślin, przemysł meblarski, drzewny, poligraficzny, budownictwo, lakiernictwo i inne), przy produkcji farb i lakierów, środków czyszczących i odtłuszczających, w czasie syntezy barwników organicznych, w koksochemii (jako produkt suchej destylacji węgla). Zatrucia te w warunkach przemysłowych powstają głównie przez wchłanianie par ksylenu. U ludzi narażonych na ksylen o stężeniu  $435 \text{ mg}\cdot\text{m}^{-3}$  obserwowano zmiany w funkcjach narządu słuchu i ośrodkowego układu nerwowego, w tym działania narkotyczne, nudności, wymioty, drętwienie rąk i nóg, zawroty głowy. Najwyższe dopuszczalne stężenie ksylenów (mieszanina izomerów) określone przez wartość NDS wynosi  $100 \text{ mg}\cdot\text{m}^{-3}$  natomiast dopuszczalne zanieczyszczenie powietrza atmosferycznego nie powinno przekroczyć  $100 \text{ }\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$  przy emisji 30-minutowej, 50 podczas doby oraz  $10 \text{ }\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$  przy emisji całorocznej.

Drugie z omawianych zanieczyszczeń to styren, otrzymywany na skalę przemysłową podczas katalitycznego odwodornienia etylobenzenu, względnie w wyniku termicznej depolimeryzacji polistyrenu. Podczas pirolizy polistyrenu uwalnia się 6 mg styrenu na każde 100 mg rozłożonego polistyrenu [1]. Styren jest wykorzystywany w produkcji tworzyw sztucznych (kauczuku styrenowo-butadienowego), nienasyconych żywic butadienowo-styrenowych, w produkcji polistyrenu ogólnego przeznaczenia oraz polistyrenu spienialnego, stosowanego w produkcji styropianu. Występuje również jako zanieczyszczenie podczas produkcji włókna szklanego [2] i przy produkcji laminatów poliestrowych [3]. Opary styrenu nawet w małych stężeniach mogą wywołać uszkodzenia narządu słuchu, łzawienie

oczu i metaliczny smak w ustach, a w stężeniach ok.  $800 \text{ mg}\cdot\text{m}^{-3}$  – ból i zaczerwienienie spojówek, kaszel, zawroty głowy, zaburzenia równowagi, osłabienie, bóle głowy, zmęczenie, nerwowość, a także porażenie górnych dróg oddechowych i zaburzenia widzenia. Najwyższe dopuszczalne stężenie styrenu określane poprzez wartość NDS wynosi  $50 \text{ mg}\cdot\text{m}^{-3}$ . Styren został sklasyfikowany przez Międzynarodową Agencję Do Walki z Rakiem, jako substancja potencjalnie rakotwórcza (klasa rakotwórczości B2). Ksyleny i styren umieszczone zostały przez EPA na liście 189 substancji najbardziej uciążliwych dla środowiska.

Mieszanina par izomerów ksylenu i styrenu występuje między innymi:

- w procesie pirolizy benzyny, we frakcji  $C_8$ ,
- w procesie pirolizy etanu jako produkt uboczny (mieszanina benzen, toluen, ksyleny, styren, dicyklopentadien, naftalen),
- podczas prowadzenia procesu kopolimeryzacji styrenu z bezwodnikiem maleinowym w środowisku ksylenu, w obecności inicjatora polimeryzacji (nadtlenek benzoilu); otrzymany polimer styrenowo-maleinowy w ksylenie odwirowywuje się i suszy, natomiast ksylen jest zwracany do procesu,
- podczas produkcji farb i lakierów z zawartością takich rozcieńczalników jak ksylen i styren (np. lakier Lastyr z zawartością wagową ksylenu 30% i styrenu 8%, Styrolak), lepików, żywic, klejów i materiałów impregacyjnych,
- podczas produkcji nienasyconych żywic poliestrowych (ksylen jest czynnikiem azeotropującym, styren - monomerem sieciowym),
- w przemyśle meblarskim, drzewnym, poligraficznym, chemicznym, samochodowym i budownictwie podczas stosowania farb, lakierów, żywic, impregnatów zawierających takie rozpuszczalniki jak ksylen i styren.

W trosce o jakość powietrza atmosferycznego dużą uwagę skupia się obecnie na emisji lotnych związków organicznych, które są szkodliwe nawet jeśli występują w niewielkich stężeniach. Do takich związków należą ksyleny i styren występujące w gazach odlotowych. Przy oczyszczaniu gazów odlotowych z tych związków chemicznych coraz częściej stosowane są metody biologicznego oczyszczania, które okazały się skuteczne, wydajne i tańsze od sposobów fizyko-chemicznych takich jak adsorpcja, absorpcja, kondensacja czy katalityczne i termiczne spalanie. Ponadto zaletą metod biologicznych jest (w odpowiednio dobranych warunkach) całkowita biodegradacja zanieczyszczeń, przy stosunkowo niskich kosztach inwestycyjnych i eksploatacyjnych instalacji. Procesy biodegradacji nie generują kolejnych zanieczyszczeń, nie przesuwają też zanieczyszczenia do innej fazy (z gazu do cieczy lub ciała stałego). Szacuje się, że ok. 10% wszystkich emisji gazowych nadaje się do oczyszczania metodami biologicznymi, w tym większość gazów zawierających lotne związki organiczne. Biologiczne metody oczyszczania gazów stosowane są w technologiach, w których powstają duże strumienie gazów odlotowych zawierające toksyczne związki organiczne o stosunkowo małym stężeniu, nie oddziaływującym

toksycznie na mikroorganizmy. Z technologii biologicznego oczyszczania gazów odlotowych najczęściej procesy te są prowadzone w biofiltrach i bioskruberach. Dopiero w ostatnich dziesięcioleciach wykorzystano w biologicznym oczyszczaniu gazów bioreaktory trójfazowe zwane też bioreaktorami strużkowymi. W biofiltrach nośnikiem jest materiał biologiczny (kora, torf, kompost) zawierający mikroorganizmy i składniki odżywcze, w bioskruberach mikroorganizmy są rozproszone w fazie ciekłej, natomiast w bioreaktorach trójfazowych wybrane bakterie są immobilizowane na nośnikach obojętnych (szkło, ceramika, plastik, w formie pierścieni, kulek i innych kształtów). Z uwagi na dużą efektywność bioreaktorów strużkowych, możliwość ich pracy przez wiele miesięcy przy zmiennym obciążeniu zanieczyszczeniem oraz łatwość kontroli i regulacji optymalnych warunków prowadzenia procesu – ten sposób biologicznego oczyszczania gazów jest szczególnie polecany. Jedynym utrudnieniem w powszechnym stosowaniu tego typu bioreaktorów jest konieczność wcześniejszego przeprowadzenia badań eksperymentalnych dla wybranych zanieczyszczeń lub ich mieszanin, jak również dobór optymalnych warunków prowadzenia procesu.

W niniejszym artykule przeprowadzono analizę literaturową biodegradacji ksylenu i styrenu przez mikroorganizmy oraz przedstawiono aktualny stan wiedzy dotyczący procesów biologicznego oczyszczania gazów z par ksylenu, styrenu i mieszanin obu tych związków w trójfazowych bioreaktorach strużkowych.

## 2. BIODEGRADACJA KSYLENÓW I STYRENU – DOBÓR MIKROORGANIZMÓW

W proces biodegradacji węglowodorów aromatycznych włącza się wiele grup mikroorganizmów, tak tlenowych jak i beztlenowych. Tlenowa degradacja związków aromatycznych polega na utlenieniu bocznego łańcucha, a następnie na rozszczepieniu pierścienia z podstawnikami. Główną rolę w utlenianiu węglowodorów aromatycznych odgrywają oksygenazy uczestniczące w reakcjach hydroksylacji i rozerwania pierścienia. Podstawowymi produktami hydroksylacji pierścienia i dalszego utleniania z udziałem dehydrogenaz są katechol i kwas protokatechowy, stanowiące punkt wyjścia dla enzymatycznego rozerwania pierścienia. Do tlenowej biodegradacji węglowodorów aromatycznych szczególnie predestynowane są szczepy *Pseudomonas*. W biodegradacji beztlenowej związków aromatycznych stosuje się beztlenowe bakterie fototroficzne, które otrzymują energię do procesów metabolicznych drogą oddychania beztlenowego (azotanowego lub siarczanowego). Do takich bakterii należą między innymi *Pseudomonas stutzeri* czy też *Desulfobacteriaceae sp.* stosowane w biodegradacji *o*-ksylenu.

Mikroorganizmy zdolne do biodegradacji wybranych zanieczyszczeń pozyskuje się najczęściej metodą skringu tych bakterii ze środowisk naturalnych. Próbkę pobierane są z gleby w bezpośrednim sąsiedztwie zakładów przemysłowych, w których dane zanieczyszczenie (związek chemiczny) występuje. Izolację szczepów prowadzi się techniką wzbogacania kultur, polegającą na kontrolowaniu środowiska

wzrostu mieszanej populacji w taki sposób, aby w określonych warunkach nastąpił intensywny rozwój tylko tej części populacji, która jest zdolna do efektywnego rozkładu wybranych zanieczyszczeń. Wyizolowane mikroorganizmy poddaje się testom identyfikacyjnym (test Grama, testy biochemiczne i fizjologiczne, badania profilu komórkowego kwasów tłuszczowych, obserwacje mikroskopowe), co pozwala zakwalifikować je do określonych rodzajów i grup.

Badania biodegradacji styrenu, ksylenów oraz ich mieszanin pozwoliły wytypować mikroorganizmy degradujące te zanieczyszczenia, a także opisać szlak ich metabolicznego rozkładu. Dobrane eksperymentalnie mikroorganizmy wykorzystywane są w procesach biologicznego oczyszczania gazów odlotowych. Styren degradowany jest głównie przez bakterie tlenowe należące do *Pseudomonas sp.* [4-11], choć i inne szczepy wykazywały też zdolność biodegradacji tego związku (*Brevibacillus* [12], *Rhodococcus* [5,6,9,13], *Xantobacter* [9]). Natomiast dla ksylenu, który występuje w postaci trzech izomerów (*o*-, *m*- i *p*-ksylen) trudno jest wytypować mikroorganizmy degradujące, w sposób zadowalający, jednocześnie wszystkie trzy izomery ksylenu. Spośród izomerów ksylenu najbardziej oporny na biodegradację jest *o*-ksylen. Na ogół mikroorganizmy degradujące *p*- i *m*-ksylen nie degradują *o*-ksylenu. Na uwagę zatem zasługuje praca [14] w której opisano metodykę doboru mikroorganizmów zdolnych do degradacji wszystkich izomerów ksylenu (choć wg różnych szlaków metabolicznych), przez odpowiednio wyizolowane i zmutowane mikroorganizmy *Pseudomonas stutzeri OX1* oraz praca [15] dotycząca beztlenowej biodegradacji *o*-, *m*- i *p*-ksylenu. Badania szybkości biodegradacji trzech izomerów ksylenu oraz styrenu przeprowadzone zostały też przez Jeonga, Hirai i Shoda [16,17]. Mikroorganizmy wyizolowane z osadu czynnego w oczyszczalni ścieków, zidentyfikowane jako należące do grupy *Pseudomonas sp.* i oznaczone przez autorów jako *Pseudomonas sp. NBM21*, degradują dobrze *p*- i *m*-ksylen, natomiast nie degradują *o*-ksylenu i styrenu. *O*-ksylen jest natomiast bardzo dobrze degradowany przez bakterie *Rhodococcus sp. BTO62* wyizolowane z tego samego osadu czynnego w oczyszczalni ścieków. Autorzy pracy [17] wykazali, że bakterie *Rhodococcus sp. BTO62* są również zdolne do biodegradacji *p*- i *m*-ksylenu oraz styrenu, choć w mniejszym stopniu i w znacznie dłuższym czasie. Podali również szybkości właściwe biodegradacji *o*-ksylenu, przez bakterie *Rhodococcus BTO62*, w mieszaninie z *m*- i *p*-ksylenem, benzenem, toluenem, etylobenzenem i styrenem, przy czym badania wykonane były dla *o*-ksylenu w kombinacji z każdym związkiem osobno i w mieszaninie wszystkich tych związków. Natomiast autorzy pracy [14,18,19] wytypowali do degradacji ksylenów - bakterie z grupy *Pseudomonas stutzeri*, a autorzy pracy [19] - czysty szczep *Bacillus firmus*. W wydanej w 2010 r. pracy zbiorowej [10] zaproponowano mikroorganizmy zdolne do degradacji ksylenów i styrenu (*Pseudomonas sp.* i *Nocardia* degradujące *m*- i *p*-ksylen; *Pseudomonas stutzeri* i *Corynebacterium sp. C125* degradujące *o*-ksylen; *Xanthobacter sp. 124X*, *Pseudomonas putida*- degradujące styren).

Tabela 1. Mikroorganizmy degradujące styren, ksyleny oraz ich mieszaniny  
 Table 1. Microorganisms degrading styrene, xylene and its mixture

Nr	Rodzaj zanieczyszczenia	Typ bakterii	Miejsce poboru próbek	Autorzy badań
1.	styren	<i>Brevibacillus sp.</i> SP1	czysta kultura	Jae Woong Hwang, [12], 2008
2.	styren	<i>Pseudomonas putida</i>	czysta kultura z kolekcji	Chhaya Das i inni [4], 2008
3.	styren	<i>Pseudomonas putida</i> CA-3	pobrane z bioreaktora okresowego po okresie adaptacji do styrenu	O'Connor i inni [11], 1995
4.	styren	<i>Rhodococcus strain</i> NCIMB 13259 , <i>Pseudomonas putida</i>	wyizolowano z odpadów przemysłowych na terenie fabryki chemicznej	Warhurst [5,6] 1994
5.	styren	<i>Pseudomonas fluorescens</i> ST		Bestetti, Di Gennaro i inni [7], 2004
6.	styren	<i>Pseudomonas fluorescens</i>	wyizolowane z osadu czynnego przy oczyszczalni ścieków	Baggi, Boga [8], 1983
7.	styren	<i>Pseudomonas putida</i> CA-3, <i>Pseudomonas putida</i> R1, <i>Pseudomonas</i> E-93486, <i>Xantobacter</i> 124X, <i>Rhodococcus</i> ,	wyizolowane ze środowiska naturalnego oraz z pracujących biofiltrów w instalacjach chemicznych	Przybulewska , Wieczorek [9], 2006
8.	styren	<i>Rhodococcus pyridinovorans</i> PYJ-1	wyizolowane z biofiltru usuwającego VOCs w tym styren	In-Gyung Jung, [13], 2005
9.	styren	<i>Pseudomonas sp.</i> E-93486	wyizolowane z mikroflory biofiltru kompostowego w instalacji degradacji styrenu	Arnold, Reittu [36], 1997
10.	o-ksylen	<i>Pseudomonas stutzeri</i>	wyizolowane z gleby	Baggi, Barbieri [18], 1987
11.	m-ksylen, p-ksylen	Zmutowane bakterie <i>Pseudomonas stutzeri</i> OX1 (po procesie utlenienia m- i p-ksylenu do alkoholi i kwasów)	wyizolowane z osadu czynnego przy oczyszczalni ścieków	Barbieri, Palladino [14], [1993
12.	o-ksylen	<i>Pseudomonas stutzeri</i> OX1, <i>Nocardia</i> , <i>Corynebacterium</i> <i>Nocardia</i>	wyizolowane z osadu czynnego przy oczyszczalni ścieków	Barbieri, Palladino [14], 1993

Tabela 1. kontynuacja  
Table 1. continued

Nr	Rodzaj zanieczyszczenia	Typ bakterii	Miejsce poboru próbek	Autorzy badań
13.	<i>p</i> -ksylen	<i>mieszane kultury bakterii, nie identyfikowane</i>	wyizolowane ze środowiska zanieczyszcz. paliwami, w Szwajcarii	Häner, Höhener [23], 1995
14.	<i>m</i> -ksylen <i>p</i> -ksylen	<i>Pseudomonas sp. NBM21</i> <i>Pseudomonas sp. NBM21</i>	wyizolowane z osadu czynnego ścieków	Jeong, Hirai [16], 2006
15.	<i>o</i> -ksylen, <i>o</i> -, <i>m</i> -, <i>p</i> -ksylen	<i>Rhodococcus sp. BTO62</i> <i>Rhodococcus sp. BTO62</i>	wyizolowane z osadu czynnego ścieków	Jeong, Hirai [17] 2008
16.	<i>o</i> -, <i>m</i> -, <i>p</i> -ksylen	<i>Bacillus firmus</i>	czysty szczep	Liu Qiang [27,19], 2006, 2007
17.	<i>m</i> -i <i>p</i> -ksylen <i>o</i> -ksylen styren	<i>Pseudomonas sp.</i> <i>Nocardia</i> , <i>Pseudomonas stutzeri</i> <i>Corynebacterium sp. C125</i> <i>Xanthobacter sp. 124X</i> <i>Pseudomonas putida</i>	wyizolowane z osadu czynnego ścieków	Praca zbiorowa [10], 2010
18.	styren + <i>o</i> -, <i>m</i> -, <i>p</i> -ksylen	<i>Rhodococcus sp. BTO62</i>	wyizolowane z osadu czynnego ścieków	Jeong, Hirai [17], 2008
19.	BTXS (benzen, toluen, <i>o</i> -, <i>p</i> -, <i>m</i> -ksylen, styren)	<i>Pseudomonas syringae</i> , <i>Pseudomonas sp.</i> , <i>Rhodococcus sp.</i> <i>Rhodococcus globerulus</i> <i>Rhodococcus marinoascens</i> <i>Alcaligenes sp.</i> <i>Microbacterium laevaniformans</i>	gleba przy instalacji pirolizy etanu, Alberta, Kanada	E.A. Greene, J. G.Kay i inni [20,22], 2000
20.	BTEX (benzen, toluen, etylobenzen, <i>o</i> -, <i>p</i> -, <i>m</i> -ksylen.)	<i>Pseudomonas putida</i> , <i>Pseudomonas fluorescens</i>	z kolekcji Munox bacteria™ 112, Osprey Biotechnics, Sarasota FL)	H.Shim, B.Hwang [21], 2005
21.	BTEX	<i>Azoarcus</i> <i>Thauera sp.</i> <i>Desulfobacteriaceae sp.</i>	wyizolowane ze środowiska w pobliżu zanieczyszczeń paliwami i toluenem	Chakraborty, Coates [15], 2004



W gazach odlotowych występuje często mieszanina kilku węglowodorów aromatycznych. Dotyczy to głównie ksylenów, które najczęściej występują razem z benzenem i toluenem (BTX), a także z etylobenzenem (BTEX) i styrenem (BTXS, BTEXS). Dlatego wiele artykułów poświęconych jest biodegradacji tych mieszanin [15,17,20,21,22]. Greene i wsp.[20,22] wyizolowali z gleby w pobliżu instalacji pirolizy etanu, szereg szczepów tlenowych bakterii z grupy *Pseudomonas sp.* i *Rhodococcus sp.*, które degradują benzen, toluen, *m*-ksylen, styren i naftalen. Autorzy stwierdzili ponadto, że szybkość reakcji biodegradacji przez kultury wyizolowane z gleby dla poszczególnych czystych związków była wyższa niż dla mieszaniny tych związków (z wyjątkiem *m*-ksylenu, gdzie różnica ta była nieznaczna). Przy stosowaniu mieszaniny mikroorganizmów często uzyskuje się wyższą efektywność biodegradacji niż w przypadku stosowania jednego szczepu bakterii.

W niniejszej pracy omówiono jedynie wybrane, spośród wielu, prace traktujące o biodegradacji ksylenów i styrenu. Stale prowadzone są też badania i izolowane nowe mikroorganizmy degradujące wspomniane związki, choć w większości należące do wyszczególnionych w niniejszej pracy szczepów. W tabeli 1 zestawiono miejsce poboru i typ wyizolowanych i zidentyfikowanych bakterii degradujących ksyleny i styren. Podano również odnośniki literaturowe.

Dobór właściwego szczepu mikroorganizmów (lub mieszaniny kilku szczepów) rozkładających ksyleny i styren, a także i ich mieszaniny jest kluczowy w projektowaniu procesów biooczyszczania gazów z tych zanieczyszczeń, w bioskruberach i trójfazowych bioreaktorach strużkowych. Te ostatnie jako najbardziej polecane są przedmiotem rozważań w niniejszej pracy.

### 3. BIOLOGICZNE OCZYSZCZANIE GAZÓW W BIOREAKTORACH STRUŻKOWYCH

W trójfazowych bioreaktorach strużkowych (z jęz. ang. *trickling filters, trickle-bed biofilters*), wybrane mikroorganizmy, w postaci czystych szczepów lub wyizolowanych ze środowiska w pobliżu występowania degradowanych zanieczyszczeń, osadzone są na wypełnieniu pochodzenia naturalnego (kawałki lawy, węgiel aktywny) lub syntetycznego (kulki szklane, ceramiczne, polipropylenowe pierścienie Raschiga, Palla, kawałki pianki poliuretanowej). Fazą ciekłą jest 1% roztwór wodny soli mineralnych (niezbędnych do wzrostu mikroorganizmów), który spływa cienkim filmem w dół po wypełnieniu, zwilżając warstwę biologiczną. Zanieczyszczony gaz przepływa współ- lub przeciwpłądowo względem cieczy. Zanieczyszczenia (degradowane związki chemiczne) absorbowane są w cieczy, a następnie dyfundują do warstwy biologicznej (biofilmu na powierzchni wypełnienia), gdzie dzięki mikroorganizmom ulegają utlenieniu do CO<sub>2</sub> i H<sub>2</sub>O. Zdarza się, że bardziej odporne zanieczyszczenia nie ulegają całkowitej biodegradacji i tworzą często nowe związki, powstałe z częściowego utlenienia. Substancje te nie akumulują się w bioreaktorze, lecz są wymywane z fazą ciekłą i muszą być oczyszczane



oddzielnie. Odpowiednia kontrola warunków prowadzenia procesu może zmniejszyć powstawanie tych niepożądanych związków. Bioreaktory strużkowe pracują w sposób ciągły, oczyszczając duże strumienie gazów odlotowych ze szkodliwych zanieczyszczeń występujących w niewielkim stężeniu. Obok niepodważalnych zalet bioreaktorów strużkowych (umiarkowana temperatura prowadzenia procesu, ciśnienie atmosferyczne, niskie koszty eksploatacji, całkowita eliminacja zanieczyszczeń, łatwość utrzymywania stałych warunków prowadzenia procesu i ich kontroli, niewielkie wymiary aparatu), występują też pewne wady – jak tendencja do zarastania reaktora biomasą czy też mutacja mikroorganizmów wyjściowych. Pomimo jednak tych wad, ze względu na wysoką zdolność biodegradacji i łatwość prowadzenia procesu, bioreaktory strużkowe łączące w sobie cechy biofiltrów i bioskruberów, są coraz częściej stosowane i stanowią nadal przedmiot wielu badań eksperymentalnych, które realizowane są w kilku etapach i obejmują:

- wybór mikroorganizmów zdolnych do biodegradacji określonych zanieczyszczeń,
- wybór nośnika i immobilizacja bakterii na nośniku,
- obserwacja tworzącego się biofilmu oraz pomiary optycznej gęstości komórek, określenie czasu immobilizacji,
- badania biodegradacji zanieczyszczeń dla różnych kultur bakterii, nośników i różnych parametrów prowadzenia procesu (natężenia przepływu gazu i cieczy, szybkości przestrzennej, składu gazu wlotowego, obciążenia zanieczyszczeniem),
- badanie wpływu ilości rozpuszczonego w fazie ciekłej tlenu na szybkość reakcji biodegradacji,
- badania hydrodynamiki bioreaktora.

Większość badań dotyczących biooczyszczania powietrza prowadzi się z odpowiednio przygotowanymi gazami modelowymi, poprzez dozowanie do powietrza odpowiednich ilości wybranych zanieczyszczeń (iniekcja) lub nasycanie powietrza danym zanieczyszczeniem (barbotaż). O ile w literaturze można znaleźć wiele prac dotyczących biologicznego oczyszczania gazów ze styrenu i ksyleny w biofiltrach, w których stosowane są jako wypełnienie naturalne materiały organiczne, zawierające wiele szczepów różnych mikroorganizmów, nie zawsze zidentyfikowanych, o tyle doniesienia na temat biooczyszczania tych gazów w bioreaktorach strużkowych z wypełnieniem syntetycznym są znacznie bardziej skąpe. Tym bardziej na uwagę zasługują prace cytowane w tabeli 2. W większości omawianych badań uzyskiwano wartości szybkości eliminacji zanieczyszczeń i wydajności procesu w zależności od czasu pracy bioreaktora i obciążenia zanieczyszczeniem [1,2,11,19,24-29], w aspekcie doboru optymalnych parametrów procesu takich jak natężenie przepływu fazy gazowej i ciekłej.

Badania hydrodynamiki bioreaktora strużkowego w procesie biodegradacji ksylenów przeprowadzili autorzy pracy [28]. Określili wpływ natężenia przepływu

Tabela 2. Zestawienie prac z biooczyszczania gazów ze styrenu i ksylenów w trójfazowym bioreaktorze strużkowym

Table 2. Comparison of the experiments of the exhausted gas biopurification in three-phase trickle-bed bioreactor

Zanieczyszczenia (stężenie w gazie na wlocie)	Typ bakterii	Przedmiot badań	Nośnik	Typ Przepływu	Autorzy badań Rok publikacji
Styren (12 - 205 ppm)	wyzolowane z gleby i osadu czynnego z oczyszczalni ścieków, zidentyfikowane jako <i>Actinomycetes</i>	Biooczyszczanie powietrza przy różnych stężeniach początkowych styrenu w powietrzu, dobór bakterii i ich adaptacja do styrenu	kawałki lawy 8-16mm	Przeciwprąd	A.Pol, F.J.J. van Haren i inni [25], 1998
Styren (50-160 ppmv)	zdekantowane po przemyciu wypełnienia, po procesie biooczyszczania toluenu	Biooczyszczanie powietrza przy różnych stężeniach początkowych styrenu w powietrzu, dobór optymalnych warunków prowadzenia procesu i procedury usuwania nadmiernej ilości biomasy	ceramiczne pastylki 6mm średnicy Celite®R-635	Współprąd	Sorial, Smith i inni [1], 1998
Styren (do 190 ppm)	mieszane kultury bakterii z przewagą <i>Pseudom.sp.</i> wyizolowane z urządzenia flotacyjnego w oczyszczalni ścieków,	Biooczyszczanie powietrza i dobór optymalnych warunków prowadzenia procesu biodegradacji, omówienie problemów występujących podczas procesu oraz sposobów ich zapobieganiu	kulki plastikowe Jaeger TriPack® o średnicy 8,9cm	Współprąd	Webster, Cox, Deshusses [2], 1999
Styren (150 – 600ppmv)	z osadu czynnego z oczyszczalni ścieków	Biooczyszczanie powietrza ze styrenu dla różnych natężeń przepływu i stężeń początkowych styrenu w powietrzu	cząstki węgla o średnicy ekwiwal. 2,1 cm	Współprąd	C.Lu i inni [26], 2001
Styren (24 ppm)	mieszane kultury bakterii wyizolowane z biofiltra degradującego styren przez 2 lata	Biooczyszczanie powietrza ze styrenu, badanie wpływu średniego czasu przebywania na zdolność eliminacji styrenu	pierścienie polipropylenu we Palla	Przeciwprąd	Novak, Paca i inni [24], 2008

Tabela 2. Kontynuacja  
Table 2. Continued

Zanieczyszczenia (stężenie w gazie na wlocie)	Typ bakterii	Przedmiot badań	Nośnik	Typ Przepływu	Autorzy badań Rok publikacji
Styren (250 ppm)	wyzol. 4 główne szczyty ze ścieków komunalnych <i>Pseudom.putida C1</i> <i>Achromobacter sp.C2</i> <i>Achromobacter sp.C3</i> <i>Pseud. aeruginosa C4</i>	Biodegradacja styrenu w TBB, dodawanie oleju silikonowego Rhodia Lyon 47V20) do r-ru w którym rozpuszczano styren, po dłuższej adaptacji- biodegradacja bez oleju silikonowego	kawałki lawy	Przeciwprąd	Djerbi, Dezenclos i inni [32], 2005
Styren (50-200 ppm)	<i>Brevibacillus sp.</i>	Biooczyszczanie powietrza ze styrenu z okresowo włączanym systemem mieszającym złoże zapobiegającym nadmiernej ilości biomasy, mieszanie złoże przy pomocy prętów osadzonych w złożu na 3 wysokościach w osi pionowej bioreaktora	pianka poliuretanowa 20x20x20mm, 4 pory/cm <sup>2</sup>	Przeciwprąd	Jae Woong Hwang, Cha Yong Choi [12], 2008
Styren	<i>Pseudomonas putida</i> E-93486	Badania efektywności procesu biooczyszczania powietrza, przy różnych przepływach gazu i cieczy i dla różnych stężeń styrenu w gazie wlotowym,	polipropyleno we pierścienie Ralu śr.15mm	Współprąd	Praca zbiorowa [34], 2010
Styren (50-200 ppm)	<i>Pseudomonas putida</i> SNI.	Badania efektywności procesu biooczyszczania powietrza, przy różnych przepływach gazu i cieczy i dla różnych stężeń styrenu w gazie wlotowym, pomiary porowatości i powierzchni właściwej złoże	pianka poliuretanowa	Współprąd Przeciwprąd	Moon, Lee [29], 2010

Tabela 2. Kontynuacja  
Table 2. *Continued*

Zanieczyszczenia (stężenie w gazie na wlocie)	Typ bakterii	Przedmiot badań	Nośnik	Typ Przepływu	Autorzy badań Rok publikacji
Ksylen (195-716 ppm)	<i>czysty szczep Bacillus firmus wyizolowany z osadu czynnego przy oczyszczalni ścieków</i>	Biooczyszczanie powietrza z ksylenu przy różnych stężeniach początkowych oraz dla natężeń przepływu fazy gazowej i fazy ciekłej, badanie wpływu rodzaju wypełnienia na efektywność biodegradacji	wypeł. cerami., okrągłe, o średni. 6-8mm oraz nieregularne o śred. ekw. 3,5mm	Przeciwprąd Współprąd	Liu, Babjide [27], 2006
Ksylen (o-, m-, p-)	<i>bakterie z oczyszczalni ścieków zaadaptowane w I stadium do biodegradacji toluenu</i>	Kinetyka w hodowli okresowej, badania szybkości biodegradacji w bioreaktorze, biodegradacja ksylenu poprzedzona biodegradacją toluenu	kawałki wypełnienia z PCV, sferyczne	Przeciwprąd	Maliyekkal [33] 2004
Ksylen (o-, m-, p-)	<i>mikroorganizmy i grzyby otrzymane z biofiltra przemysłowego pracującego z oparami benzyny</i>	Hydrodynamika bioreaktora strużkowego w procesie biooczyszczania powietrza (wyznaczano spadek ciśnienia, zawieszenie cieczowe, śr. czas przebywania, efektywność zwilżania) oraz zdolność eliminacji ksylenu z powietrza, wydajność, ilość wydzielanego CO <sub>2</sub> w czasie procesu)	pierścienie polipropylenu we Palla	Współprąd	Trejo-Aguilar, Revah [28], 2005
Ksylen (o-, m-, p-)	<i>bakterie (z przewaga Paenibacillus sp) i grzyby (Aspergillus candidus, Penicillium frequentans) wyizolowane z gleby z otoczenia rafinerii</i>	Biooczyszczanie gazu z ksylenu w dwusekcyjnym bioreaktorze (skruber – zawiesina bakterii, bioreaktor strużkowy – immobilizowane grzyby), badanie wpływu natężeń przepływu fazy ciekłej i gazowej na biodegradację	kawałki pianki (w sekcji z immobilizowanymi grzybami)	Współprąd	Li, Liu [30], 2006

cieczy zraszającej i porowatości złoża na spadek ciśnienia w bioreaktorze, dynamiczne i całkowite zawieszenie cieczowe, średni czas przebywania i efektywność zwilżania biofilmu. Czynione są również próby zoptymalizowania procesu biooczyszczania gazów poprzez zastosowanie innowacji konstrukcyjnych bioreaktora (dodatkowe mieszanie złoża czy dwu- lub wielostopniowa instalacja, obejmująca bioreaktory połączone szeregowo [12]). W literaturze spotyka się też propozycje stosowania różnych mikroorganizmów w poszczególnych sekcjach instalacji wielostopniowej (np. bakterie i grzyby [30]), różnych wypełnień lub instalacji w których jedna sekcja pracuje jak skrubler a druga jak bioreaktor strużkowy [30]. Pewną trudność w biodegradacji styrenu i ksylenu stanowi ich mała rozpuszczalność w wodzie. Aby to przezwyciężyć autorzy prac [31,32] zaproponowali dwufazowy układ cieczy (wodny roztwór soli – olej silikonowy). W takim układzie trudno rozpuszczalne w wodzie zanieczyszczenia są rozpuszczane w fazie organicznej, a następnie dyfundują do fazy wodnej, gdzie na powierzchni biofilmu są degradowane przez bakterie. Natomiast autorzy pracy [33] degradację ksylenu w bioreaktorze strużkowym poprzedzili łatwiejszą degradacją toluenu w tym reaktorze, przy zastosowaniu bakterii wyizolowanych z oczyszczalni ścieków, zaadaptowanych w I stadium do biodegradacji toluenu. Kompleksowe eksperymenty dotyczące biologicznego oczyszczania powietrza ze styrenu we współprądowym bioreaktorze strużkowym z wypełnieniem syntetycznym (polipropylenowe pierścienie Ralu) przeprowadzono w Instytucie Inżynierii Chemicznej PAN w Gliwicach [34]. Wiele opublikowanych prac dotyczy biooczyszczania powietrza z ksylenu w mieszaninie z benzenem, toluenem i etylobenzenem (BTEX). Nie znaleziono natomiast prac opisujących proces biooczyszczania powietrza, w bioreaktorze strużkowym z mieszaniny par ksylenu i styrenu.

## WNIOSKI

Przeprowadzone studia literaturowe dotyczące biodegradacji ksylenu, styrenu i ich mieszanin oraz usuwania tych zanieczyszczeń w bioreaktorach strużkowych, pozwoliły wysunąć następujące wnioski:

- właściwy dobór i adaptacja mikroorganizmów do degradacji trzech izomerów ksylenu (*o*-, *m*- i *p*-ksylen) i styrenu jest kluczowym elementem w projektowaniu procesu biooczyszczania powietrza,
- najbardziej skuteczne w biodegradacji tych zanieczyszczeń są mikroorganizmy wyizolowane ze środowisk naturalnych w pobliżu występowania tych związków (oczyszczalnie ścieków, zakłady przemysłowe),
- mikroorganizmy zdolne do degradacji *p*- i *m*- ksylenu nie zawsze degradują *o*-ksylen,

- do tlenowej biodegradacji *m*- i *p*-ksylenu predestynowane są szczepy *Pseudomonas sp.* wyizolowane ze środowisk naturalnych w pobliżu występowania tych zanieczyszczeń (np. *Pseudomonas sp. NBM21* [16]),
- *m*- i *p*-ksylen degradowany też jest przez *Nocardia sp* [10] oraz *Rhodococcus sp. BTO62*[17] choć w mniejszym stopniu niż przez mikroorganizmy szczepów *Pseudomonas sp.*,
- *o*-ksylen jest bardzo dobrze degradowany przez bakterie *Rhodococcus sp. BTO62* [18], *Pseudomonas stutzeri OX1* [14,18] oraz *Corynebacterium sp.125* [10], wyizolowane ze środowisk naturalnych,
- styren degradowany jest przez mikroorganizmy *Pseudomonas sp. (Pseudomonas putida* [4,9,11], *Pseudomonas sp. E-93486* [11], *Pseudomonas fluorescens* [7,8]),
- do degradacji mieszaniny *o*-, *m*-, *p*-ksylenu oraz styrenu dobrano szczep *Rhodococcus sp. BTO62* wyizolowany z osadu czynnego ścieków [17],
- do degradacji *o*-,*m*- i *p*-ksylenu proponowany jest też szczep *Bacillus firmus*[19,27],
- adaptacja mikroorganizmów do degradacji ksylenu może być poprzedzona adaptacją do pokrewnego związku mniej toksycznego (np.toluenu), a po osiągnięciu dobrej wydajności dla tego związku – zastosowanie tych mikroorganizmów do bardziej toksycznego ksylenu [33],
- z uwagi na niską rozpuszczalność ksylenu i styrenu w wodzie czynione są próby zastosowania w bioreaktorze strużkowym - dwufazowego układu ciekłego (wodny roztwór soli mineralnych – olej silikonowy lub inny rozpuszczalnik organiczny) [32] w celu polepszenia biodegradacji,
- przeprowadzono i opisano wiele eksperymentów dotyczących biooczyszczania powietrza ze styrenu [1,2,12,24-26,32,34] oraz ksylenów [19,27,28,30,33], wprowadzanych do instalacji jako gazy modelowe (powietrze + styren lub powietrze + ksylen),
- nie znaleziono opublikowanych prac dotyczących biooczyszczania powietrza w bioreaktorach strużkowych z mieszaniny styrenu i ksylenu (względnie pojedynczego izomeru ksylenu i styrenu),
- w większości procesów przemysłowych występują mieszaniny benzenu, toluenu, etylobenzenu, ksylenu, styrenu (oznaczane jako BTEX, BTX względnie BTEXS),
- ksylen ulatnia się podczas procesu suchej destylacji węgla, przy produkcji farb i lakierów, w czasie syntezy barwników organicznych,
- emisja ksylenu i styrenu podczas ich produkcji w zakładach petrochemicznych jest nieznaczna i występuje jedynie podczas awarii na instalacjach, w czasie okresowych przeglądów, przy przetłaczaniu surowców,
- produkcja styrenu w procesie katalitycznego odwodornienia etylobenzenu pracuje w podciśnieniu i praktycznie nie ma możliwości uwalniania do atmosfery styrenu i węglowodorów,

- styren i ksylen mogą uwalniać się w instalacjach, gdzie związki te są surowcami i półproduktami (wytwarzanie polimerów i kopolimerów z innymi olefinami np. butadieniem, akrylonitrylem, produkcja laminatów),
- największa emisja ksylenu i styrenu do otoczenia występuje podczas stosowania rozpuszczalników, farb, lakierów, materiałów impregnacyjnych, klejów i lepików zawierających ksylen i/lub styren - dotyczy to wielu gałęzi przemysłu (meblarski, lakierniczy, poligraficzny, chemiczny, samochodowy) oraz budownictwa,
- ksylen i styren emitowane są do otoczenia podczas produkcji lakierów syntetycznych, żywic poliuretanowych i metakrylowych,
- styren emitowany jest podczas produkcji tworzyw sztucznych, gumy syntetycznej, polistyrenu, w czasie produkcji nienasyconych żywic poliestrowych (jako monomer sieciujący) stosowanych w produkcji laminatów, lakierów, tłoczyw, przy wylewaniu powłok na betonie oraz przy produkcji kitów i szpachlówek,
- główny nacisk należy zatem położyć na biooczyszczanie gazów odlotowych wydostających się z hal produkcyjnych, w których stosowane są produkty końcowe wytworzone na bazie ksylenu i styrenu (rozpuszczalniki, farby, lakiery, kleje, materiały impregnacyjne),
- istotnym elementem procesu technologicznego jest magazynowanie i przetwarzanie toksycznych lotnych związków organicznych oraz kontrola ich emisji przy wielu syntezach chemicznych, w których ilości rozpuszczalników znacznie przekraczają ilości reagentów,
- badania procesu biologicznego oczyszczania powietrza ze styrenu i ksylenu, w bioreaktorach strużkowych, powinny być prowadzone w kierunku dalszej optymalizacji tego procesu (dobór warunków prowadzenia procesu - natężenie przepływu fazy gazowej i ciekłej, średniego czasu przebywania, dyspersji gazu, rozwiązania problemu nadmiernego przyrostu biomasy, opracowania kinetyki wzrostu bakterii, minimalizacja spadku ciśnienia w bioreaktorze) [35],
- proponuje się wprowadzenie bioreaktorów wielostopniowych, w których zastosowane mogą być różne mikroorganizmy najlepiej degradujące kolejne zanieczyszczenia w poszczególnych, połączonych ze sobą szeregowo bioreaktorach [35].

#### PIŚMIENNICTWO CYTOWANE – REFERENCES

- [ 1 ] SORIAL G.A., SMITH F.L., SUDAN M.T. I INNI., *Evaluation of trickle-bed air biofilter performance for styrene removal*, Wat.Res., 1998, 32, 5, 1593.
- [ 2 ] WEBSTER T.S., COX HUB H.J., DESHUSSES M.A., *Resolving operation and performance Problems Encountered In the Use of a Pilot/Full-Scale Biotrickling Filter Reactor*, Environm.Progress, 1999, 18, 3, 162.
- [ 3 ] WIECZOREK A., *Biofiltracja zanieczyszczonych styrenem gazów odlotowych z wytwórni laminatów poliestrowych*, Przemysł Chemiczny, 2007, 86/2, 118.



- [ 4 ] CHHAYA DAS, RANJANA CHOWDHURY, PINAKI BHATTACHARYA., *Three phase biofilter model for the removal of styrene through the microbial route*, Int. Journal of Chemical Reactor Eng. 2008, 6, Article A6.
- [ 5 ] WARHURST A.M., CLARKE K.F. I INNI., *Metabolism of styrene by Rhodococcus rhodochrous NCIMB 13259*, Applied and Environmental Microbiology, 1994, 1137.
- [ 6 ] WARHURST A.M., FEWSON C.A., *Microbial metabolism and biotransformations of styrene*, Journal of Applied Bacteriology, 1994, 77, 597.
- [ 7 ] BESTETTI G; GENNARO P., COLMENFGA A.I INNI., *Characterization of styrene catabolic pathway in Pseudomonas fluorescens ST*, International Biodeterioration & Biodegradation 2004, 54, 183.
- [ 8 ] BAGGI G., BOGGA M.M.I INNI, *Styrene catabolism by a strain of Pseudomonas fluorescens*, System. Appl. Microbiol. 1983, 4, 141.
- [ 9 ] PRZYBULEWSKA K., WIECZOREK A., NOWAK A., *Isolation of microorganisms capable of styrene degradation*, Polish J. of Environ. Stud. 2006, 15, 5, 777.
- [ 10 ] Encyclopedia of Industrial Biotechnology, Bioprocess, Bioseparation and Cell Technology, Praca zbiorowa ed. M. Flickinger, Willey & Sons, USA, 2010.
- [ 11 ] O'CONNOR K., BUCJKLEY C.M., HARTMANN S., A.D. DOBSON, *Possible regulatory role for nonaromatic carbon sources in styrene degradation by Pseudomonas putida CA-3*, Appl. Environm. Microbiol., 1995, 544.
- [ 12 ] JAE WOONG HWANG, CHA YONG CHOI, SANGHOON PARK, EUN YEOL LEE, *Biodegradation of gaseous styrene by Brevicillus sp. Using a novel agitating biotrickling filter*, Biotechnol. Lett., 2008, 30, 1207.
- [ 13 ] IN-GYUNG JUNG, CHANG-HO PARK., *Characteristics of styrene degradation by Rhodococcus pyridinovorans isolated from a biofilter*, Chemosphere, 2005, 61, 451.
- [ 14 ] BARBIERI P., PALLADINO L.I INNI., *Alternative pathways for o-xylene or m-xylene and p-xylene degradation in a Pseudomonas stutzeri strain*, Biodegradation, 1993, 4, 71.
- [ 15 ] CHAKRABORTY R., COATES J.D., *Anaerobic degradation of monoaromatic hydrocarbons*, Appl. Microbial Biotechnol, 2004, 64, 437.
- [ 16 ] JEONG E., HIRAI M., SHODA M. , *Removal of p-Xylene with Pseudomonas sp. NBM21 in Biofilter*, Journal of Bioscience and Bioeng., 2006, 102, 4, 281.
- [ 17 ] JEONG E., HIRAI M., SHODA M., *Removal of o-xylene using biofilter inoculated with Rhodococcus sp. BT062*, Journal of Hazardous Materials, 2008, 152, 140.
- [ 18 ] BAGGI G., BARBIERI P., GALLI E., TOLLAR S., *Isolation of Pseudomonas stutzeri strain that degrades o-xylene*, Appl. Environm. Microbiol, 1987, 53, 9, 2129.
- [ 19 ] LIU QIANG, LIU XUE-JIN I INNI, *Comparison of air-borne xylene biodegradation between immobilized cell biofilter and biofilm attached biofilter*, Journal of Shanghai University, 2007, 11(5), 514.
- [ 20 ] GREENE E.A. KAY J. G., STEHMEIER LES G., VOORDOUW G., *Microbial community at an ethane pyrolysis plant site at different hydrocarbon inputs*, FEMS Microbiology Ecology, 2002, 40, 233.

- [ 21] SHIM H., HWANG B. INNI., *Kinetics of BTEX biodegradation by a coculture of Pseudomonas putida and Pseudomonas fluorescens under hypoxic conditions*, Biodegradation, 2005, 16, 319.
- [ 22] GREENE E.A., J.G.KAY, K.JABER, J.G., STEHMEIER L G., VOORDOUW G., *Composition of soil microbial communities enriched on a mixture of aromatic hydrocarbons*, Appl. Environm. Microbiology, 2000,66,12,5282.
- [ 23] HÄNER A., HÖHENER P., ZEYER J., *Degradation of p-Xylene by a Nitrifying Enrichment Culture*, Appl Environm. Microbiol., 1995, 61, 8, 3185.
- [ 24] NOVAK V., PACA J., HALECKY M., SOCCOL C.R., *Styrene biofiltration in a trickle-bed reactor*, Brazilian Archives Biology and Technology, 2008, 51, 2, 385.
- [ 25] POL A., VAN HAREN F.J.J., OP DEN CAMP H.J.M., VAN DER DRIFT C., *Styrene removal from waste gas with a bacterial biotrickling filter*, Biotechnology Letters, 1998, 20, 4, 407.
- [ 26] CHUNGSYING LU, MIN-RAY LIN, JINGCHUNG LIN., *Removal of styrene vapor from waste gases by a trickle-bed air biofilter*, Journal of Hazardous Materials B82, 2001, 233.
- [ 27] QIANG LIU, AROVOLO E.BABAJIDE I INNI., *Removal of Xylene from waste Gases using Biotrickling filters*, Chem.Eng.Technol.,2006, 29, 3, 320.
- [ 28] TREJO-AGUILAR G., REVAH S., LOBO-OEHMICHEN R., *Hydrodynamic characterization of a trickle bed air biofilter*, Chem. Eng.Journal, 2005, 113,145.
- [ 29] CHEULHYUN MOON, EUN YEOL LEE, SUNGHOON PARK, *Biodegradation of gas-phase styrene in a high-performance biotrickling filter using porous polyurethane foam as a packing medium*, Biotechnology Bioprocess Eng., 2010, 15,512.
- [ 30] L.LI,J.X.LIU, *Removal of xylene from off-gas using a bioreactor containing bacteria and fungi*, International Biodeterioration&Biodegradation, 2006,58,60.
- [ 31] GARDIN H.,LEBEAULT J.M., PAUSS A., *Biodegradation of xylene and butyl acetate using an aqueous-silicon oil two-phase system*, Biodegradation, 1999,193.
- [ 32] DJERIBI R., DEZENCLOS T.I INNI., *Removal of styrene from waste gas using a Biological trickling filter*,Eng. Life Sci.,2005, 5, 5, 450.
- [ 33] MALIYEKAL S.M., RENE E.R., LIGY PHILIP, SWAMINATHAN T., *Performance of BTX degraders under substrate versatility conditions*, Journal of Hazardous Materials, 2004, 201.
- [ 34] Projekt zamawiany nr PBZ-MEiN-3/2/2006 „Inżynieria procesów ograniczania emisji oraz utylizacji gazów szkodliwych i ciepłarnianych”, 2007-2010.
- [ 35] SANDEEP MUDLIAR, BALENDU GIRI I INNI., *Bioreactors for treatment of VOCs and odours – A review*, Journal of Environmental Management, 2010, 91, 1039.
- [ 36] ARNOLD M., REITTU A., *Bacterial degradation of styrene in waste gases using a peat filter*, Appl. Microbiol. Biotechnol., 1997, 48, 738

KRYSZYNA KLEPACKA

## BIOLOGICAL PURIFICATION OF GASES FROM XYLENE, STYRENE AND ITS MIXTURE IN TRICKLING FILTERS – STATE OF THE ART AND TRENDS

The current state of the research of the biological purification of the air containing styrene and xylene is presented. The microorganisms able to degrade styrene, xylene (*ortho*-, *meta* and *para*-xylene) as well as its mixture are presented in Table 1. The sources of emission of those impurities are given. A biotrickling filter, named also the trickle-bed bioreactors, using different packing materials (as glass balls, ceramic or polypropylene Raschig and Pall rings, porous pieces of the polyurethane foam) are taken into account. The experiments are presented in Table 2. They referred to styrene and xylene as single impurities only. It was not found the experiment where styrene and xylene mixture would be purified in the trickling filter. The conclusions are following:

- the most effective microorganisms for degrading styrene and xylene derive from environment near the plants where these impurities are emitted,
- microorganisms degrading *p*- and *m*-xylene are not effective for degrading *o*-xylene,
- *Pseudomonas sp.* isolated from environment are the best for degrading *m*- and *p*- xylene,
- *Rhodococcus sp.*, *Pseudomonas stutzeri* and *Corynebacterium* isolated from environment are the most effective in degrading *o*-xylene,
- *Rhodococcus sp.* BTO62 isolated from wastewater treatment can be used in degrading *o*-, *m*-, *p*-xylene and styrene,
- *Bacillus firmus* are recommended for xylene biodegradation,
- the greatest emission of styrene and xylene is in plants where these compounds are the raw materials and half-finished products (e.g. factories of paints, varnishes, solvents, styrene resins, synthetic rubber, polystyrene and laminate production ),
- the emission of styrene and xylene exists in all branches of industry where the paints, varnishes, unsaturated resins and solvents containing xylene and styrene are used,
- using of biotrickling filters are still develop,
- further developments of innovative combined bioreactor designs remain a high priority because a single bioreactor never provide a universal solution for the most effective biodegradation of styrene and all xylene isomers.