

**Summary
of dissertation**

***„Analysis of the possibility of using selenium compounds in limiting the
impact of petroleum hydrocarbons on selected
oxidoreductive processes in soil”***

Excessive exploitation of oil fields, breakdowns during extraction, storage and transport of raw materials are the main causes of increasing environmental pollution by petroleum derivatives. The process of biodegradation of petroleum substances in the soil consists in the decomposition or transformation of hydrocarbons by indigenous microorganisms into less harmful forms. The products of these processes are: carbon (VI) oxide, water, inorganic substances and biomass – substances that are not toxic and can be absorbed without harm to the natural environment. Microorganisms that inhabit contaminated soil can use oil-derived substances as the main source of carbon and electrons for reproduction. Biodegradation of hydrocarbons is mainly catalysed by oxidoreductive enzymes. Selenium is the one of the elements with strong antioxidant properties.

The aim of the study was to analyze the possibility of using selenates (IV) and selenates (VI) in limiting the impact of various oil-derived substances (gasoline, diesel oil or spent engine oil) on selected oxidation-reduction processes in the sandy soil.

The research was carried out in laboratory conditions on soil samples collected from the arable (0-30 cm) level of typical rust soil with granulometric composition of loamy sand and organic carbon content of $8.7 \text{ g} \cdot \text{kg}^{-1}$. Gasoline, diesel oil or spent engine oil at dosages of 2, 10 and $50 \text{ g} \cdot \text{kg}^{-1} \text{ dm.}$ and selenates (IV) or selenates (VI) at the dosage of $0.05 \text{ mmol} \cdot \text{kg}^{-1} \text{ dm.}$ were added into soil samples. The reference (control) was the soil without the addition of petroleum substances and selenates. Soil moisture has been adjusted to 60% of the maximum holding water capacity. The soil was thoroughly mixed and stored in tightly closed, twist glass containers at 20°C . On the days 1, 7, 14, 28, 56 and 112 after the experiment was established, the activity of oxidoreductive enzymes: dehydrogenases (EC 1.1.1.x), catalases (EC 1.11.1.6), peroxidase (EC 1.1.3.x), *o*-diphenol oxidase (EC 1.10.3.1) and nitrate reductase (EC 1.6.6.1) were measured. On the other hand, on the days 1, 7, 14, 21, 28 and 35 of the experiment, the soil antioxidant capacity was determined.

The obtained results showed that the contaminaton with oil derivatives resulted mainly from significant changes in oxidation-reduction processes in the sandy soil, and the type of

impact depended on both the added petroleum substances, their dose and the date of measurement. It was difficult to clearly indicate which of the added petroleum substances showed the highest toxicity in relation to the oxidoreductive processes in the sandy soil. Presence of petroleum substances in the soil at the dosage of $2 \text{ g} \cdot \text{kg}^{-1} \text{ dm.}$ had small effect on oxidoreductive processes in sandy soil, while higher doses (10 and $50 \text{ g} \cdot \text{kg}^{-1} \text{ dm.}$) significantly stimulated or inhibited the activity of enzymes and decreased the soil antioxidant capacity. Among the enzymes determined, dehydrogenases and nitrate reductase were the most sensitive to the presence of petroleum substances in the soil.

The effect of selenates on oxidoreductive processes in sandy soil uncontaminated by petroleum substances was not unambiguous and varied depending on the conducted experiments. However, it can be concluded that selenium (VI) had a greater influence on the activity of oxidoreductases and the antioxidant capacity of sandy soil than selenium (IV). On the other hand, the application of selenates to sandy soil contaminated with oil-derived substances modified the impact of hydrocarbons on the oxidoreductive processes. Among the selenium ions used in sandy soil contaminated with gasoline, a greater effect occurred after the addition of selenates (IV), and in soils contaminated with diesel oil or spent engine oil after application of selenates (VI).

The presented study showed its applicability character and the obtained results indicate a potential possibility of using selenates as a factor limiting the influence of petroleum substances on oxidoreductive processes in the sandy soil. This is also important due to the fact that most Polish soils are covered by hyposelenosis.

21.05.18 M. M. S. S.

Streszczenie
rozprawy doktorskiej pt.
„Analiza możliwości wykorzystania związków selenu w ograniczeniu oddziaływania węglowodorów ropopochodnych na wybrane procesy oksydoredukcyjne w glebie”

Nadmierna eksploatacja złóż naftowych, awarie podczas wydobycia, magazynowania i transportu surowców są głównymi przyczynami narastającego zanieczyszczenia środowiska substancjami ropopochodnymi. Proces biodegradacji substancji ropopochodnych w glebie polega na rozkładzie lub transformacji węglowodorów przez mikroorganizmy autochtoniczne, w formy mniej szkodliwe. Produktami tych procesów są: tlenek węgla (IV), woda, substancje nieorganiczne oraz biomasa – substancje, które nie są toksyczne i mogą być przyswajane bez szkody dla środowiska naturalnego. Mikroorganizmy zasiedlające skażony grunt mogą wykorzystać substancje ropopochodne jako główne źródło węgla i elektronów do reprodukcji. Biodegradacja węglowodorów katalizowana jest głównie przez enzymy oksydoredukcyjne. Jednym z pierwiastków o silnych właściwościach antyoksydacyjnych jest selen.

Celem podjętych badań była analiza możliwości wykorzystania selenianów (IV) i selenianów (VI) w ograniczaniu oddziaływania różnych substancji ropopochodnych (benzyny, oleju napędowego lub przepracowanego oleju silnikowego) na wybrane procesy oksydoredukcyjne w glebie lekkiej.

Badania przeprowadzono w warunkach laboratoryjnych na próbkach gleby pobranych z poziomu ornopróchnicznego (0-30 cm) ziem rdzawych typowych o składzie granulometrycznym piasku gliniastego i zawartości węgla organicznego $8,7 \text{ g} \cdot \text{kg}^{-1}$. Do próbek glebowych wprowadzono benzynę, olej napędowy lub przepracowany olej silnikowy w dawkach: 2, 10 i $50 \text{ g} \cdot \text{kg}^{-1}$ s.m. gleby oraz seleniany (IV) lub seleniany (VI) – w ilości $0,05 \text{ mmol} \cdot \text{kg}^{-1}$ s.m. gleby. Punktem odniesienia (kontrolą) była gleba bez dodatku substancji ropopochodnych i selenu. Wilgotność gleby doprowadzono do 60% maksymalnej pojemności wodnej. Glebę dokładnie wymieszano i przechowywano w szczelnie zamkniętych pojemnikach szklanych typu twist w temperaturze 20°C . W 1., 7., 14., 28., 56. i 112. dniu od momentu założenia doświadczenia oznaczono aktywność enzymów oksydoredukcyjnych: dehydrogenaz (EC 1.1.1.x), katalazy (EC 1.11.1.6), peroksydaz (EC 1.1.3.x), oksydazy *o*-difenolowej (EC 1.10.3.1) oraz reduktazy azotanowej (EC 1.6.6.1). Natomiast w 1., 7., 14.,

21., 28. i 35. dniu trwania doświadczenia wykonano oznaczenia pojemności antyoksydacyjnej gleby.

Na podstawie przeprowadzonych badań stwierdzono, że zanieczyszczenie substancjami ropopochodnymi spowodowało głównie istotne zmiany procesów oksydoredukcyjnych w glebie lekkiej, a rodzaj oddziaływania zależał zarówno od wprowadzonych substancji ropopochodnych, ich dawki, jak i terminu pomiaru. Trudno było jednoznacznie wskazać, która z wprowadzonych substancji ropopochodnych wykazywała największą toksyczność w stosunku do oznaczanych procesów oksydoredukcyjnych w glebie lekkiej, ze względu na ich odmienne właściwości. Obecność w glebie substancji ropopochodnych w dawce $2 \text{ g} \cdot \text{kg}^{-1}$ s.m. w niewielkim stopniu oddziaływała na procesy oksydoredukcyjne w glebie lekkiej, podczas gdy wyższe dawki (10 i $50 \text{ g} \cdot \text{kg}^{-1}$ s.m.) istotnie stymulowały lub inhibitowały aktywność oznaczanych enzymów oraz zmniejszały pojemność antyoksydacyjną gleby lekkiej. Spośród oznaczanych enzymów najbardziej wrażliwe na obecność w glebie substancji ropopochodnych okazały się dehydrogenazy oraz reduktaza azotanowa.

Wpływ selenianów na procesy oksydoredukcyjne w glebie lekkiej niezanieczyszczonej substancjami ropopochodnym nie był jednoznaczny i zmieniał się w zależności od prowadzonych doświadczeń. Można jednak stwierdzić, że seleniany (VI) w większym stopniu wpływały na aktywność oksydoreduktaz i pojemność antyoksydacyjną gleby lekkiej niż seleniany (IV). Natomiast wprowadzenie selenianów do gleby lekkiej zanieczyszczonej substancjami ropopochodnymi modyfikowała oddziaływanie węglowodorów na zachodzące w niej procesy oksydoredukcyjne. Spośród zastosowanych jonów selenianowych w glebie lekkiej zanieczyszczonej benzyną większy efekt występował po dodaniu selenianów (IV), a w glebie zanieczyszczonej olejem napędowym lub przepracowanym olejem silnikowym – selenianów (VI).

Przeprowadzone badania posiadają charakter aplikacyjny, a otrzymane wyniki wskazują na potencjalną możliwość wykorzystania selenianów jako czynnika ograniczającego oddziaływanie substancji ropopochodnych na procesy oksydoredukcyjne w glebie lekkiej. Ma to również znaczenie ze względu na fakt, iż większość gleb w Polsce objętych jest hiposelenozą.

21.05.18 M. W. S. S. S.