

TERESA BOGACKA, ZBIGNIEW MAKOWSKI, ROMUALD CEGLARSKI

## ROZKŁAD WĘGLOWODORÓW AROMATYCZNYCH W ŚRODOWISKU WODNYM

### THE BREAKDOWN OF THE AROMATIC HYDROCARBONS IN AQUEOUS ENVIRONMENT

Zakład Ochrony Wód Przymorza, Instytut Meteorologii i Gospodarki Wodnej  
80-252 Gdańsk, ul. Jaśkowa Dolina 29  
Kierownik: doc. dr inż. T. Bogacka

*Określono dynamikę i kinetykę rozkładu w wodzie węglowodorów aromatycznych (benzen, toluen, o-, m-, p-ksylen oraz styren) stanowiących zagrożenie dla ludzi z uwagi na ich toksyczność oraz właściwości mutagenne i kancerogenne. Badania prowadzono w warunkach symulujących wodę rzeczną i ekosystem wodny uwzględniając różne stężenia początkowe węglowodorów i temperatury oraz wpływ na rozkład tych związków zdolności adaptacyjnych mikroflory i właściwości kumulacyjnych.*

#### WSTĘP

Podwyższone zawartości węglowodorów aromatycznych w wodach powierzchniowych są spowodowane awaryjnymi zrzutami tych związków ze ściekami przemysłowymi i komunalnymi oraz z koksowni. W ściekach po chlorowaniu znajdowano zazwyczaj niechlorowane węglowodory takie jak toluen, styren oraz o-, m-, i p-ksylen [1]. W wodach powierzchniowych z reguły występują one w małych ilościach, ale są bardzo ważnym zanieczyszczeniem, ponieważ nawet w małych stężeniach wpływają na smak oraz zapach wody i istnieją obawy, że mogą wywierać szkodliwy wpływ na zdrowie ludzi. Garrison [28] zidentyfikował 65 różnych niechlorowcowych węglowodorów typu benzenu. Malle stwierdził, że woda rzeki Ren zawierała średnio 0,2 µg/l benzenu i 0,8 µg/l toluenu [19]. Zawartość węglowodorów aromatycznych w innych poza wodą elementach ekosystemu wodnego jest znacznie większa np. w roślinach zawartość benzenu wynosiła 100 µg/kg [20].

Przyjmując średnie stężenie benzenu w wodzie do picia 0,2 µg/l i poziom ryzyka zachorowania jednej osoby na 100.000 mieszkańców, przy dawce benzenu równej  $7 \times 10^{-5}$  µg/kg, dzień, stosunek średniego stężenia do poziomu ryzyka wynosi 0,03. Dla porównania podaje się, że stosunek ten dla znanych związków rakotwórczych takich jak DDT jest równy 5, zaś dla trójchlorometanu – 10 [28].

Toksyczność tych związków dla organizmów zwierzęcych i roślinnych podana jako LC<sub>96h</sub>-50 kształtuje się następująco, w mg/l:

	benzen	toluen
Glony, <i>Selenastrum capricornutum</i> [18, 23]	525	> 433
Skorupiaki, <i>Daphnia magna</i> (48h) [18, 23]	200	310
Krewetki, <i>Mysidopsis bahia</i> [16, 23]	39	56
Ryby, Bluegill [11, 15, 23]	33	280–480

Toksyczność aromatycznych węglowodorów w stosunku do organizmów wodnych jest różna i zależy od gatunku, rodzaju związku oraz warunków środowiskowych. Węglowodory takie jak benzen, toluen generalnie wykazują niską toksyczność. Najczulszym organizmem w przypadku benzenu i toluenu są krewetki.

Badania wykazały, że benzen i toluen z uwagi na umiarkowaną lotność i rozpuszczalność w wodzie są słabo absorbowane przez organizmy ekosystemu wodnego i kumulowane w osadach dennych. Czas połowicznego zaniku w wodzie na skutek parowania wynosił odpowiednio 4,81 h i 5,18 h [20], zaś fotolityczny – 15 h z benzaldehydem jako głównym produktem rozkładu [20, 17]. W naturalnych warunkach fotodegradacja węglowodorów aromatycznych może być przyspieszona przez związki humusowe. Ekstrapolacja laboratoryjnych danych do warunków polowych wymaga uwzględnienia głębokości zbiornika, gęstości wody oraz zmienności warunków meteorologicznych [20]. Biologiczna transformacja węglowodorów aromatycznych przebiega z udziałem bakterii glebowych i wodnych mikroorganizmów. W wyniku utlenienia tych związków uzyskuje się katechole albo tlenki dioli [13, 20, 21, 24, 25].

Krótki czas połowicznego zaniku niepodstawionych węglowodorów powoduje, że zarówno benzen jak i toluen są rzadko wykrywane w tkankach roślinnych i zwierzęcych. Czas połowicznego rozkładu w tkankach dla toluenu wynosił 0,5 doby [21], zaś współczynnik biologicznego zagęszczenia w pstrągach w przypadku benzenu – 450 [25].

Z uwagi na udowodnione epidemiologiczne działanie rakotwórcze dla ludzi, benzen znalazł się na liście substancji szkodliwych Głównego Inspektora Sanitarnego [26], natomiast ksylen na liście opracowanej przez Komitet Ochrony Środowiska Morza Bałtyckiego Komisji Helsińskiej [14]. Spośród omawianych węglowodorów aromatycznych tylko benzen ujęty jest w aktualnie obowiązujących normach dla wód do picia i potrzeb gospodarczych. Dopuszczalne stężenie tego związku w tych wodach wynosi 10 µg/l [27]. Natomiast projekt nowelizowanych norm dla wody do picia z uwzględnieniem standardów europejskich i światowych oraz tendencji obowiązujących w krajach Unii Europejskiej obejmuje wszystkie omawiane węglowodory aromatyczne w następujących najwyższych dopuszczalnych stężeniach [22]: benzen – 10 µg/l, toluen – 40 µg/l, ksyleny – 20 µg/l, styren – 10 µg/l.

Dane piśmiennictwa w zakresie rozkładu i wpływu węglowodorów aromatycznych na środowisko wodne są nieliczne. Istnieje więc potrzeba przeprowadzenia badań degradacji tych związków w warunkach symulujących krajowe ekosystemy wodne.

których wody coraz częściej są wykorzystywane jako źródło wody do celów komunalnych.

Węglowodory aromatyczne zanieczyszczające wody powierzchniowe pochodzą z następujących źródeł: koksowni, rafinerii ropy naftowej, przemysłu tworzyw sztucznych, transportu oraz ścieków komunalnych i spływów powierzchniowych z osiedli i wsi nieskanalizowanych.

Niniejsza praca jest kontynuacją badań nad rozkładem zanieczyszczeń w środowisku wodnym [2-10]. Przedmiotem jej są wybrane węglowodory aromatyczne: benzen, toluen, m-ksylen i p-ksylen, o-ksylen oraz styren.

### CZEŚĆ DOŚWIADCZALNA

Badane związki:

Nazwa	Wzór	M. cz.	T <sub>t</sub> (°C)	T <sub>w</sub> (°C)	Rozpuszczalność
benzen	C <sub>6</sub> H <sub>6</sub>	78,11	5,51	80,1	slabo rozpuszczalny w wodzie, trudno rozpuszczalny w alkoholu etylowym, eterze, kwasie octowym
toluen	C <sub>6</sub> H <sub>6</sub>	92,13	-95	111/15	alkohol etyl. eter, benzen
m-ksylen	CH <sub>3</sub> C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> CH <sub>3</sub>	106,16	-47,5	139,5	trudno rozpuszczalny w wodzie, łatwo rozpuszczalny w alkoholu etylowym, eterze
p-ksylen	CH <sub>3</sub> C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> CH <sub>3</sub>	106,16	13,5	138,5	trudno rozpuszczalny w wodzie, łatwo rozpuszczalny w alkoholu etylowym, eterze
o-ksylen	CH <sub>3</sub> C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> CH <sub>3</sub>	106,16	-25	144,5	trudno rozpuszczalny w wodzie, łatwo rozpuszczalny w alkoholu etylowym, eterze
styren	CH <sub>6</sub> C <sub>5</sub> CHCH <sub>2</sub>	104,14	-33	146,0	bardzo trudno rozpuszczalny w wodzie, alkohol etylowy, eter

„Model rzeki” – woda rzeczna średnio zanieczyszczona, 5-dniowe biochemiczne zapotrzebowanie tlenu (BZT) około 2 mg O<sub>2</sub>/l, pobrana w lecie i przechowywana w akwarium oświetlonym, ze stałym mieszaniem, uzupełniana po każdorazowym poborze.

Laboratoryjny model ekosystemu wodnego w warunkach dynamicznych – woda uzdatniana na filtrze węglowym.

Wprowadzone organizmy wodne: rzęsa (*Lemna minor*), moczarka kanadyjska (*Elodea canadensis*), rozwielitka (*Daphnia magna*), ślimaki (*Physa fontinalis*), gupiki (*Lebistes reticulatus*)

### METODYKA

#### Model rzeki

Wodę rzeczną średnio zanieczyszczoną umieszczono w butelkach o pojemności 11l, szczelnie zamykano i mieszano wodę mieszadłami magnetycznymi zapewniając turbulencję do występującej w rzekach. Butle oświetlano światłem jarzeniowym o natężeniu 2000 luksów z

cyklem świetlnym 8/16 h. Do wody dodawano benzen w zakresie stężeń 1–118 mg/l, toluen 1–160 mg/l, ksyleny 1–122 mg/l i styren 2–113 mg/l, jedna butla stanowiła kontrolę. Po obniżeniu się zawartości badanej substancji do poziomu zbliżonego do 10% stężenia początkowego dodawano ją ponownie do pozostałej wody w butli i kontynuowano test biodegradacji przez mikroflorę zaadaptowaną. Oznaczanie badanych związków prowadzono w określonych odstępach czasowych metodą chromatografii gazowej. Badania prowadzono w temperaturze około 2°C i 8°C. Wykonano po 1–4 serii badań dla każdego stężenia.

#### Laboratoryjny model ekosystemu wodnego w warunkach dynamicznych

Do każdego akwarium o pojemności 7 l wprowadzono organizmy wodne: rzesę, moczarkę kanadyjską, rozwielitki, ślimaki i gupiki. Do badań stosowano 5 akwariów przeznaczając jedno z nich na próbkę kontrolną, zaś do pozostałych dodawano badane substancje w stężeniach 3–37 mg/l. Codziennie przygotowywano świeże roztwory badanych związków, dokonując wymiany raz na dobę całej objętości akwarium (7 l) za pomocą pompki dozującej. Każdego dnia sprawdzano zachowanie się ryb, rozwielitek i ślimaków oraz oznaczano zawartość węglowodorów aromatycznych w wodach dopływających i odpływających z akwarium.

Po 20 dniach doświadczeń wykonano badania:

- stanu fizjologicznego roślin (mikroskopowe oględziny, pomiary przyrostu masy),
- stanu fizjologicznego zwierząt (przeżywalność, biomasa i mikroskopowa ocena kondycji osobników),
- zawartości węglowodorów aromatycznych w poszczególnych elementach ekosystemu (piasek, rośliny, zwierzęta).

Węglowodory aromatyczne w wodzie oznaczano metodą chromatografii gazowej zgodnie z PN-85/C-04577.

#### Oznaczanie węglowodorów aromatycznych w osadach i organizmach ekosystemu wodnego

Ekstrakcję osadów i organizmów wykonywano za pomocą n-heksanu w ilości 200 ml w ciągu 30 min przy użyciu mieszadła magnetycznego i przemywając ekstrakt 50 ml rozpuszczalnika. Ekstrakt odparowywano pod wyciągiem do 0,2–10 ml, a oznaczenie chromatograficzne wykonywano jak w przypadku wody.

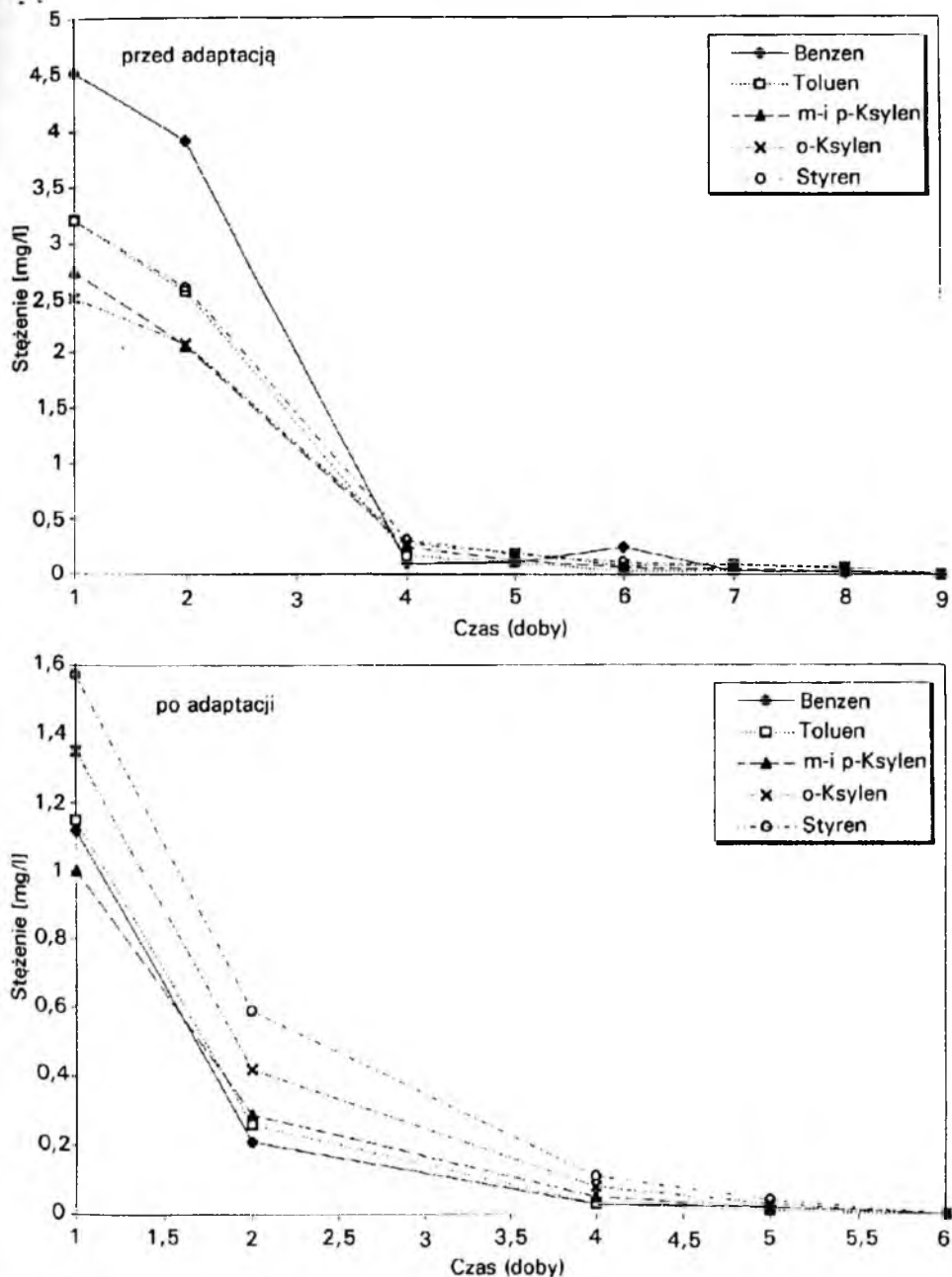
### WYNIKI I ICH OMÓWIENIE

W doświadczeniach przed adaptacją mikroflory rzecznej do środowiska badanych związków w stężeniach wyjściowych do 50 mg/l nie wykrywano węglowodorów aromatycznych po 13 lub 22 dniach w zależności od związku. Natomiast na poziomie około 100 mg/l oznaczano jeszcze maksymalnie 10% substancji czynnej. Po adaptacji rozkład zachodził szybciej dla stężeń wyższych (~50 – 146 mg/l), natomiast nie obserwowano tego dla badań w temperaturze pokojowej w stężeniach 1–32 mg/l. Obniżenie temperatury do około 8°C wpływało na spowodowanie procesu degradacji dla stężeń w zakresie 1–5 mg/l i 10–32 mg/l, zaś w wyższych stężeniach sięgających 146 mg/l nie stwierdzono tej prawidłowości.

Dynamika zanikania węglowodorów aromatycznych przedstawiona przykładowo na ryc. 1 i 2 potwierdza wykładniczy przebieg procesu rozkładu.

Z analizy wyników w tablicach (I i II) widać brak wyraźnej zależności wielkości czasów połowicznego rozkładu badanych związków od ich budowy chemicznej. Zaobserwowano natomiast korelację ze stężeniem początkowym benzenu, toluenu, m- p- i

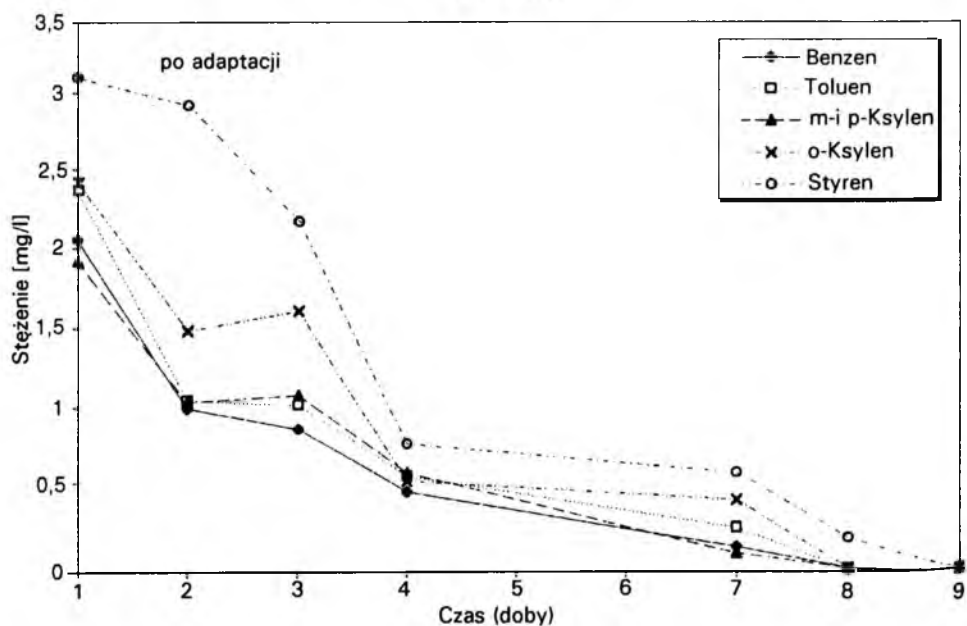
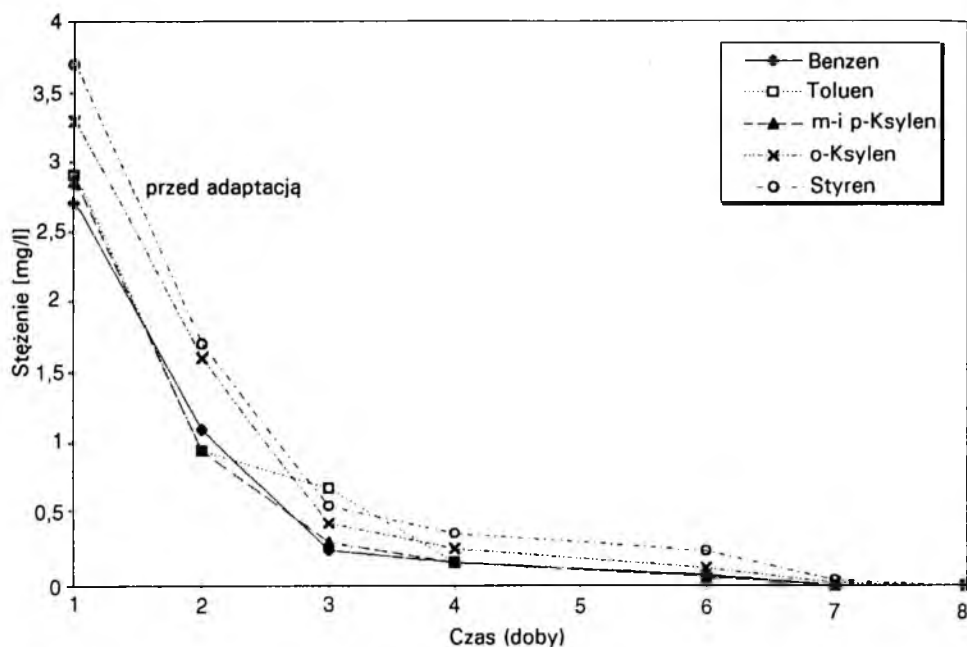
o-ksylenu; czasy połowicznego rozkładu były wyższe dla dwukrotnie większego stężenia. Wpływ mikroflory wody rzecznej na szybkość rozkładu węglowodorów aromatycznych



Ryc. 1. Dynamika zanikania węglowodorów aromatycznych w wodzie rzecznej.

Model rzeki, temp. 7,6<sup>o</sup>-7,7<sup>o</sup>C.

Dynamic of decay of aromatic hydrocarbons in river water, 7,6<sup>o</sup>-7,7<sup>o</sup>C temperature.



Ryc. 2. Dynamika zanikania węglowodorów aromatycznych w wodzie rzecznej. Model rzeki, temperatura 20,2<sup>o</sup>-20,9<sup>o</sup>C.  
Dynamic of decay of aromatic hydrocarbons in river water, 20,2<sup>o</sup>-20,9<sup>o</sup>C temperature.

objawiający się zmniejszeniem wielkości czasów połowicznego rozkładu,  $t_{50}$ , zarejestrowano dla większości serii badań z wyjątkiem doświadczeń z niższymi stężeniami w temperaturze pokojowej. Natomiast podwyższenie wartości  $t_{50}$  stwierdzono dla doświadczeń w obniżonej temperaturze, ale tylko dla niższych stężeń początkowych (tab. I-II).

Tabela I. Współczynniki korelacji czasu i stężenia oraz parametry kinetyczne procesu degradacji węglowodorów aromatycznych  
Correlation coefficients reaction time vs. concentration and kinetic parameters of the process of aromatic hydrocarbons degradation

Związek	Stężenie [mg/l]	Liczba pomiarów	Współczynnik korelacji [R]	Prawdopodobieństwo dla $t_4 > t_t$ [%]	K [1/d]	$t_{50}$ [d]
<b>Przed adaptacją, temp. 20,2 - 20,9°C</b>						
Benzen	2,9	14	-0,789	99,97	0,624	1,11
	32,3	19	-0,806	>99,99	0,421	1,65
	54,7	15	-0,851	>99,99	0,190	3,65
	112	15	-0,930	>99,99	0,118	5,89
Toluen	3,1	13	-0,810	99,97	0,576	1,20
	26,2	19	-0,825	>99,99	0,392	1,77
	58,7	15	-0,858	>99,99	0,211	3,29
	146	15	-0,900	>99,99	0,164	4,22
m- i p-Ksylen	3	13	-0,800	99,96	0,599	1,16
	24,7	19	-0,819	>99,99	0,380	1,83
	48,6	15	-0,890	>99,99	0,160	4,35
	107,1	15	-0,926	>99,99	0,116	5,95
o-Ksylen	3,4	15	-0,810	99,99	0,543	1,28
	27,7	19	-0,868	>99,99	0,296	2,34
	51,2	15	-0,892	>99,99	0,155	4,47
	114	15	-0,923	>99,99	0,108	6,43
Styren	3,4	15	-0,810	99,99	0,543	1,28
	27,7	19	-0,868	>99,99	0,296	2,34
	55,5	15	-0,881	>99,99	0,146	4,74
	98,8	15	-0,931	>99,99	0,080	8,69
<b>Po adaptacji, temp. 20,2 - 20,9°C</b>						
Benzen	1,9	15	-0,846	>99,99	0,408	1,70
	22,9	17	-0,927	>99,99	0,234	2,96
	45,8	27	-0,814	>99,99	0,188	3,69
	103,1	27	-0,843	>99,99	0,188	3,69

<b>Toluen</b>	1,9	14	-0,830	>99,99	0,352	1,97
	22,4	17	-0,929	>99,99	0,184	3,76
	43	27	-0,812	>99,99	0,192	3,61
	99,6	27	-0,834	>99,99	0,194	3,58
<b>m- i p- Ksylen</b>	1,5	14	-0,853	>99,99	0,279	2,48
	21	17	-0,945	>99,99	0,214	3,24
	40,8	25	-0,809	>99,99	0,208	3,33
	103,5	25	-0,811	>99,99	0,206	3,37
<b>o- Ksylen</b>	1,9	15	-0,937	>99,99	0,261	2,66
	27,7	19	-0,868	>99,99	0,296	2,34
	47,5	29	-0,801	>99,99	0,184	3,76
	93,6	29	-0,862	>99,99	0,162	4,28
<b>Styren</b>	2,5	15	-0,946	>99,99	0,188	3,69
	27,9	17	-0,932	>99,99	0,258	2,69
	48,9	29	-0,837	>99,99	0,158	4,40
	105,8	29	-0,893	>99,99	0,138	5,03

K – stała szybkości procesu degradacji

$t_{50}$  – czas połowicznego zanikania

Tabela II. Współczynniki korelacji czasu i stężenia oraz parametry kinetyczne procesu degradacji węglowodorów aromatycznych  
Correlation coefficients reaction time vs. concentration and kinetic parameters of the process of aromatic hydrocarbons degradation

Związek	Stężenie [mg/l]	Liczba pomiarów	Współczynnik korelacji [R]	Prawdopodobieństwo dla $t_d > t_t$ [%]	K [1/d]	$t_{50}$ [d]
<b>Przed adaptacją, temp. 7,6 – 7,7°C</b>						
<b>Benzen</b>	4,5	9	-0,887	99,95	0,520	1,33
	24,8	29	-0,861	>99,99	0,229	3,03
	48,8	12	-0,894	>99,99	0,218	3,18
	96,6	23	-0,883	>99,99	0,213	3,25
<b>Toluen</b>	3,2	8	-0,917	99,96	0,514	1,35
	20,6	29	-0,841	>99,99	0,224	3,09
	51,8	12	-0,853	99,98	0,219	3,17
	94	23	-0,851	>99,99	0,227	3,06
<b>m- i p- Ksylen</b>	2,8	8	-0,925	99,97	0,447	1,55
	15,8	29	-0,835	>99,99	0,205	3,38
	48,4	12	-0,806	99,94	0,298	2,32
	91,5	23	-0,802	>99,99	0,256	2,71



<b>o-Ksylen</b>	2,5	8	-0,926	99,97	0,384	1,81
	15,1	29	-0,881	>99,99	0,184	3,76
	51,4	12	-0,799	99,93	0,304	2,28
	95,6	23	-0,804	>99,99	0,251	2,76
<b>Styren</b>	3,2	8	-0,924	99,97	0,403	1,72
	20,5	29	-0,858	>99,99	0,200	3,47
	45,6	12	-0,847	99,98	0,247	2,81
	96	23	-0,811	>99,99	0,242	2,87
<b>Po adaptacji, temp. 7,6 – 7,7°C</b>						
<b>Benzen</b>	1,1	6	-0,882	99,93	0,636	1,09
	15,6	17	-0,833	>99,99	0,453	1,53
	44,2	10	-0,818	99,85	0,370	1,87
	89,4	19	-0,798	>99,99	0,374	1,85
<b>Toluen</b>	1,2	6	-0,894	99,48	0,650	1,07
	14	15	-0,884	>99,99	0,414	1,68
	44,9	10	-0,794	99,75	0,389	1,78
	85	19	-0,760	99,99	0,403	1,72
<b>m- i p-Ksylen</b>	1	6	-0,913	99,67	0,537	1,29
	10,7	14	-0,894	>99,99	0,410	1,69
	44	10	-0,771	99,62	0,410	1,69
	90	19	-0,731	99,98	0,451	1,54
<b>o-Ksylen</b>	1,4	6	-0,919	99,72	0,512	1,35
	12,1	15	-0,906	>99,99	0,336	2,06
	46	10	-0,782	99,69	0,388	1,79
	89	19	-0,750	99,99	0,417	1,66
<b>Styren</b>	1,6	6	-0,935	99,83	0,472	1,47
	13,9	15	-0,907	>99,99	0,367	1,89
	45,2	10	-0,823	99,87	0,334	2,07
	90,5	19	-0,760	99,99	0,377	1,84

Rozrzut wyników w poszczególnych seriach był dość duży i wahał się od 0,0 do 25,8% poza kilku większymi odchyleniami na 140 serii badań.

Uzyskany w „modelu rzeki” rząd czasów połowicznego zaniku dla benzenu, toluenu i m-ksylenu potwierdzają dane piśmiennictwa [17, 20], według których w zanikaniu tych związków dominuje proces parowania. Czasy połowicznego rozkładu w wyniku tego procesu wynosiły dla benzenu – 4,81 h, toluenu – 5,18 h, m-ksylenu – 4,00 h.

Porównując  $t_{50}$  toluenu dla parowania z całkowitym czasem zanikania wynoszącym w doświadczalnych komorach 15 godzin wynika, że 30% czasu połowicznego rozkładu przypada na ten proces. Podobne relacje uzyskano we własnych badaniach dla doświad-

czeń w modelu rzeki wykonanych bez przykrycia w temp. 7°. Udział parowania w procesie zanikania badanych węglowodorów podano w tabeli III.

Tabela III. Udział parowania w procesie zanikania badanych węglowodorów  
Evaporization share in the process of disappearance of the studied hydrocarbons

Związek	Stężenie mg/l	Butle z przykryciem t <sub>50</sub> , doby	Stężenie mg/l	Butle bez przykrycia t <sub>50</sub> , doby	Udział parowania w całym procesie rozkładu, %
Benzen	48,8	3,18	50,0	2,47	22,3
	96,6	3,25	100,0	3,05	6,2
Toluen	51,8	3,17	50,0	2,06	35,0
	94,0	3,06	100,0	2,41	21,2
m i p-Ksylen	48,4	2,32	50,0	1,71	26,3
	91,5	2,71	100,0	1,97	27,3
o-Ksylen	51,4	2,28	50,0	1,78	21,9
	95,6	2,76	100,0	2,05	25,7
Styren	45,6	2,81	50,0	1,74	38,1
	96,0	2,87	100,0	2,16	24,7

Średni udział parowania w całkowitym czasie połowicznego zaniku węglowodorów aromatycznych wynosił 28%.

Badania zawartości węglowodorów aromatycznych w wodzie odpływającej z ekosystemu potwierdzają dużą lotność tych związków, ich ubytki w znacznym stopniu na skutek parowania były rzędu 97,8 – 99,0%. Zmienność stężeń w wodach odpływających była duża; współczynniki sięgały 97,6%, średnio wahały się od 60,9% dla niższego stężenia i 5–10-krotnie wyższego – 50,2%. Wahania w poszczególnych seriach również były znaczne i wynosiły 7,3 – 36,3%.

Nie wykryto zawartości węglowodorów aromatycznych w osadach ekosystemu, moczarce kanadyjskiej i ślimakach. Były one pobierane jedynie przez gupiki; pozostałości badanych związków sięgały 325,20 mg/kg i były zależne od stężenia z wyjątkiem benzenu. Dla ostatniego związku wykryto najniższe zawartości; maksymalne wynosiły 27,81 mg/kg. Gupiki pobierały najwięcej ksylenów i styrenu. Pobieranie to było jednak nieduże, o czym świadczą wielkości współczynników kumulacji mieszczące się w granicach 0,5 – 22,8% (tab. IV).

Stężenia 3,19 – 4,03 i 16,55 – 37,11 mg/l mieszaniny badanych węglowodorów aromatycznych nie wywierały wyraźnie ujemnego wpływu na ślimaki, moczarkę kanadyjską i gupiki doświadczalnego ekosystemu wodnego.

Tabela IV. Biologiczne zagęszczanie węglowodorów aromatycznych w gupikach  
Biological condensation of aromatic hydrocarbons

Związek	Stężenie początkowe w wodzie [mg/l]	Pozostałości w gupikach, wartość średnia [mg/kg]	Współczynnik biologicznego zagęszczania
Benzen	3,19	24,98	7,8
	37,11	18,01	0,5
Toluen	3,49	16,62	4,8
	25,86	40,65	1,6
m- i p-Ksylen	3,44	54,91	16
	16,55	227,64	13,8
o-Ksylen	3,67	83,84	22,8
	18,8	318,7	17
Styren	4,03	76,24	19
	22,43	249,59	11,1

#### WNIOSKI

Wykonane badania pozwoliły na wyciągnięcie następujących wniosków:

1. Badane węglowodory aromatyczne na poziomie stężeń 1 – 146 mg/l są obecne w środowisku wodnym stosunkowo krótko z uwagi na znaczne parowanie; czasy połowicznego zaniku tych związków w wodzie rzecznej w temperaturze około 20°C wyznaczone wg równania kinetycznego I rzędu wahały się od 1,1 do 8,7 doby, w tym udział parowania wynosił średnio 28%. Nie stwierdzono wyraźnej zależności od budowy chemicznej, natomiast zaobserwowano związek ze stężeniem.

2. Proces rozkładu węglowodorów aromatycznych po adaptacji mikroorganizmów wody rzecznej do środowiska tych związków przebiegał z reguły szybciej w obu badanych temperaturach (20°C i 8°C) w porównaniu z badaniami w temperaturze około 8°C, bez adaptacji mikroorganizmów.

3. Obniżenie temperatury do około 8°C hamowało wyraźnie proces rozkładu w przyjętych warunkach badań tylko dla stężeń początkowych w zakresie 1 – 32 mg/l.

4. Stężenia mieszaniny węglowodorów aromatycznych 3,14 – 37,11 mg/l eksponowane w ekosystemie wodnym w warunkach dynamicznych w ciągu 20 dni zmniejszały się w dużym stopniu. Ubytek sięgał 99%.

5. Badane węglowodory aromatyczne nie były pobierane przez moczarkę kanadyjską i ślimaki oraz słabo zagęszczały się w gupikach (współczynniki kumulacji 0,5 – 22,8). W osadach ekosystemu nie wykryto również tych związków.

6. Nie stwierdzono wpływu stężeń 3,19 – 37,11 mg/l mieszaniny węglowodorów aromatycznych w ciągu 20 dni na moczarkę kanadyjską, ślimaki oraz gupiki zasiedlające doświadczalny ekosystem.

7. Uzyskane wyniki badań mogą być przydatne przy opracowywaniu dopuszczalnych stężeń tych związków w wodach powierzchniowych.

T. Bogacka, Z. Makowski, R. Ceglarski

## THE BREAKDOWN OF THE AROMATIC HYDROCARBONS IN AQUEOUS ENVIRONMENT

### Summary

The purpose of this study was to establish the dynamics and kinetics of the aromatic hydrocarbons breakdown in aqueous environment. The investigated compounds were: benzene, toluene, m-xylene, p-xylene and styrene. These substances even in low concentrations threaten surface waters taken for municipal purposes because of their toxicity and also mutagenic and cancerogenic properties. The study was carried out under model conditions simulating the environment of river water moderately contaminated and laboratory water ecosystem. The obtained results indicate that the concentration of aromatic hydrocarbons, river microflora adapted to the environment of aromatic hydrocarbons as well as decreased temperature affected the process of the aromatic hydrocarbons' degradation. Due to the significant evaporation, the studied compounds are present in river water only for a short period of time. The half-times calculated in accordance with the kinetic equation of 1<sup>st</sup> order amounted to 1.1 – 8.7 days; the contribution of evaporation was on average 28%. When the microflora had been adapted to the presence of these compounds, the process of degradation was as rule more rapid for both investigated temperatures (20°C and 8°C) and for most of the series. This process was slowed down by temperature fall to about 8°C, but only in the range of low concentrations (1–32 mg/l). This regularity was not observed for higher concentrations up to 146 mg/l. The mixture of aromatic hydrocarbons at concentrations of 3.14 – 37.11 mg/l, exposed for 20 days to water ecosystem under dynamic conditions was reduced up to 99%. The investigated aromatic hydrocarbons were not absorbed by *Elodea canadensis* and *Physa fontinalis* and were weakly condensed in *Lebistes reticulatus* (cumulation coefficients – 0.5 – 22.8). In the case of bottom sediments, it was stated that these compounds were not cumulated. The investigated concentrations of aromatic hydrocarbons didn't have a positive or negative effect on the aquatic biocenosis settled in the ecosystem.

### PIŚMIENNICTWO

1. *Bedding N.D., Mc Intyre, A.E., Perry R., Lester J.N.*: Organic contaminants in the aquatic environment. I Sources and occurrence. *Sci Total Environment*. 1982, 25, 143. – 2. *Bogacka T., Groba J.*: Toksyczność i biodegradacja chlorfenwinifosu oraz propoksuru w środowisku wodnym. *Bromat. Chem. Toksykol.* 1980, 12, 155. – 3. *Bogacka T.*: Kinetyka rozkładu wybranych herbicydów w środowisku wodnym. *Rocz. PZH* 1982, 33, 281. – 4. *Bogacka T., Wiktor J., Groba J.*: Toksyczność i biodegradacja wybranych pestycydów w środowisku wodnym. *Bromat. Chem. Toksykol.* 1983, 16, 145. – 5. *Bogacka T., Trzcińska B., Groenwald M.*: Toksyczność i biodegradacja atrazyny i symazyny w środowisku wodnym. *Bromat. Chem. Toksykol.* 1990, 23, 27. – 6. *Bogacka T., Trzcińska B., Groenwald M.*: Toksyczność i biodegradacja wybranych wielopierścieniowych węglowodorów aromatycznych w środowisku wodnym. *Bromat. Chem. Toksykol.* 1991, 24, 149. – 7. *Bogacka T., Trzcińska B., Grawiński E., Ceglarski R.*: Toksyczność i biodegradacja chlorowcowych pochodnych metanu w środowisku wodnym. *Bromat. Chem. Toksykol.* 1992, 25, 37. – 8. *Bogacka T.*: Kinetyka rozkładu specyficznych zanieczyszczeń w środowisku wodnym. *Rocz. PZH* 1993, 46, 213. – 9. *Bogacka T., Ceglarski R.*: Rozkład wybranych herbicydów diazynowych i moczniakowych w środowisku wodnym. *Wiadomości IMGW* 1994, 17 (38) 57. – 10. *Bogacka T.*: Rozkład fungicydu karbendazymu w środowisku wodnym. *Rocz. PZH* 1995, 46, 183. – 11. *Buccafusco R.J., Ells S.J., Le Blanc G.A.*: Acute toxicity of priority pollutants to bluegill (*Lepomis macrochirus*). *Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology* 1981, 26, 446. – 12. *Chemistry of water and water pollution*. Jan R. Dojlido, Gerald A. Best. Series in: *Water and Wastewater Technology* Ellis Horwood Limited, 1993. –

13. *Claus D., Walker N.*: The decomposition of toluene by soil bacteria. The Journal of General Microbiology 1964, 36, 107. – 14. Draft Baltic Sea. List of Priority Harmful Substances other than Nutrients for Immediate Action in Order to Reach the 50% Reduction Goal Before 1995. Baltic Marine Environment Protection Commission-Helsinki Commission, Gdynia, 22–26 October, 1990. – 15. *Heitmüller P.T., Hollister T.A., Parrish P.R.*: Acute toxicity of 54 industrial chemicals to sheep-head minnows (*Cyprinodon Variegatus*). Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology 1981, 27, 596. – 16. *Kaus P.B., Hutchinson T.C.*: The effects of water-soluble petroleum components on the growth of *Chlorella vulgaris* Beijerinck. Environmental Pollution 1975, 9, 157. – 17. *Laity J.L., Burstain I.G., Appel B.R.*: Photochemical smog and atmospheric reactions of solvents. In: *R.W. Tess* (Ed.), Solvents theory and practice. 1973. Advances in Chemistry Series 124, American Chemical Society, Washington D.C., pp. 95. – 18. *Le Blanc G.A.*: Acute toxicity of priority pollutants to water flea (*Daphnia magna*). Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology 1980, 24, 684. – 19. *Malle K.G.*: Wie schmutzig is der Rhein. Chem. Unser. Zeit 1978 nr 4–12. – 20. *Moore J.W., Ramamoorthy S.*: Organic chemical in natural water. Applied Monitoring and Impact Assessment. Springer-Verlag New York, Heidelberg, Tokyo 1984. – 21. *Neely W.B.*: A preliminary assessment of the environmental exposure to be expected from the addition of a chemical to a simulated aquatic ecosystem. International Journal of Environmental Studies, 1979, 13, 101. – 22. Projekt rozporządzenia Ministra Zdrowia i Opieki Społecznej w sprawie wymagań, jakim powinna odpowiadać woda do picia i na potrzeby gospodarcze. Ochrona Środowiska 1995, 56, 3–4. – 23. U.S. Environmental Protection Agency. Ambient water quality criteria reports. Office of Water Regulations and Standards. Washington, D.C. 1980. – 24. *Walker J.D., Colwell R.R.*: Degradation of hydrocarbons and mixed hydrocarbons substrate by microorganisms from Chesapeake Bay. Progress in Water Technology 1975, 7, 783. – 25. *Woodward D.F., Mehrle P.M. Jr., Mauck W.L.*: Accumulation and sublethal effects of a Wyoming crude oil in cutthroat trout. Transaction of the American Fisheries Society. 1981, 110, 437. – 26. Wytyczne Głównego Inspektora Sanitarnego z dnia 4 stycznia 1985 r. w sprawie prowadzenia i oceny wyników pomiarów stężeń i natężeń czynników szkodliwych dla zdrowia w środowisku pracy. Min. Zdrowia i Opieki Społecznej, PZWL Warszawa, 1985. – 27. Załącznik nr 1 do rozporządzenia Ministra Zdrowia i Opieki Społecznej z dnia 4 maja 1990. poz. 205. Warunki organoleptyczne i fizykochemiczne, jakim powinna odpowiadać woda do picia i na potrzeby gospodarcze. Dz.U. 1990 Nr 35, poz. 205. – 28. Zarys Ekotoksykologii (red. *J. Namieśnik, J. Jaśkowski*) EKO-Pharma, Gdańsk, 1995.

Otrzymano: 1996.01.23