

BOŻENA RANKE-RYBICKA

WPLYW ROZWARSTWIANIA SIĘ MIESZANINY  
WODA-OLEJE MINERALNE  
NA PLANKTON I SANITARNA OCENĘ JAKOŚCI WODY

CZ. I. BADANIA W WARUNKACH LABORATORYJNYCH \*)

Z Zakładu Higieny Komunalnej Państwowego Zakładu Higieny w Warszawie  
Kierownik: prof. dr hab. Z. J. Brzeziński

*Podano założenia i cel badań hydrobiologicznych wykonanych w warunkach laboratoryjnych, w modelowym ekosystemie wodnym oraz naturalnym zbiorniku zanieczyszczanym olejami mineralnymi. Przedstawiono również wyniki wykonanych w warunkach laboratoryjnych badań wpływu warstwy oleju i rozwarstwiania się emulsji na organizmy testowe *Daphnia magna*.*

Powtarzające się katastrofy tankowców i awarie urządzeń wiertniczych, służących do wydobywania ropy naftowej w strefie szelfów przybrzeżnych, mogą powodować powstawanie rozległych plam ropy naftowej utrzymujących się na powierzchni wody mórz i oceanów [1, 6]. Natomiast do wód śródlądowych oleje mineralne dostają się najczęściej wraz ze ściekami w postaci drobno zdyspergowanych emulsji, które dopiero po pewnym czasie ujawniają się na powierzchni wody w postaci filmów olejowych [2, 5, 9].

Przepisy określające wielkości dopuszczalnych zanieczyszczeń śródlądowych wód powierzchniowych olejami mineralnymi, dla wszystkich trzech klas czystości ustalają „brak widocznych śladów na powierzchni wody” [11].

Zalecenie to nie jest wystarczające. Stwarza ono możliwość zaliczenia wody do pierwszej klasy czystości w miejscu zanieczyszczenia zdyspergowanymi olejami, niewidocznymi na powierzchni. Natomiast po zaglomerowaniu cząstek zdyspergowanych olejów i wydostaniu się ich na powierzchnię, tę samą wodę należałoby uznać jako nadmiernie zanieczyszczoną olejami ponad dopuszczalny normatyw dla wszystkich trzech klas czystości.

Zdyspergowane w wodzie oleje mineralne posiadające zdolność do koalescencji i aglomeracji, w następstwie której wydzielają się w postaci filmów na powierzchni wód, mogą powodować również podobne błędy w ocenie wyników analizy hydrobiologicznej, wchodzącej w zakres sanitarnego badania wód naturalnych.

Badania hydrobiologiczne, stosowane w sanitarnej ocenie zbiorników wodnych polegają na określeniu stopnia zanieczyszczenia wody na podstawie występowania organizmów wskaźnikowych czterech podstawowych stref saprobowości: oligosaprobowej, beta-mezosaprobowej, alfa-mezosaprobowej i polisaprobowej [13].

\*) Wyciąg z pracy doktorskiej, częściowo zrealizowanej w problemie MR-12

Emulsje olejowe, które w trakcie rozwarstwiania się i wypływania na powierzchnię, porywają organizmy z poszczególnych stref, mogą zmieniać skład ilościowy i jakościowy planktonu. Można przypuszczać, że zdyspergowane w wodzie oleje spełniają w stosunku do organizmów planktonowych analogiczną rolę jak w przemysłowej flotacji wobec rozdrobnionych ciał stałych. Być może, flotacja organizmów planktonowych występuje również przy zawartościach olejów w wodzie niższych niż dopuszczalny normatyw dla wód powierzchniowych użytkowanych do celów komunalnych.

Na podstawie dostępnego piśmiennictwa można stwierdzić, że zagadnienie to nie zostało dostatecznie wyjaśnione. Autorzy prac naukowo-badawczych, którzy zajmowali się zanieczyszczeniem środowiska olejami mineralnymi, uwagę swą kierowali głównie na wpływ produktów naftowych na zdrowie człowieka w aspekcie higieny pracy [15]. Z kolei prace nad wpływem olejów mineralnych na ekosystemy, dotyczą głównie zmian fizyczno-chemicznych wody, udziału mikroorganizmów w procesach biodegradacji zanieczyszczeń w oceanach i morzach oraz szkodliwości olejów mineralnych dla organizmów wodnych [8, 4].

Na podstawie piśmiennictwa można stwierdzić, że zawartości olejów w wodzie, nieprzekraczające  $0,5 \text{ mg/dm}^3$  są nieszkodliwe dla płazińców, skorupiaków, larw owadów, mięczaków, ryb i płazów o ile nie wchodzi one w bezpośredni kontakt z olejami [7]. Zdyspergowanie olejów zwiększa ich szkodliwość.

Olej zdyspergowany w ilościach rzędu setnych części  $\text{mg/dm}^3$ , osiada na filamentach skrzelowych w postaci filmu, utrudniając przepływ wody przez skrzelę i w efekcie powoduje śmierć zwierząt na skutek uduszenia [12].

Nie napotkano natomiast doniesień świadczących o prowadzeniu badań wpływu rozwarstwiających się, emulsji olejowych na plankton.

Głównym celem niniejszej pracy było wyjaśnienie zagadnień związanych z przechwytywaniem różnych organizmów planktonowych przez rozwarstwiającą się mieszaninę woda-olej i znaczenie tego zjawiska dla sanitarnej oceny jakości wód powierzchniowych przy zastosowaniu metod hydrobiologicznych. Cel ten zamierzano osiągnąć prowadząc badania laboratoryjne, badania w modelowym zbiorniku wodnym i badania terenowe naturalnego zbiornika wodnego zanieczyszczanego mieszaniną olejów i smarów.

Niniejsza publikacja obejmuje metodykę, zakres i wyniki badań wykonanych w warunkach laboratoryjnych.

Celem badań wykonanych w warunkach laboratoryjnych było określenie wpływu oleju napędowego i oleju turbinowego pokrywającego powierzchnię wody oraz wpływu rozwarstwiania się mieszaniny tych olejów z wodą na skorupiaki planktonowe *Daphnia magna* Straus.

#### MATERIAŁ UŻYTY DO BADAŃ

Do badań wybrano spośród produktów destylacji ropy naftowej olej napędowy I LS (gęstość  $0,825 \text{ g/cm}^3$ ) i olej turbinowy T-30 (gęstość  $0,909 \text{ g/cm}^3$ ). Według informacji uzyskanych w Centrali Przemysłu Naftowego są to oleje rozprowadzane przez sieć handlową w największych ilościach. Ponadto używano oleju parafinowego (gęstość  $0,879 \text{ g/cm}^3$ ) stosowanego jako kontrolę.

Jako organizmów testowych używano młodocianych, 48 godz. osobników *Daphnia magna* Straus (*Cladocera*, *Daphniidae*). Organizmy pochodziły z hodowli własnej i poddawane były działaniu olejów mineralnych po 24 godz. adaptacji do warunków doświadczeń.

### METODYKA I ZAKRES BADAŃ

#### Badania wpływu oleju pokrywającego powierzchnię wody, na *D. magna*

Doświadczenia przy użyciu oleju napędowego, turbinowego i parafinowego wykonywano w cylindrach miarowych o pojemności 1000 cm<sup>3</sup>. Do 24 cylindrów wypełnionych wodą z akwarium, pozbawioną organizmów planktonowych wprowadzono po 20 osobników *D. magna*.

Dwanaście cylindrów zaciemniono w górnej części, dwanaście pozostawiono bez zaciemnienia. Po 24 godzinach cylindry zaciemnione podzielono na dwie grupy po sześć cylindrów.

Powierzchnię wody w sześciu cylindrach pokryto 3 mm warstwą oleju parafinowego, która hamuje przenikanie tlenu atmosferycznego do wody [10]. W sześciu pozostałych cylindrach powierzchni wody nie pokryto olejem.

W sześciu spośród 12 nie zaciemnionych cylindrów powierzchnię wody również pokryto taką samą warstwą oleju parafinowego. Natomiast wody w pozostałych sześciu cylindrach nie pokryto olejem.

Analogiczne serie badań wykonano używając oleju napędowego i turbinowego. Każda seria badań trwająca sześć dni powtarzana była trzykrotnie.

Zaciemnienie górnej części cylindrów miało na celu zbadanie, czy oświetlona, lustrzana powierzchnia oleju ma inne właściwości „przyciągające” dafnie niż powierzchnia nieoświetlona. W każdej serii badań obserwowano:

— liczbę osobników wyeliminowanych z wody na skutek przyłgnięcia do warstwy oleju,

— liczbę osobników padłych na skutek ubytku tlenu w wodzie lub wymywania się frakcji toksycznych z oleju.

Oznaczano również zawartości tlenu rozpuszczonego w wodzie.

Po pokryciu wody warstwą oleju, w ciągu pierwszych ośmiu godzin notowano co piętnaście minut liczbę osobników, które przyłgnęły do warstwy oleju. W następnych dniach powyższe obserwacje przeprowadzono co 24 godziny.

Ponadto notowano liczbę padłych dafni poza warstwą oleju.

Wyniki doświadczeń z olejem parafinowym (kontrola), który jest nietoksyczny i nierozpuszczalny w wodzie [3] pozwalały w sposób pośredni wnioskować o szkodliwości rozpuszczalnych w wodzie niezidentyfikowanych frakcji olejów napędowego i turbinowego.

#### Badania wpływu rozwarstwiającej się mieszaniny woda-olej na organizmy testowe *D. magna*

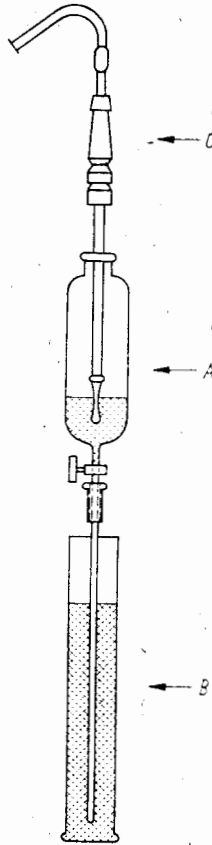
Doświadczenia mające na celu stwierdzenie, w jakim stopniu wynoszenie na powierzchnię wody organizmów zależy od szybkości przepływu i stopnia zdyspergowania emulsji, wykonywano w cylindrach miarowych o pojemności 1000 cm<sup>3</sup>. Emulsję olejową otrzymywano w homogenizatorze mieszając z szybkością 2500 obr./min 0,1 cm<sup>3</sup> oleju z 300 cm<sup>3</sup> wody. Następnie przenoszono emulsję wodno-olejową do rozdzielacza z umieszczonym w nim mieszadłem.

Mieszanie emulsji w rozdzielaczu zapobiegało jej rozwarstwianiu. Emulsję z rozdzielacza rurką kapilarną wprowadzano stopniowo do przydennej warstwy wody w cylindrze zawierającym 700 cm<sup>3</sup> wody z 20 osobnikami *D. magna* (ryc. 1).

Rejestrowano liczbę zwierząt wychwyconych przez kropelki zdyspergowanego oleju i wraz z nimi wyniesionych na powierzchnię wody.

Każdy eksperyment z zastosowaniem oleju napędowego i turbinowego powtarzano pięciokrotnie.

Pomiarów średnicy kropelek zemulgowanego oleju dokonywano za pomocą mikroskopu wyposażonego w mikrometr pomiarowy przy powiększeniu 400 x. Z każdego cylindra pobierano po trzy próbki 1 cm<sup>3</sup> emulsji zawierającej 0,1 cm<sup>3</sup> oleju w 1000 cm<sup>3</sup> wody.



A—zbiornik dawkujący emulsję  
 B—zbiornik z organizmami  
 testowymi  
 C—mieszadło

Ryc. 1. Schemat modelu laboratoryjnego do badań nad flotacją organizmów testowych *D. magna* przez zdyspergowane oleje.

#### WYNIKI BADAŃ

### Wyniki badań wpływu warstwy oleju pokrywającej powierzchnię wody na organizmy testowe

Przeprowadzone eksperymenty, w czasie których powierzchnię wody pokryto warstwą jednego z trzech użytych do badań olejów wskazują na bezpośrednie i pośrednie działanie oleju na organizmy testowe *D. magna*. Jako działanie bezpośrednie uznano unieruchomienie osobników, które przyłgnęły do warstwy oleju.

Działanie pośrednie warstwy oleju wynikało z ograniczenia wymiany gazowej powietrze atmosferyczne-woda przez warstwę oleju oraz przenikania do wody szkodliwych składników z użytych w badaniach olejów.

Efekt działania bezpośredniego występował w pierwszej dobie doświadczenia. W nie zaciemnionej warstwie oleju parafinowego zostało unieruchomionych 32% dafni, turbinowego — 34% i napędowego 31%. Natomiast w zaciemnionej warstwie oleju parafinowego, turbinowego i napędowego unieruchomionych zostało tylko 7% organizmów testowych. Przypuszczać można, że w wychwytywaniu dafni przez niezaciemnioną warstwę oleju znaczną rolę odgrywa zmiana współczynnika załamania światła, dająca efekt lustrzany na powierzchni wody [8].

Zjawisko przylegania dafni do warstwy oleju występuje tylko w ciągu pierwszej doby, gdy w następnych, na styku faz olej-woda rozwijają się masowo bakterie (głównie z rodzaju *Bacillus*) tworząc błonkę uniemożliwiającą bezpośredni kontakt zwierząt z olejem [10].

Prowadząc obserwacje w ciągu następnych dni, stwierdzono, że dopiero po upływie 96 godzin pozostałe przy życiu, swobodnie poruszające się dafnie w wodzie pokrytej olejem napędowym lub turbinowym zaczynają ginąć, mimo że zawartość tlenu rozpuszczonego była wystarczająca (ponad 4 mg O<sub>2</sub>/dm<sup>3</sup>) we wszystkich wariantach eksperymentu (tab. I).

T a b e l a I. Redukcja liczebności *D. magna* (%) w zależności od warunków tlenowych i rodzaju oleju pokrywającego powierzchnię wody

Olej	Czas			
	96 h		144 h	
	% padłych osobników	zawartość tlenu rozpuszczonego mg O <sub>2</sub> /dm <sup>2</sup>	% padłych osobników	zawartość tlenu rozpuszczonego mg O <sub>2</sub> /dm <sup>2</sup>
Parafinowy	9	4,2	90	0,7
Turbinowy	11	4,1	97	0,9
Napędowy	99	4,2	100	1,6

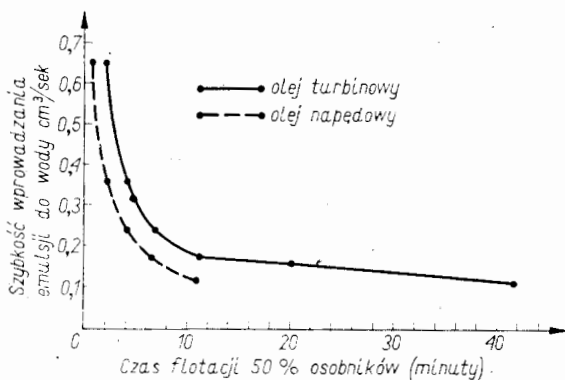
Śmiertelność tych dafni w wodzie pokrytej olejem parafinowym po 96 h wynosiła 0%, olejem turbinowym 11%, a olejem napędowym 99%. Na podstawie powyższego można wnioskować, że z oleju turbinowego i w dużo większym stopniu z oleju napędowego przedostają się do wody szkodliwe dla dafni substancje.

Po 144 godzinach w wodzie pokrytej olejem parafinowym pozostało przy użyciu 10% dafni, olejem turbinowym 3%, olejem napędowym 0%, przy obniżeniu poziomu tlenu rozpuszczonego do zawartości od 0,7 do 1,6 mg O<sub>2</sub>/dm<sup>3</sup>.

Wyniki badań wpływu rozwarstwiającej się mieszaniny woda-olej na organizmy testowe

Drobno zdyspergowaną emulsję, zawierającą kropelki o średnicy od 2 do 10 μm, oleju napędowego lub turbinowego wprowadzano do przydennej warstwy wody w cylindrach zawierających organizmy testowe *D. magna*.

Stwierdzono, że wychwytywanie (flotacja) ponad 50% organizmów przez rozwarstwiającą się emulsję było zależne od szybkości jej wprowadzania oraz rodzaju oleju (ryc. 2).



Ryc. 2. Wynoszenie na powierzchnię wody organizmów testowych przez rozwarstwiającą się emulsję oleju napędowego i turbinowego.

Wprowadzanie emulsji woda-olej napędowy z szybkością  $0,12 \text{ cm}^3/\text{sek}$  powodowało flotację 50% osobników w czasie 11 minut. W miarę zwiększania szybkości wprowadzania emulsji do wody, czas potrzebny do wychwycenia przez olej dafni ulegał skróceniu i dla szybkości  $0,65 \text{ cm}^3/\text{sek}$  wynosił 1,1 minut.

Wprowadzenie do wody emulsji woda-olej turbinowy z szybkością  $0,12 \text{ cm}^3/\text{sek}$  powodowało flotację 50% dafni w czasie 42 minut a przy szybkości  $0,65 \text{ cm}^3/\text{sek}$  — 2,1 minuty.

Flotacja organizmów testowych przez emulsję woda-olej turbinowy przebiegała znacznie wolniej niż przy zastosowaniu emulsji woda-olej napędowy.

Można przypuszczać, że różnica czasu niezbędnego do flotacji 50% dafni z wody przez obydwie użyte do badań emulsje spowodowana była między innymi ilością kropelek oleju o najmniejszych średnicach.

Charakterystykę emulsji wyrażoną udziałem procentowym kropelek o różnych średnicach podano w tab. II.

Tabela II. Zróznicowanie wielkości kropelek oleju napędowego i turbinowego w emulsji woda—olej

Olej	% udział kropelek oleju o średnicy:				
	2 $\mu\text{m}$	4 $\mu\text{m}$	6 $\mu\text{m}$	8 $\mu\text{m}$	10 $\mu\text{m}$
Napędowy	76,8	14,2	5,7	2,6	0,7
Turbinowy	53,8	28,2	10,0	6,5	1,5

W emulsji woda-olej napędowy kropelki o średnicy  $2 \mu\text{m}$  stanowiły 76,8% a w emulsji woda-olej turbinowy 53,8%.

Wyniki pomiarów zestawione w tab. II potwierdzają, że szybkość procesu flotacji organizmów testowych przez rozwarstwiające się emulsje w dużym stopniu zależała od średnicy kropelek zdyspergowanych olejów.

## PODSUMOWANIE I WNIOSKI

Wykonane w niniejszej pracy badania laboratoryjne w warunkach statycznych, z olejami pokrywającymi powierzchnię wody, wykazały, że warstwa oleju powodowała śmierć organizmów testowych, poprzez przylepianie się ich do lustrzanej powierzchni powstającej na styku faz woda-olej, zużycie zawartości tlenu na skutek zahamowania wymiany gazowej między powietrzem a wodą oraz na skutek rozpuszczania się w wodzie substancji toksycznych, wchodzących w skład olejów. Porównując szkodliwość olejów napędowego i turbinowego można stwierdzić, że olej napędowy zawierał więcej rozpuszczalnych w wodzie substancji szkodliwych niż turbinowy, gdyż powodował w większym stopniu śmierć zwierząt testowych w wodzie zawierającej wystarczającą ilość tlenu.

W badaniach laboratoryjnych, w których do wody z organizmami testowymi wprowadzano olej w postaci dorobnozdypergowanej emulsji stwierdzono, że emulsja ta jest czynnikiem powodującym eliminowanie z toni wodnej *Daphnia magna* na skutek działania cząstek oleju jako flokulanta. Szybkość procesu flotacji organizmów testowych przez rozwarstwiająca się emulsję zależała od rodzaju oleju, jego rozdrobnienia oraz szybkości wprowadzania do wody.

Na podstawie przeprowadzonych badań można wysnuć następujące wnioski:

1. Warstwa oleju pokrywającego powierzchnię wody powoduje śmierć organizmów testowych na skutek:

- przylegania organizmów do oleju na styku faz woda-olej,
- przenikania z olejów do wody substancji toksycznych,
- zmniejszenia zawartości tlenu rozpuszczonego w wodzie w wyniku zahamowania wymiany gazowej.

2. Podczas rozwarstwiania się emulsji woda-olej występuje zjawisko flotacji powodujące wynoszenie na powierzchnię wody organizmów testowych. Flotacja organizmów zależy od rodzaju, stopnia zdyspergowania i szybkości doprowadzania do wody emulsji olejowej.

Б. Ранке-Рыбicka

ВЛИЯНИЕ РАССЛОЕНИЯ СМЕСИ ВОДА-МИНЕРАЛЬНЫЕ МАСЛА  
НА ПЛАНКТОН И САНИТАРНУЮ ОЦЕНКУ КАЧЕСТВА ВОДЫ

Ч. I. Исследования в лабораторных условиях

Резюме

Провели исследования влияния слоя дизельного топлива, турбинного и парафинного масла, покрывающего поверхность воды, на планктонные ракообразные *Daphnia magna*. Установлено, что воздействие слоя масла на дафнии заключалось в:

- непосредственном прилипании организмов к слою масла на границе фаз масло-вода,
- токсичности веществ, проникающих из дизельного топлива и турбинного масла в воду,
- уменьшении содержания кислорода растворённого в воде ниже критического уровня.

Кроме того проводились исследования влияния расслоения масляной эмульсии на дафнии. Установлено, что вынос дафний на поверхность воды в результате расслоения смеси вода-масло зависит в первую очередь от вида масла, скорости введения эмульсии в воду а также степени её дисперсности.

## B. Ranke-Rybicka

## EFFECT OF LAYER FORMATION IN MIXTURES OF WATER WITH MINERAL OILS ON THE PLANKTON AND ON SANITARY QUALIFICATION OF WATER

## Part I. Laboratory investigations

## Summary

Investigations were conducted on the effect of a layer of driving oil, turbine oil and paraffin covering water surface on plankton crustaceans (*Daphnia magna*). It was found that the effect of oil on *Daphnia* included:

- direct adherence of the organisms to the oil layer at the oil-water interphase,
- toxicity of substances passing from driving oil and turbine oil into water,
- oxygen fall in the water below the critical point.

Besides that investigations were carried out on the effect of oil emulsion stratification on *Daphnia*. It was found that *Daphnia* elevation to water surface caused by water-oil stratification depended mainly on the type of the oil, rate of emulsion introduction into the water, and degree of emulsion dispersion.

## PISMIENICTWO

1. Boettcher F.: Wassergefährdende Ölvorfälle (II) die ständige Konfliktsituation. GWF, 1973, 114, 10, 488. — 2. Chojnacki A., Bartkiewicz B.: Problem usuwania olejów i substancji powierzchniowo-czynnych na przykładzie ścieków zawierających emulsje. GWiTS, 1972, 43, 8, 265. — 3. Farmakopea Polska IV, T. I, str. 458, 460. red. Wallewein, PZWL, Warszawa, 1965. — 4. Fuhs G.W.: Der microbielle Abbau von Kohlenwasserstoffen. Archiv für Microbiologie, 1961, 39, 374. — 5. Grünwald A.: Rozpuszność ropnych látek v vode. Vod. Hosp., B, 1978, 28, 4, 105. — 6. Holdsworth M.P.: Ballast and wash waters from tankers. 195—204. Water Pollution by Oil, red. Hepple P., London, 1973. — 7. Jahn W.: Ökologische Untersuchungen an Tumpeln unter besonderer Berücksichtigung der Folgen von Wasserterschmutzung durch Öl. Arch. Hydrobiol., 1972, 70, 4, 442. — 8. Kaniewski E.: Wpływ zanieczyszczeń olejowych na wymianę gazów i transfuzję światła przez powierzchnię wody morskiej. Praca doktorska wykonana w Zakładzie Nauk Podstawowych Instytutu Nawigacji Wyższej Szkoły Morskiej w Gdyni. Maszynopis 1976. — 9. Lysuj J., Russel E.C.: Dissolution of petroleum-derived products in water. Wat. Res., 1974, 8, 11, 863. — 10. Łuczak J., Stanisławska-Swiątkowska J., Zyciński D., Ranke-Rybicka B.: Wpływ olejów mineralnych na właściwości fizyczno-chemiczne wody i rozwój organizmów wodnych. Roczn. PZH, 1974, 25, 5, 517.
11. Rozporządzenie Rady Ministrów z dnia 29 listopada 1975 r. w sprawie klasyfikacji wód, warunków, jakim powinny odpowiadać ścieki oraz kar pieniężnych za naruszenie tych warunków. Dz. U. PRL nr 41 z dn. 13 grudnia 1975 r. poz. 214. — 12. Tarzwell C.M.: Toxicity of Oil and Dispersant Mixtures to Aquatic Life. Water Pollution by Oil, WHO, 1971, 263. — 13. Unificirowany metody issledowanija kaczestwa wod. Cz. III. Sowiet Ekonomiczeskoj Wzaimopomozszi. Atlas saprobnych organizmow, 229 pp, Indikatory saprobnosti 91 pp. Moskwa 1977. — 14. Walker J.D., Colwell R.R.: Long-chain n-alkanes occurring during microbial degradation of petroleum. Can. J. Microbiol., 1976, 22, 6, 886. — 15. Zakrzewska-Puchalska H.: Ocena przydatności testów skórných u zwierząt laboratoryjnych na podstawie badań wpływu olejów mineralnych w przemyśle. Praca doktorska — maszynopis, Centralny Instytut Ochrony Pracy, Zakład Fizjologii i Higieny Pracy, Warszawa, 1976.

Dn. 16.VII.1981 r.

00-791 Warszawa, ul. Chocimska 24