

TOXICITATEA PRODUSELOR PETROLIERE

Alina PĂUNESCU, Cristina PONEPAL, Gheoghița BRÂNZEĂ *

Produsele petroliere rezultate din procesele de rafinare sunt agenți importanți de murdărire a apelor de suprafață și freactice, imprimând apei și cărnii peștilor un gust și miros neplăcut. Apele reziduale cu conținut de petrol constituie surse de poluare a Mării Negre cu hidrocarburi, în special în zona litorală.

Impactul produselor petroliere asupra mediului acvatic suportă multe discuții, el depinzând de mai mulți factori (sezon, speciile afectate, tipul de petrol, etc.). Se estimează că anual este introdusă în ocean o cantitate de circa 6 milioane m³ de petrol.

Țițeiul are o compoziție complexă, variind nu numai de la o regiune la alta, dar și de la o sondă la alta, în aceeași regiune:

- hidrocarburi (ciclice, aciclice, policiclice);
- compuși cu oxigen (fenoli, acizi naftenici, acizi alifatici, rășini, etc.);
- compuși cu sulf (hidrogen sulfurat, mercaptani, sulfuri, etc.);
- compuși cu azot;
- diferite substanțe minerale.

Dintre aceste substanțe, cele mai toxice sunt din grupul cu oxigen (fenolii și acizii naftenici) și cele din grupul compușilor cu sulf (hidrogenul sulfurat, mercaptanul, etc.).

Una din caracteristicile cele mai importante ale țiteiului și produselor petroliere este nemiscibilitatea lor cu apa. În afară de unele fracțiuni solubile, cea mai mare parte se ridică la suprafață sub forma unei pelicule uleioase, care împiedică difuzarea aerului atmosferic, iar altă parte se află sub formă de emulsie de tipul „petrol în apă” sau „apă în petrol”.

Acțiunea nocivă a petrolului și produselor petroliere se poate manifesta fie mecanic, datorită peliculei ce acoperă organismele, împiedicând respirația și alte procese fiziologice, fie datorită toxicității lor. Amirkhanov și alții (1998) au constatat că petrolul produce perturbări ale procesului de maturare a icrelor (concentrații mai mari de 50 mg/l), tulburări ale reproducerii (scăderea fecundității, a vitalității descendenților) și tulburări de nutriție (la concentrații mai mari de 0,04 mg/l). Prin caracterul lor lipofil, hidrocarburile atacă membranele celulare cu structuri lipoide. În contact cu aerul și sub acțiunea luminii, țiteiul devine toxic, datorită apariției unor produși de oxidare, cum sunt acizii naftenici (Reiman, 1962). Acțiunea toxică a produselor petroliere asupra peștilor a fost pusă în evidență de diferiți cercetători. Doris (1959) găsește că efluentul final al unei rafinării de petrol avea limita medie de toleranță în 48 de ore de 15% diluție, toxicitatea fiind dată de prezența acizilor naftenici și a fenolilor care acționează ca toxici nervoși (aspect confirmat de Mălăcea în 1964).

Simptomele de intoxicare a peștilor se manifestă prin agitație puternică, urmată de o paralizie progresivă până în momentul letal. Caracteristice sunt:

- secreție de mucus;
- exoftalmie;
- intensă pigmentație a corpului și apariția, pe botul masculilor, a butonilor albi, ca în perioada reproducerii, la boarță și boiștean; la femelele de boarță, aripioara anală se colorează în portocaliu, iar papila genitală se dezvoltă, transformându-se într-un tub lung. După moarte, fenomenul de pigmentație dispare, peștii revenind la culoarea lor naturală.

Aceste simptome dovedesc acțiunea țiteiului prin fracțiunile sale solubile în apă, asupra sistemului nervos și a glandelor endocrine. Acesta acționează și asupra respirației și digestiei, fapt dovedit de prezența sa în cavitatea branhială și tractul gastro-intestinal.

* Universitatea din Pitești

O intoxicație până la pierderea echilibrului este ireversibilă. Limita medie de toleranță în 96 de ore a fost, pentru boartă și boiștean de circa 316 mg/l țitei. Toxicitatea variază în funcție de specie, gradul de emulsionare a țiteiului, temperatură și cantitatea de oxigen dizolvat. La temperaturi ridicate, timpul de supraviețuire al peștilor este mai scurt, arătând o intoxicație mai rapidă, dar și procesul descompunerii fracțiunilor toxice din apă este mai activ. Experimentele realizate de către Mălăcea au arătat că păcura nu are o acțiune toxică vizibilă, dar motorina, în diferite procente, duce la pierderea echilibrului și chiar moartea peștilor.

Acizii naftenici, care rezultă din procesul prelucrării țiteiului pentru extragerea diferitelor fracțiuni, se găsesc, în petrolurile românești, între 0,05 și 0,5% (în cele parafinoase) și 1,2 și 2,5% (în cele neparafinoase); ei sunt foarte puțin miscibili cu apa, în care se dispersează în proporție de 6-15% (în funcție de cantitate și de intensitatea agitării). Studiile realizate de Mălăcea și colaboratorii (1964) au arătat că simptomele manifestate de peștii introduși în ape impurificate cu acizi naftenici sunt aproape identice cu cele produse de țitei, agitația peștilor este, însă, mai puțin pronunțată iar exoftalmia este foarte pronunțată. Într-un stadiu înaintat de intoxicație se remarcă și o pierdere a sensibilității tactile și vizuale. Toate aceste efecte, inclusiv apariția „hainei nuptiale” la boartă și boiștean au dus la concluzia că acțiunea toxică nervoasă a țiteiului se datorează, în cea mai mare parte, acizilor naftenici. Studiind efectul acizilor naftenici asupra peștilor, Amir Khanov și alții (1998) constată perturbări ale ratei fecundării icrelor la concentrații de 0,05 – 0,1 mg/l.

Peștii mor cu gura deschisă și operculele îndepărtate, branhiile unora sângerează puternic, iar pe abdomen apar pete roșii congestive, dovedind acțiunea iritantă a acestora. Ca și în cazul țiteiului, peștii aflați în decubitus lateral introduși în apă curată nu își mai revin, iar dacă își revin, supraviețuiesc numai câteva ore. Deci acizii naftenici acționează ca toxici nervoși, iritanți ai tegumentului, influențând și sistemul endocrin. Ei influențează negativ și respirația datorită peliculei care acoperă branhiile dar și prin consumul oxigenului dizolvat din apă în procesele de oxidare biochimică. Valorile 96h TLm la boiștean au fost de 23 mg/l, iar la boartă 80 mg/l.

Fenolii care sunt prezenți în reziduurile petroliere, exercită o acțiune vătămătoare asupra bazinelor acvatice prin:

- consumarea oxigenului dizolvat în apă;
- imprimarea unui gust și miros caracteristic apei, mai ales când aceasta este tratată cu clor și când se formează clorfenoli;
- imprimarea unui gust și miros specific cărnii de pește chiar la concentrații foarte mici: anghila – *Anquilla anquilla*; linul – *Tinca tinca*, crapul – *Cyprinus carpio* capătă miros caracteristic la 25 mg/l fenol și 10 mg/l crezol - iarna această cantitate este mult mai mică – 0,1 mg/l fenol (Bandt, 1955). Kirk-Othmer (1984) constată că peștii capătă miros la o concentrație de fenoli de chiar 0,1 – 1 ppm fenol. Mirosul caracteristic se datorează nu atât fenolilor cât mai ales substanțelor care îl însoțesc;
- alungarea sau uciderea faunei acvatice.

Nu se cunoaște cu precizie modul în care acționează fenolii asupra peștilor; se știe doar că sunt toxici nervoși, iar simptomele de intoxicație seamănă cu cele produse de asfixie. Sunt citate în literatură efecte vătămătoare asupra branhiilor, rinichilor, ficatului și vezicii gazoase (Krajnovic-Ozretic, et al., 1988). Numeroase cercetări au evidențiat efecte mutagene și cancerigene la diferite specii de pești.

Limitele de toxicitate citate în literatură sunt foarte diferite; în cazul peștilor sunt cuprinse între 5 și 60 mg fenoli (hidrochinona este mult mai toxică decât pirogalolul). Valorile 96h TLm ale fenolului și hidrochinonei sunt: 20 mg/l, respectiv 0,1 mg/l pentru boarță și 17 mg/l, respectiv 0,1 mg/l pentru boiștean (Mălăcea și colab., 1964). La concentrații relativ ridicate de fenoli, peștii au capacitate de acomodare (Mălăcea, 1968).

pH	% H ₂ S oxic
5.0	99
5.5	97
6.0	91.1
6.5	76.4
7.0	50.6
7.5	24.4
8.0	9.5
8.5	3.1
9.0	1.0

Tabel nr.1.

Toxicitatea H₂S la pești în funcție de pH

Hydrogenul sulfurat și sulfurile au o acțiune depresivă asupra respirației peștilor, acționând prin moleculele nedisociate, care pătrund mai repede în celulă decât ionii. Toxicitatea sulfurilor și hidrogenului sulfurat depinde foarte mult de pH (tabel nr.1). Cu cât pH-ul este mai mare, cu atât supraviețuirea organismului este mai mare.

Limita letală pentru pești variază între 0,4 și 12 mg/l H₂S (Mălăcea, 1964).

Conform DVGW - Deutscher Verein Des Gas- Und Wasserfaches, 1988, 24h LC la crap (*Cyprinus carpio L.*) este de 6,3 mg/l.

BIBLIOGRAFIE

1. American Conference of Governmental Industrial Hygienists, Inc. Documentation of the Threshold Limit Values and Biological Exposure Indices. 6th ed. Volumes I,II, III. Cincinnati, OH: ACGIH, 1991. 1206
2. CLAYTON, G. D. and F. E. CLAYTON (eds.). *Patty's Industrial Hygiene and Toxicology*: Volume 2A, 2B, 2C: Toxicology. 3rd ed. New York: John Wiley Sons, 1981-1982. 2573;
3. MĂLĂCEA I, 1969. *Biologia apelor impurificate*, Editura Academiei Române București;
4. SULLIVAN, J.B. Jr., G.R. KRIEGER (eds.). *Hazardous Materials Toxicology-Clinical Principles of Environmental Health*. Baltimore, MD: Williams and Wilkins, 1992. pp1093.