

Adam Stelmaszewski
Akademia Morska w Gdyni

BADANIA ZANIECZYSZCZEŃ NAFTOWYCH ŚRODOWISKA WODNEGO

Artykuł poświęcony jest omówieniu zawartości zanieczyszczeń naftowych w przybrzeżnej wodzie Zatoki Gdańskiej oraz w rzekach: Wiśle i Kaczej. Względne masowe stężenie substancji naftowych w wodzie wyznaczano, wykorzystując ulepszoną metodę fluorescencyjną. Przedstawione wyniki badań wody morskiej oraz Rzeki Kaczej obejmują okres od stycznia 2006 r. do grudnia 2009 r. W tym okresie średnie stężenie w substancji naftowych w wodzie morskiej wynosiło $1,35 \cdot 10^{-8}$, a w Rzece Kaczej $2,15 \cdot 10^{-7}$. Wody Wisły badano od grudnia 2007 r. i w czasie dwuletnich badań średnie stężenie wyniosło $7,6 \cdot 10^{-8}$. Przeprowadzone pomiary uwiaryściły zmienność sezonową zawartości olejów w wodzie różną w poszczególnych ośrodkach.

WSTĘP

Oleje naftowe obecne w środowisku wodnym uważane są za zanieczyszczenia. Stanowią one pierwszą grupę substancji uznaną w 1954 r. za zanieczyszczenie środowiska morskiego [1] – w czasie, gdy dominującym surowcem energetycznym był węgiel, a na morzach dominowały statki parowe. Dopiero w późniejszych latach do listy zanieczyszczeń morza zaczęto dopisywać inne substancje. Pomimo że konwencja MARPOL nakłada na państwa będące jej sygnatariuszami m.in. obowiązek monitorowania stanu środowiska morskiego [2], brakuje aktualnych danych na temat zawartości substancji naftowych w poszczególnych akwenach. Podobna sytuacja panuje w odniesieniu do wód śródlądowych.

Badania zanieczyszczeń naftowych Zatoki Gdańskiej prowadzono w latach 90. XX w. [3, 4] i ich wyniki są do chwili obecnej jedynymi danymi odnoszącymi się do tego akwenu. Do tych badań nawiązują działania prezentowane w tym artykule. Przedstawiono w nim wyniki pomiarów stężeń substancji naftowych w przybrzeżnej wodzie Zatoki Gdańskiej koło Gdyni-Orłowa oraz w rzekach Wiśle i Kaczej. Pomiary zawartości olejów w wodzie morskiej i w Rzece Kaczej rozpoczęto w styczniu 2006 r. i mają one charakter systematycznego monitorowania. Badania wód Wisły, rozpoczęte w grudniu 2007 r., prowadzone są z mniejszą częstotliwością i do końca 2009 r. uzyskano 51 wyników.

1. METODA

Przedmiotem badań jest zawartość olejów naftowych w toni wodnej. Wodę morską pobierano z głębokości 1 m, z końca mola w Orłowie. Miejsce to znajduje się w odległości około 180 m od linii brzegowej i przeszło 100 m od strefy przyboju. Próbkę wody z Rzeki Kaczej pobierano z nurtu głównego w odległości około 20 m od jej ujścia do morza. Wodę z Wisły pobierano w Tczewie przy lewym brzegu rzeki, gdzie znajduje się przystań. Próbkę wody pobierano bezpośrednio do butelek, w których następnie dokonywano ekstrakcji.

Zawartość olejów oznaczano ulepszoną metodą fluorescencyjną, która została wcześniej opisana przez autora [5, 6]. Metoda ta pozwala na oszacowanie zawartości olejów w wodzie z dokładnością do 50%. Substancje naftowe ekstrahowano z wody *n*-heksanem. Uzyskany ekstrakt poddawano badaniu polegającemu na jednoczesnym pomiarze fluorescencji o długości fali 295 nm i transmisji światła wzbudzającego o długości fali 210 nm. Pomiary te dokonywane były na spektrofлуorymtrze Fluorat-02 Panorama i z ich wyników wyznaczano wartość funkcji widmowej *w* z zależności:

$$w = F \frac{T_o \ln \frac{T_o}{T}}{T_o - T} - F_o, \quad (1)$$

w której:

- F* – wynik pomiaru fluorescencji,
- T* i *T_o* – transmisje promieniowania wzbudzającego przechodzącego przez – odpowiednio: badany roztwór i czysty rozpuszczalnik,
- F_o* – tło (promieniowanie rozproszone w heksanie, mierzone w takich samych warunkach, w jakich wykonywano pomiar fluorescencji).

Wartość *w* – proporcjonalną do stężenia oleju w ekstrakcie – porównuje się z wartością *w_r* charakteryzującą roztwór substancji wzorcowej, którą jest ropa z Morza Północnego stabilizowana w temperaturze 120°C. Stężenie *C* oleju w badanej wodzie liczy się z zależności:

$$C = \frac{w}{w_r} \frac{m}{M} C_r, \quad (2)$$

w której:

- m* – masa heksanu użytego do ekstrakcji,
- M* – masa próbki badanej wody,
- C_r* – stężenie roztworu wzorcowego.

2. WYNIKI

Wyniki pomiarów przedstawiono w tabeli 1. Podano w niej zakresy, wartości średnie i przeciętne (mediany) stężeń olejów w poszczególnych wodach oraz odchylenia średnie i standartowe wyników. Na uwagę zasługują duże zakresy zmienności stężeń we wszystkich ośrodkach. Dla wody morskiej i Wisły wynoszą one dwa rzędy wielkości, a dla Rzeki Kaczej dochodzą do trzech rzędów. Duża zmienność stężeń znajduje odzwierciedlenie w odchyleniu standartowym, którego wartości dla wszystkich wód są większe od wartości średnich.

Tabela 1

Wyniki pomiarów stężenia C (w μg oleju na kg wody) substancji naftowych w przybrzeżnej wodzie morskiej Zatoki Gdańskiej oraz w rzekach: Kaczej i Wiśle

	Morze	Rzeka Kacza	Wisła
Liczba zbadanych próbek	290	295	51
Wartość średnia C [$\times 10^{-9}$]	13,5	215	76
Wartość oczekiwana C [$\times 10^{-9}$]	8,9	156	46
Wartość najmniejsza [$\times 10^{-9}$]	0	5,5	4
Wartość największa [$\times 10^{-9}$]	119	2142	554
Odchylenie średnie [$\times 10^{-9}$]	9,6	139	62
Odchylenie standartowe [$\times 10^{-9}$]	15,9	226	106

Stosunkowo duża liczba wyników pomiarów wody morskiej i Rzeki Kaczej pozwala na podjęcie próby oszacowania ich rozkładu. Wyniki badań każdej z obu wód podzielono na zbiory rozłączne względem stężenia C . Stężenie, będące argumentem rozkładu, podzielono na przedziały i dla każdego przedziału obliczono ułamek wyników, czyli iloraz liczby wyników mieszczących się w danym przedziale stężenia do ogólnej liczby zbadanych próbek. Podział wyników badań wody morskiej przedstawia tabela 2, a wyników badań Rzeki Kaczej – tabela 3. Rozkłady te pokazano także na rysunkach 1 i 2.

Tabela 2

Rozkład wyników pomiarów stężenia C olejów w przybrzeżnej wodzie morskiej wraz z wartościami funkcji rozkładu logarymiczno-normalnego f dla wartości średnich x poszczególnych przedziałów stężeń

Przedział stężenia C [$\times 10^{-8}$]	x	Ułamek wyników	$f(x)$	Przedział stężenia C [$\times 10^{-8}$]	x	Ułamek wyników	$f(x)$
$C < 5$	2,5	0,2483	0,2479	$35 \leq C < 40$	37,5	0,0103	0,0129
$5 \leq C < 10$	7,5	0,3069	0,3090	$40 \leq C < 45$	42,5	0,0172	0,0085
$10 \leq C < 15$	12,5	0,1828	0,1770	$45 \leq C < 50$	47,5	0,0138	0,0057
$15 \leq C < 20$	17,5	0,0931	0,0976	$50 \leq C < 55$	52,5	0,0034	0,0039
$20 \leq C < 25$	22,5	0,0552	0,0555	$55 \leq C < 60$	57,5	0,0034	0,0028
$25 \leq C < 30$	27,5	0,0379	0,0329	$60 \leq C < 65$	62,5	0	0,0020
$30 \leq C < 35$	32,5	0,0069	0,0203	$65 \leq C < 70$	67,5	0	0,0014

Tabela 3

Rozkład wyników pomiarów stężenia olejów w Rzece Kaczej

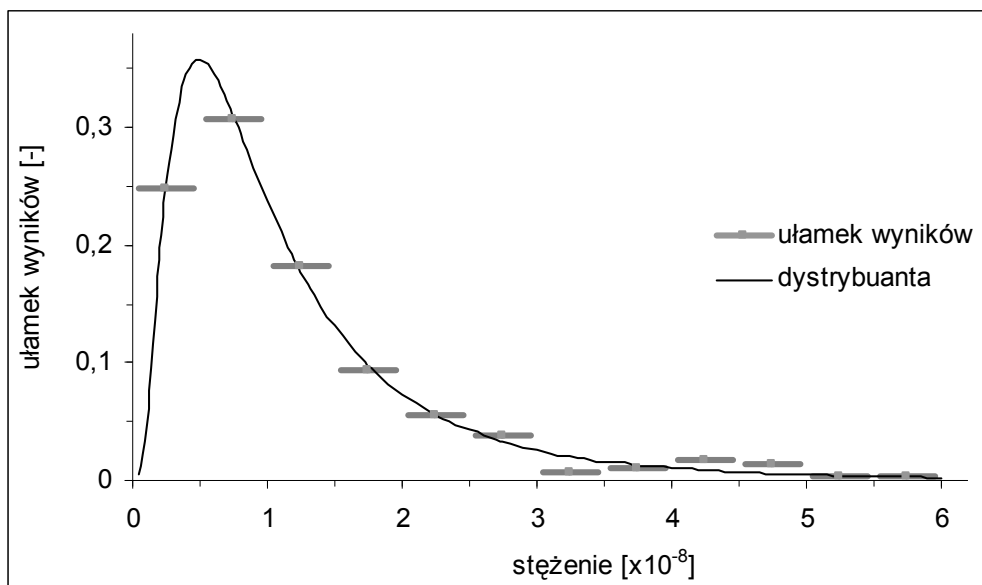
Przedział stężenia C [$\times 10^{-8}$]	Ułamek wyników	Przedział stężenia C [$\times 10^{-8}$]	Ułamek wyników	Przedział stężenia C [$\times 10^{-7}$]	Ułamek wyników
$C < 5$	0,1017	$30 \leq C < 35$	0,0678	$6 \leq C < 7$	0,0034
$5 \leq C < 10$	0,1797	$35 \leq C < 40$	0,0441	$7 \leq C < 8$	0,0068
$10 \leq C < 15$	0,1932	$40 \leq C < 45$	0,0136	$8 \leq C < 9$	0,0068
$15 \leq C < 20$	0,1763	$45 \leq C < 50$	0,0136	$9 \leq C < 10$	0
$20 \leq C < 25$	0,0814	$50 \leq C < 55$	0,0102	$10 \leq C < 20$	0,0135
$25 \leq C < 30$	0,0610	$55 \leq C < 60$	0,0034	$C > 20$	0,0034

Rozkład wyników badań przybrzeżnej wody morskiej uwidacznia, że stężenie olejów w tym akwenie z reguły nie przekraczało wartości $2 \cdot 10^{-8}$ (przeszło 80% wyników poniżej 20 $\mu\text{g}/\text{kg}$) i tylko 8-krotnie odnotowano stężenia większe niż $5 \cdot 10^{-8}$. Rozkład ten poddano dokładniejszej analizie. Ułamki wyników przyporządkowano wartościom średnim x poszczególnych przedziałów stężeń i na podstawie tego przyporządkowania wyznaczono parametry rozkładu logarymiczno-normalnego. Rozkład ten jest funkcją f stężenia:

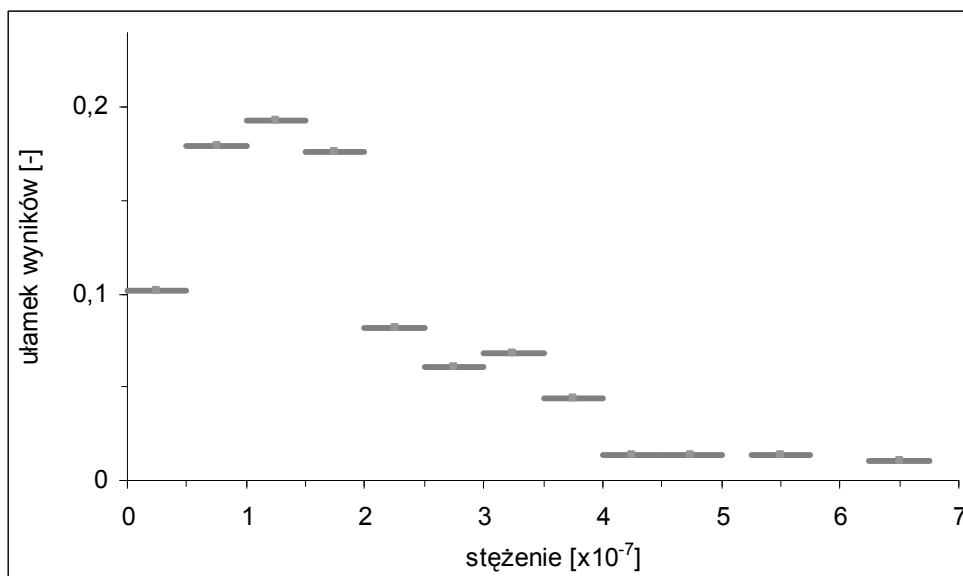
$$f(C) = A \exp \left[-\frac{1}{2} \left(\frac{\ln \frac{C}{C_0}}{b} \right)^2 \right], \quad (3)$$

której parametry są następujące:

$$\begin{aligned} A &= 0,357, \\ C_0 &= 4,906 \cdot 10^{-9}, \\ b &= 0,7895. \end{aligned}$$



Rys. 1. Rozkład wyników pomiarów stężenia olejów w przybrzeżnej wodzie morskiej wraz z wykresem funkcji rozkładu logarytmiczno-normalnego



Rys. 2. Rozkład wyników pomiarów stężenia olejów w Rzece Kaczce

Dobrą zgodność funkcji f z rzeczywistym rozkładem, widoczną w tabeli 2, potwierdza współczynnik korelacji $R = 0,996$. Funkcja ta określa najbardziej prawdopodobne stężenie olejów w przybrzeżnej wodzie morskiej C_o , które wynosi $4,9 \cdot 10^{-9}$.

Podobna sytuacja ma miejsce w odniesieniu do badań Rzeki Kaczej. Ponad połowa wyników mieści się w zakresie stężeń od $5 \cdot 10^{-8}$ do $1,5 \cdot 10^{-7}$ i tylko 20% przebadanych próbek wykazało stężenie olejów powyżej $4 \cdot 10^{-7}$. Badania w Rzece Kaczej, w odróżnieniu od wody morskiej, rzadko dają niskie wyniki – tylko 4-krotnie odnotowano stężenia olejów poniżej $2 \cdot 10^{-8}$. Również te wyniki najlepiej opisuje funkcja rozkładu logarytmiczno-normalnego (3), która osiąga najwyższy współczynnik korelacji $R = 0,983$ przy następujących parametrach:

$$A = 0,2063$$

$$C_o = 7,885 \cdot 10^{-8}$$

$$b = 0,8818.$$

Pomimo dość wysokiej wartości współczynnika korelacji R funkcję tę trudno uznać za właściwą reprezentację wyników. Rysunek 2 pokazuje analizowany rozkład wyników i widać na nim wyraźnie, że najbardziej prawdopodobne stężenie jest w rzeczywistości wyższe niż C_o funkcji.

Zbyt mała liczba przebadanych próbek Wisły nie pozwala na analizę rozkładu wyników, jednak i w tym wypadku, podobnie jak w Rzece Kaczej, rzadko spotykane są niskie stężenia – jedynie 3 próbki miały zawartość oleju poniżej 10^{-8} . Rzadko zdarzają się również stężenia wysokie, bowiem tylko 7-krotnie odnotowano zawartość oleju przekraczającą 10^{-7} . W większości przebadanych próbek (ponad 80%) stężenie oleju w wodzie mieściło się w szerokim przedziale od 10^{-8} do 10^{-7} .

Nie mniej ważny jest rozkład czasowy zawartości olejów w poszczególnych wodach. Sezonową zmienność stężenia olejów w wodzie morskiej przedstawia tabela 4, w której zamieszczono wartości średnie stężeń w poszczególnych miesiącach prawie 4-letnich badań. Przybrzeżna woda morska charakteryzuje się wyraźną zmiennością poziomu zanieczyszczeń naftowych. Miesiącami, w których ten poziom jest najwyższy, są styczeń, a przede wszystkim luty oraz czerwiec i lipiec. W tych miesiącach średnie stężenia olejów są dwukrotnie większe niż w pozostałym okresie, w którym średnie zanieczyszczenie jest na poziomie ok. $10 \mu\text{g}/\text{kg}$. Najczystsze morze jest jesienią, szczególnie we wrześniu i październiku.

Tabela 4

Średnie miesięczne wartości stężenia C olejów
w przybrzeżnej wodzie Zatoki Gdańskiej w latach 2006–2009

Miesiąc	C [$\times 10^{-9}$]	Miesiąc	C [$\times 10^{-9}$]	Miesiąc	C [$\times 10^{-9}$]	Miesiąc	C [$\times 10^{-9}$]
styczeń	16,2	kwiecień	11,2	lipiec	20,3	październik	8,5
luty	21,0	maj	9,8	sierpień	9,6	listopad	9,4
marzec	10,9	czerwiec	21,2	wrzesień	8,7	grudzień	10,8

Tabela 5

Średnie miesięczne wartości stężenia C olejów w Rzece Kaczej w latach 2006–2009

Miesiąc	C [x10 ⁻⁷]	Miesiąc	C [x10 ⁻⁷]	Miesiąc	C [x10 ⁻⁷]	Miesiąc	C [x10 ⁻⁷]
styczeń	2,33	kwiecień	1,89	lipiec	2,20	październik	1,65
luty	2,20	maj	1,59	sierpień	1,86	listopad	2,84
marzec	3,17	czerwiec	1,46	wrzesień	1,83	grudzień	3,28

Widoczna jest także sezonowa zmienność poziomu zanieczyszczeń Rzeki Kaczej. Przedstawia ją tabela 5, w której zestawiono średnie miesięczne stężenia olejów. Rzeką Kaczą jest najbardziej zanieczyszczona w sezonie jesienno-zimowym (od listopada do marca). Wiosną stężenie olejów w rzece maleje i czerwiec jest miesiącem, w którym jej wody są najczystsze.

PODSUMOWANIE

Przeprowadzone badania wykazały dużą zmienność zawartości substancji naftowych w poszczególnych wodach i zarazem duże zróżnicowanie poziomu ich zanieczyszczeń. Średnie stężenie zanieczyszczeń naftowych przybrzeżnej wody morskiej wynosi 13,5 µg/kg. Wartość ta jest porównywalna ze wspomnianymi we wstępie danymi z lat 90. [3, 4]. Średni poziom zawartości olejów w Wiśle jest ponad 5-krotnie większy i wynosi 76 µg/kg. Najbardziej zanieczyszczone są wody Rzeki Kaczej, w której średnie stężenie olejów wynosi 215 µg/kg. Wyniki te potwierdzają fakt, że wody śródlądowe są istotnym źródłem zanieczyszczeń naftowych morza. Ocenę uzyskanych wyników utrudnia brak danych uniemożliwiający jakiegokolwiek porównanie z poziomami zanieczyszczenia innych rzek i akwenów morskich.

Przedstawione wyniki stanowią podsumowanie wstępnych prac zmierzających do rozpoznania problemu zanieczyszczeń naftowych przybrzeżnej strefy środowiska morskiego. Potwierdzenie i dokładniejsze określenie zmienności poziomu zanieczyszczeń naftowych i ich powiązanie z warunkami środowiskowymi wymaga kontynuacji i poszerzenia prowadzonych badań.

LITERATURA

1. Lewandowski P., *Prawna ochrona wód morskich i śródlądowych przed zanieczyszczeniami*, Wydawnictwo Uniwersytetu Gdańskiego, Gdańsk 1996.

2. *Międzynarodowa konwencja o zapobieganiu zanieczyszczeniu morza przez statki – MARPOL 73/78*, IMO, Polski Rejestr Statków, 1997.
3. Otremba Z., Król T., Piskozub J., Stelmaszewski A. i inni, *Pomiary zawartości substancji ropopochodnych w wybranych miejscach Bałtyku*, [w:] *Nauki przyrodnicze i techniczne a problem zanieczyszczenia substancjami ropopochodnymi wód morskich i śródlądowych*, Wydawnictwo Naukowe Uniwersytetu Szczecińskiego, Szczecin 1995, s. 61–74.
4. Otremba Z., Stelmaszewski A., *Concentration and Origin of Oil Contaminations in the Gdańsk Bay Coast Water*, Proceedings of 19th Conference of Baltic Oceanographers, Sopot 1994, s. 630–638.
5. Stelmaszewski A., *Application of fluorescence for determination of petroleum content in water*, Physicochemical Problems of Natural Waters Ecology, 2007, vol. 5, s. 35–39.
6. Stelmaszewski A., Determination of petroleum pollutants in coastal waters of the Gulf of Gdańsk, *Oceanologia*, 2009, nr 51(1), s. 85–92.

INVESTIGATION OF THE PETROLEUM POLLUTION LEVEL OF WATER ENVIRONMENT

Summary

The paper presents concentration of petroleum pollutants in coastal seawater of the Gdańsk Bay near Gdynia-Orłowo pier and in rivers Vistula and Kacza. The relative mass concentration of petroleum in water was determined by means of the improved fluorescence method. The coastal seawater and the Kacza river were tested during four years from the beginning of 2006. In this period the average concentration of oil contaminants was $1,35 \cdot 10^{-8}$ in seawater and $2,15 \cdot 10^{-7}$ in the Kacza river. The investigations of the Vistula has started in December 2007 and during two years the average concentration of oil pollutants was $7,6 \cdot 10^{-8}$. The seasonal variability of the pollutants has been observed.