

Adam Solski
Krystyna Białoborska
Anna Lebiecka

MOŻLIWOŚCI ZMNIEJSZENIA STOPNIA TOKSYCZNOŚCI ŚCIEKÓW WYTWARZANYCH PRZEZ ZAKŁADY GÓRNICZE KGHM

Streszczenie

Określono stopień toksyczności dwu nowych odczynników flotacyjnych: tionouretanu i preparatu OK-78 dla kilku organizmów wodnych: *Pseudomonas fluorescens* (bakteria), *Scenedesmus quardricauda* Turp. (Breb.) i *Lemna minor* L. (rośliny) oraz *Daphnia magna* Straus., *Poecilia reticulata* Peters. i *Cyprinus carpio* L. (zwierzęta). Wyznaczono dopuszczalne ich stężenia: tionouretan — 2,75 mg/dm³, preparat OK-78 — 1,32 mg/dm³. Wprowadzenie tionouretanu w miejsce etyloksantogenianu sodu do flotacji rud miedzi daje gwarancję większego bezpieczeństwa dla biocenozy wodnej. Wdrożenie natomiast preparatu OK-78 wymaga przeprowadzenia szczegółowej analizy właściwości toksycznych i technologicznych grupy odczynników pianotwórczych.

I. Wstęp

Do wzbogacenia rud miedzi używane są obecnie z grupy odczynników zbierających: etyloksantogenian sodu (EtXNa), zaś z grupy odczynników pianotwórczych: olej sosnowy, alkohole ciężkie oraz mieszanina alkoholu dwuacetonowego z tlenkiem mezytylu (AD+TM). Instytut Metali Nieżelaznych w Gliwicach ma duże osiągnięcia w zakresie optymalizacji procesu wzbogacania rud ołowiu-cynkowych i rud miedzi, między innymi przez wdrażanie nowych odczynników flotacyjnych o korzystniejszych właściwościach technologicznych. Wdrażanie tych odczynników uzależnione jest nie tylko od efektów ekonomicznych, lecz również od badań toksykologicznych [3]. W ramach współpracy między Instytutem Meteorologii i Gospodarki Wodnej, Oddział we Wrocławiu a Instytutem Metali Nieżelaznych w Gliwicach, wykonano w Zakładzie Badania Jakości Zasobów Wodnych badania nad toksycznym wpływem dwu nowych odczynników: tionouretanu (odczynnik zbierający) i preparatu OK-78 (odczynnik pianotwórczy) na organizmy wodne.

Następnie dokonano oceny stopnia toksyczności nowych odczynników i porównania z odczynnikami używanymi do flotacji rud miedzi.

prof. dr hab. inż. Adam Solski — Wyższa Szkoła Inżynierska w Zielonej Górze,
mgr inż. Krystyna Białoborska, mgr Anna Lebiecka — Instytut Meteorologii i Gospodarki Wodnej, Oddział we Wrocławiu

II. Metodyka

Badania nad toksycznością otrzymanych z IMN odczynników flotacyjnych polegały na doświadczeniach z przedstawicielami trzech podstawowych poziomów troficznych z zbiorniku wodnym:

- producentami: glon (*Scenedesmus quadricauda* Turp. /Breb./), rzęsa drobna (*Lemna minor* L.),
- konsumentami: rozwielitka duża (*Daphnia magna* Straus), ośliczka wodna (*Asellus aquaticus* L.), gupik (*Poecilia reticulata* Peters.), karp *Cyprinus carpio* L.) w wieku 5 dni,
- reducentami: bakteria *Pseudomonas fluorescens* (szcep PCM 500, otrzymany z Zakładu Biologii i Biochemii Politechniki Wrocławskiej).

Doświadczenia z roślinami i zwierzętami wykonano wg metod opisanych przez Solskiego [2]. Prowadziły one do określenia wartości dla:

- stężenia granicznego (najwyższe stężenie, które po określonym czasie i warunkach nie wywołuje u organizmów testowych żadnych widocznych ujemnych zmian np. zamieszanie, utrata równowagi, zmniejszenie wrażliwości na bodźce zewnętrzne itp),
- stężenia progowego (najmniejsze stężenie, które po określonym czasie i warunkach nie wywołuje widocznych ujemnych zmian),
- PC 50 po 24, 48, 72 i 96 godz. (stężenie wywołujące porażenie u 50% organizmów testowych po 24, 48, 72 i 96 godz.),
- LC 50 po 24, 48, 72 i 96 godz. (stężenie powodujące śmierć 50% organizmów testowych po 24, 48, 72 i 96 godz.),
- wskaźników określających toksykodynamiczne właściwości badanych substancji (kumulacja względna, trwałość reakcji).

Po ustaleniu wartości t.zw. współczynników bezpieczeństwa* dla badanych odczynników, wyznaczono dopuszczalne stężenia (LC 50) 48 X współcz. bezp.).

Za miarodajne dopuszczalne stężenie badanej substancji przyjęto wynik uzyskany dla najbardziej wrażliwego organizmu zwierzęcego i pod warunkiem, że stężenie to nie będzie szkodliwie oddziaływać na przedstawicieli producentów i reducentów.

Wpływ toksyczny odczynników flotacyjnych na *Pseudomonas fluorescens* oceniano stosując test MIC**.

* wg US National Technical Advisory Committee (7) dla substancji nietrwałych współcz. bezp. = 0,1, dla związków trwałych i kumulujących się w organizmach wodnych współcz. bezp. = 0,01

** minimalne stężenie hamujące rozwój bakterii [1]

III. Wyniki badań

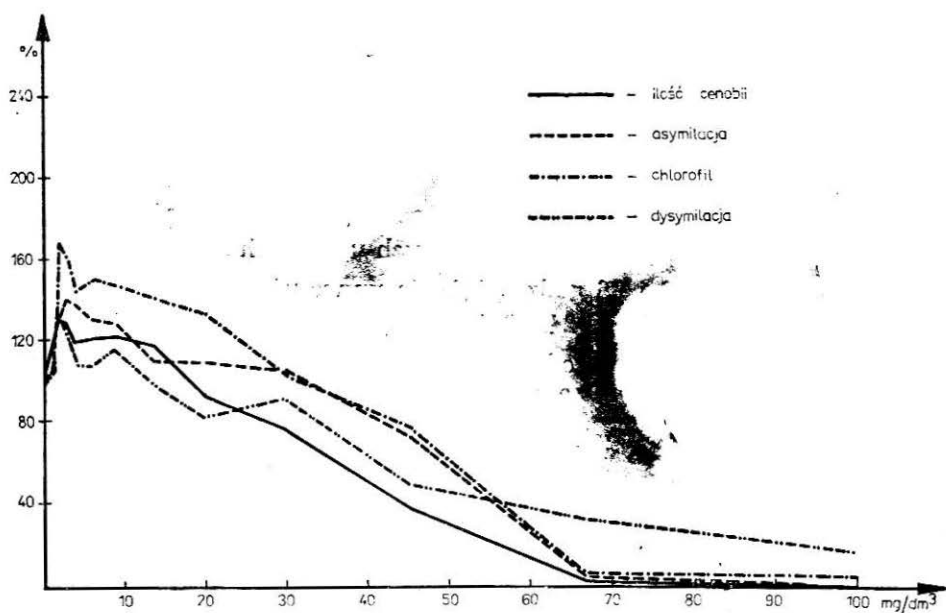
1. Wpływ tionouretanu na organizmy wodne

Rośliny

Scenedesmus quadricauda (glon)

Wpływ tionouretanu na *S. quadricauda* oceniano na podstawie pomiarów reprodukcji, asymilacji i dysymilacji oraz zawartości chlorofilu (rys. 1). Stwierdzono wpływ stymulujący badanej substancji na rozwój glonu w stężeniach nie przekraczających 10 mg/dm^3 tionouretanu.

Za stężenie graniczne uznano — ok. 20 mg/dm^3 , natomiast za stężenie zabójcze — $66,6 \text{ mg/dm}^3$ tionouretanu.

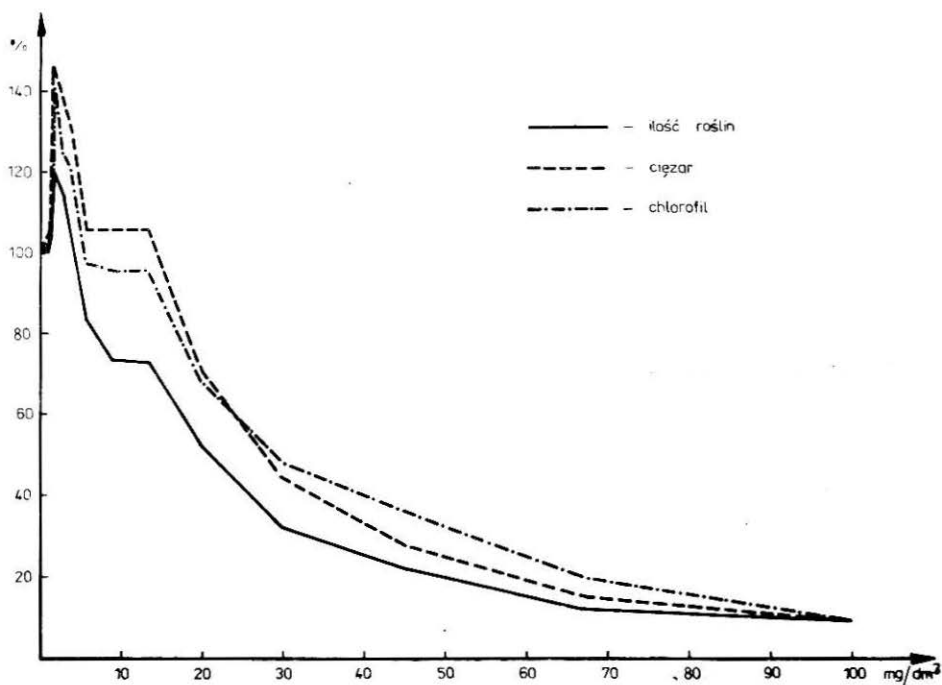


Rys. 1. Wpływ tionouretanu na przyrost liczebności cenobii, asymilację i dysymilację oraz zawartość chlorofilu w hodowlach *Scenedesmus quadricauda*

Lemna minor (rzęsa drobna)

Wyniki badań nad wpływem tionouretanu na rzęsę przedstawia rys. 2. Z przebiegu krzywych liczebności roślin, ich ciężaru i zawartości chlorofilu wynika, że stężenia od $0,8$ do $3,9 \text{ mg/dm}^3$ tionouretanu działały na rozwój rzęsy stymulująco.

Za stężenie graniczne przyjęto — $5,8 \text{ mg/dm}^3$ tionouretanu.



Rys. 2. Wpływ tioneuretanu na reprodukcję, przyrost biomasy i zawartość chlorofilu w hodowlach *Lemna minor*

Zwierzęta

Daphnia magna (rozwielitka duża)

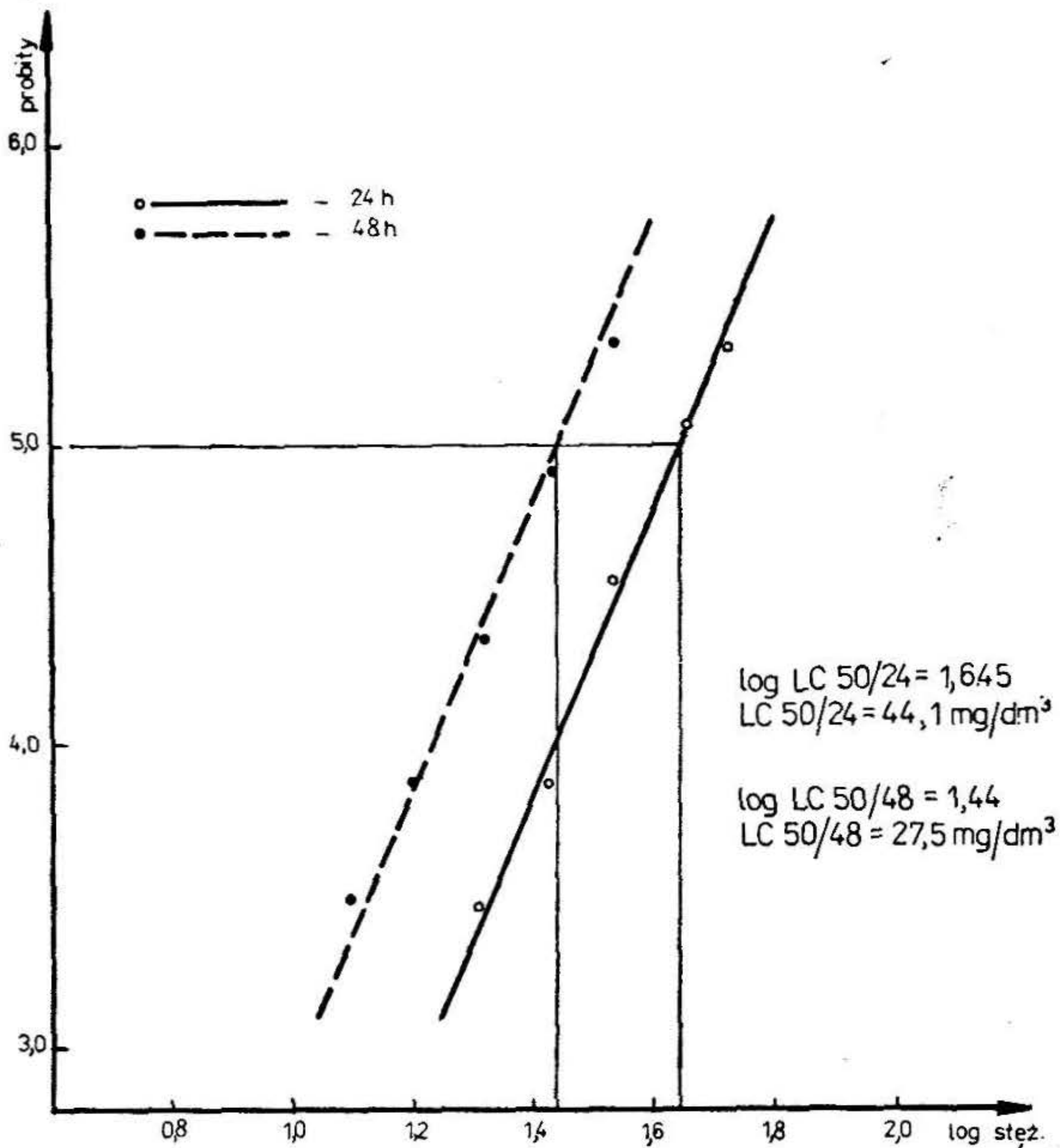
Wpływ toksyczny badanej substancji na rozwielitkę określają poniższe wartości charakterystycznych stężeń (mg/dm³ tioneuretanu):

stężenie	po 24 godz.	po 48 godz.
graniczne	12,3	9,4
progowe	15,9	12,3
Lc 50	44,1	27,5

Przebieg śmiertelności rozwielitek pod wpływem tioneuretanu wyrażony LC 50 przedstawia rys. 3.

Asellus aquaticus (ośliczka wodna)

Wyniki badań toksykologicznych wyrażone charakterystycznymi stężeniami tioneuretanu (mg/dm³) przedstawiają się następująco:



Rys. 3. LC 50 tionouretanu dla *Daphnia* po 24 i 48 godzinach

stężenie	po 48 godz.
graniczne	55,8
progowe	67,0
LC 50	135,0

Cyprinus carpio (karp)

Stopień toksyczności badanej substancji dla karpia określają wartości charakterystycznych stężeń (mg/dm^3 tionouretanu):

stężenie	po 48 godz.
graniczne	9,4
progowe	12,3
LC 50	33,3

Poecilia reticulata (gupik)

Wyniki badań nad toksycznością tionouretanu wyrażono charakterystycznymi stężeniami (mg/dm³):

stężenie	po 48 godz.
graniczne	16,3
progowe	19,5
LC 50	29,8

Toksykodynamiczne właściwości tionouretanu określono na podstawie wskaźników:

A. Kumulacja względna (K)

Gatunek	Wartości K			Stosunek
	K ₁	K ₂	K ₃	K ₁ : K ₂ : K ₃
<i>Asellus aquaticus</i>	1,06	1,09	1,10	1,00 : 1,03 : 1,04
<i>Cyprinus carpio</i>	1,27	1,43	1,54	1,00 : 1,13 : 1,21
<i>Poecilia reticulata</i>	1,30	1,43	1,43	1,00 : 1,10 : 1,10

Ze stosunku K₁ : K₂ : K₃ wynika, że postęp reakcji porażenia u organizmów testowych pod wpływem tionouretanu wzrastał w stopniu zróżnicowanym. Najslabiej ten wzrost zaznaczył się u ośliczki, zaś najwyraźniej wystąpił u karpia.

Uzyskane wartości dla tego wskaźnika są dowodem niewielkiej trwałości i słabej skłonności do kumulowania się tionouretanu w tkankach organizmów wodnych.

B. Trwałość reakcji (T)

Wskaźnik ten wyznaczono na podstawie badań przeprowadzonych z

$$\text{z karpem: } T = \frac{PC_{cz} 50/24^*}{PC 50/24} = \frac{40,7}{26,9} = 1,5$$

Uzyskana wartość wskazuje na znaczne cofnięcie się porażenia u karpia po przeniesieniu ich ze środowiska zatrutego do środowiska czystego (czystej wody). Wynik ten jest dowodem łatwego wydalania tionouretanu z ciała ryb, mimo większej skłonności do kumulowania się.

Wobec powyższego za odpowiedni współczynnik bezpieczeństwa dla tionouretanu uznano wartość — 0,1.

W badaniach nad toksycznością tionouretanu stwierdzono, że najbardziej czułym spośród zwierząt jest rozwielitka.

* W warunkach środowiska czystego.

Jako stężenie dopuszczalne dla tego odczynnika przyjęto wartość odpowiadającą iloczynowi: LC 50/48 (dla rozwielitki) x wpólcz. bezp. = $27,5 \text{ mg/dm}^3 \times 0,1 = 2,75 \text{ mg/dm}^3$ tionouretanu.

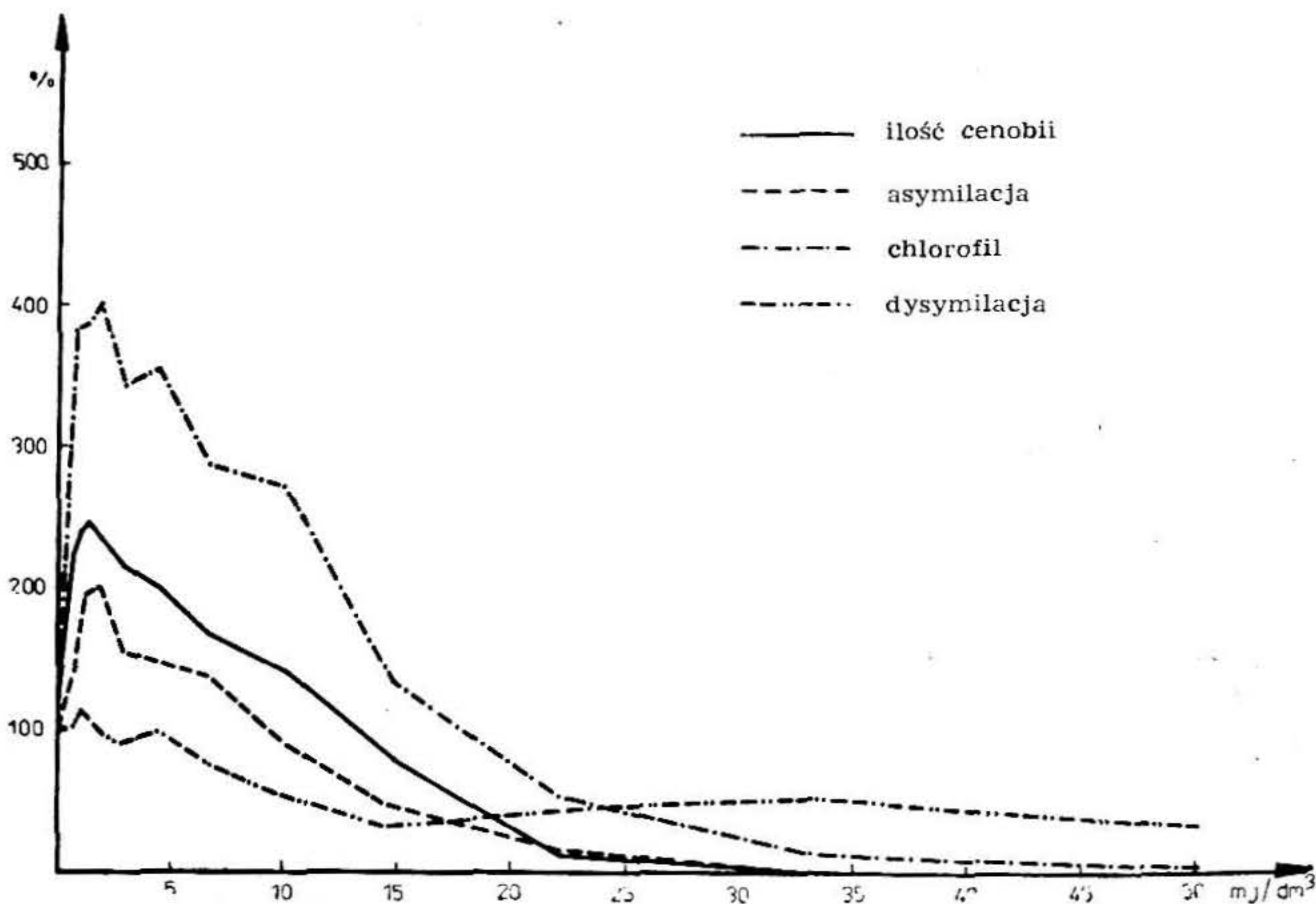
Powyższe stężenie było nietoksyczne dla bakterii (*Pseudomonas fluorescens*) i roślin (*Scenedesmus quadricauda* i *Lemna minor*).

2. Wpływ preparatu OK-78 na organizmy wodne

Rośliny

Scenedesmus quadricauda (glon)

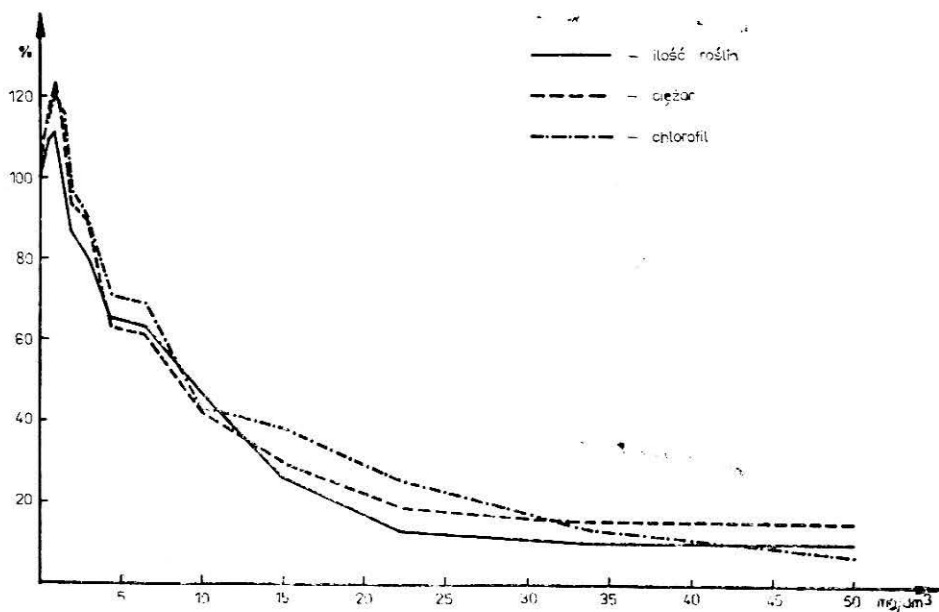
Wyniki badań nad wpływem preparatu OK-78 na glono *S. quadricauda* przedstawia rys. 4. Stężenia roztworów tego preparatu w zakresie od 0,6 do $6,6 \text{ mg/dm}^3$ OK-78 działały na rozwój glonu stymulująco. Stężeniem granicznym okazała się wartość ok. 10 mg/dm^3 , zaś zabójczym — ok. 25 mg/dm^3 OK-78.



Rys. 4. Wpływ preparatu OK-78 na przyrost liczebności cenobii, asymilację i dysymilację oraz zawartość chlorofilu w hodowlach *Scenedesmus quadricauda*

Lemna minor (rzęsa drobna)

Wpływ preparatu OK-78 na rzęsę drobną ilustruje rys. 5. Stwierdzono stymulujące działanie tego preparatu na rozwój rzęsy w zakresie stężeń 0,6—1,3 mg/dm³ OK-78. Za stężenie graniczne uznano wartość — 1,9 mg/dm³ OK-78.



Rys. 5 Wpływ preparatu OK-78 na reprodukcję, przyrost biomasy i zawartość chlorofilu w hodowlach *Lemna minor*

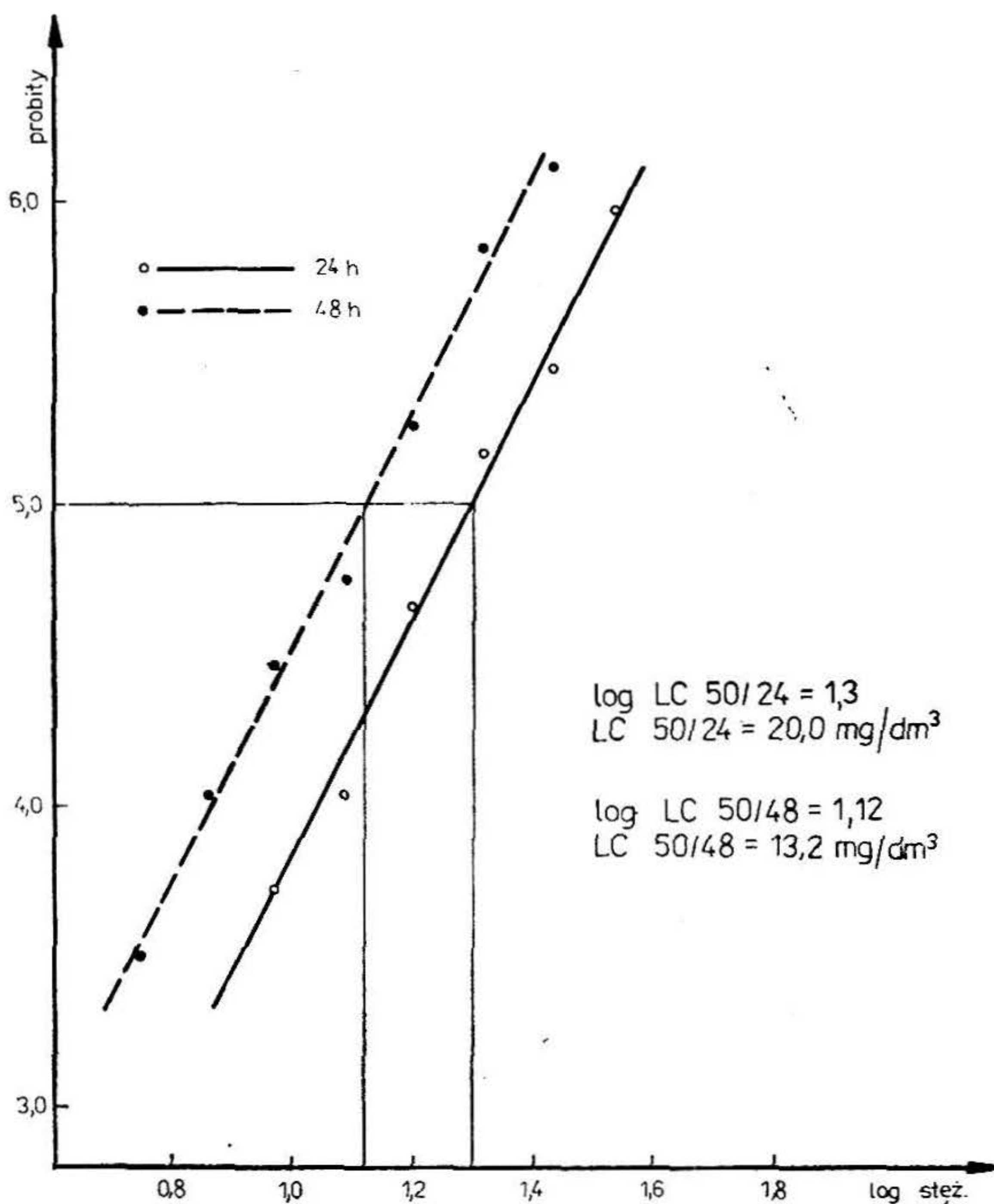
Zwierzęta

Daphnia magna (rozwielitka duża)

Stopień toksyczności preparatu OK-78 dla rozwielitki określają wartości charakterystycznych stężeń (mg/dm³ OK-78):

stężenie	po 24 godz.	po 48 godz.
graniczne	7,2	4,4
progowe	9,4	5,6
LC 50	20,0	13,2

Przebieg reakcji śmiertelnej u rozwielitki wyrażony LC 50 przedstawia rys. 6.



Rys. 6. LC 50 preparatu OK-78 dla *Daphnia magna* po 24 i 48 godzinach

Asellus aquaticus (ośliczka wodna)

Wyniki badań nad toksycznością preparatu OK-78 dla ośliczki wyrażono charakterystycznymi stężeniami (mg/dm^3):

stężenie	po 48 godz.
graniczne	32,3
progowe	38,8
LC 50	216,0

Cyprinus carpio (karp)

Wpływ toksyczny preparatu OK-78 na karpia określają wartości charakterystycznych stężeń (mg/dm³ OK-78):

stężenie	po 48 godz.
graniczne	12,3
progowe	15,9
LC 50	40,3

Poecilia reticulata (gupik)

Wyniki badań nad toksycznością preparatu OK-78 dla gupika wyrażono charakterystycznymi stężeniami (mg/dm³):

stężenie	po 48 godz.
graniczne	11,6
progowe	13,9
LC 50	33,1

Toksykodynamiczne właściwości preparatu OK-78 określono na podstawie wskaźników:

A. KUMULACJA WZGLĘDNA (K)

Gatunek	Wartości K			Stosunek
	K ₁	K ₂	K ₃	K ₁ : K ₂ : K ₃
<i>Asellus aquatic.</i>	0,81	0,62	0,62	1,00 : 0,76 : 0,76
<i>Cyprinus carpio</i>	0,79	0,73	0,73	1,00 : 0,92 : 0,92
<i>Poecilia reticulata</i>	1,41	0,93	0,81	1,00 : 0,66 : 0,57

Ze stosunku K₁ : K₂ : K₃ wynika, że porażenie u organizmów testowych przetrzymywanych w roztworach preparatu OK-78 zdecydowanie cofało się. Zmniejszenie porażenia w stopniu największym stwierdzono u gupika, zaś w stopniu najslabszym u karpia.

Uzyskane wartości wskaźnika dla preparatu OK-78 są dowodem słabej jego trwałości oraz braku skłonności do kumulowania się w tkankach organizmów wodnych.

B. TRWAŁOŚĆ REAKCJI (T)

Wskaźnik ten wyznaczono na podstawie badań przeprowadzonych z karpem: $T = \frac{PC_{cz\ 50/24}}{PC\ 50/24} = \frac{55,0}{24,0} = 2,3$

Uzyskany wynik wskazuje na bardzo znaczne cofnięcie reakcji porażenia u karpia po przeniesieniu ich ze środowiska zatrutego do wody czystej. Stwierdzenie to jest dowodem bardzo łatwego usuwania preparatu OK-78 z ciała ryb.

Za odpowiedni współczynnik bezp. dla preparatu OK-78 uznano wartość 0,1.

W badaniach nad toksycznym wpływem preparatu OK-78 na zwierzęta wodne najbardziej wrażliwym organizmem okazała się rozwielitka. Jako stężenie dopuszczalne dla tego preparatu przyjęto wartość równą iloczynowi: LC 50/48 (dla rozwielitki) x współcz. bezp. = $13,2 \text{ mg/dm}^3 \times 0,1 = 1,32 \text{ mg/dm}^3$ OK-78.

Powyższe stężenie było nietoksyczne dla bakterii (*Pseudomonas fluorescens*) oraz dla roślin (*Scenedesmus quadricauda* i *Lemna minor*).

IV. Podsumowanie

Wyniki badań nad toksycznością dwu nowych odczynników flotacyjnych na wybrane organizmy wodne przedstawiono na rys. 1—6 i w tab. 1.

Najbardziej opornym na wpływ toksyczny badanych odczynników okazał się przedstawiciel reducentów — *Pseudomonas fluorescens*. Wra-

Tabela 1

TOKSYCZNOŚĆ TIONOURETANU I PREPARATU OK-78 DLA ORGANIZMÓW WODNYCH REPREZENTUJĄCYCH PODSTAWOWE POZIOMY TROFICZNE

poziom troficzny	Organizm testowy	tionouretan, mg/dm^3			preparat OK-78 mg/dm^3		
		stęż. gran.	stęż. prog.	LC 50 po 48 h	stęż. gran.	stęż. prog.	LC 50 po 48 h
Produ-cenci	<i>Scenedesmus quadricauda</i>	ok. 20,0	—	—	ok. 10,0	—	—
	<i>Lemna minor</i>	5,8			1,9		
Konsu-menci	<i>Daphnia magna</i>	9,4	12,3	27,5	4,3	5,6	13,2
	<i>Asellus aquaticus</i>	55,8	67,0	135,0	32,3	38,8	216,0
	<i>Cyprinus carpio</i> *	9,4	12,3	33,3	12,3	15,9	40,3
	<i>Poecilia reticulata</i>	16,3	19,5	29,8	11,6	13,9	33,1
Reducenci	<i>Pseudomonas fluorescens</i>	150	—		150	—	—

* karp w wieku 5 dni (larwa)

żliwość pozostałych organizmów zależała od ich przynależności do gatunku i użytego do doświadczeń odczynnika.

Wysoki stopień wrażliwości na preparat OK-78 stwierdzono u rzesy drobnej — przedstawiciela producentów.

Spośród reprezentantów grupy konsumentów najbardziej czułym organizmem były rozwielitka duża.

Z ogólnej oceny stopnia toksyczności nowych odczynników flotacyjnych wynika, że bardziej szkodliwym dla wybranych organizmów wodnych jest preparat OK-78. Dopuszczalne ich stężenia wynoszą: 1,32 mg/dm³ (preparat OK-78) i 2,75 mg/dm³ (tionouretan).

Porównując wyniki badań nad stopniem toksyczności nowych odczynników i odczynników używanych w przemyśle miedziowym (tab. 2), stwierdzono że:

- w grupie odczynników zbierających tionouretan okazał się od około dwu (*Poecilia reticulata*) do około ≥ 10 -krotnie (*Daphnia magna*) bardziej toksyczny niż etyloksantogenian sodu (EtXNa),
- w grupie odczynników pianotwórczych preparat OK-78 był o wie-

Tabela 2

**WPLYW TOKSYCZNY NA WYBRANE ORGANIZMY WODNE
ODCZYNNIKÓW NOWYCH I UŻYWANYCH DO FLOTACJI RUD MIEDZI**

Organizm testowy	Toksy- czność wyr- żona stęż. charakt.	odczynniki zbierające		odczynniki pianotwórcze			
		EtXNa	tionou- retan	olej sosn.	alk. ciężkie	AD+ +TM	prep. OK-78
<i>Scenedesmus quadricauda</i>	stęż. gran.	2,6	ok. 20	18,0	21,0	130	ok. 10
<i>Lemna minor</i>	stęż. gran.	0,7	5,8	11,0	4,3	49	1,9
<i>Daphnia magna</i>	stęż. gran.	0,6	9,4	3,4	5,0	120	4,3
	LC 50/48	3,7	27,5	4,3	10,1	136	13,2
<i>Poecilia reticulata</i>	stęż. gran.	8,7	16,3	33,0	38,0	420	11,6
	LC 50/48	18,4	29,8	43,4	49,1	593	33,1
<i>Cyprinus carpio*</i>	stęż. gran.	—	9,4	18,0	10,0	120	12,3
	LC 50/48	—	33,3	27,3	14,5	179	40,3

le bardziej toksyczny niż mieszanina alkoholu dwuacetonowego z tlenkiem mezytylu (AD+TM) i zbliżony stopniem toksyczności do dwu pozostałych odczynników t.j. oleju sosnowego i alkoholi ciężkich.

Etyloksantogenian sodu znany jest jako substancja silnie toksyczna [5, 6]. W warunkach zetknięcia w wodzie z wolnym chlorem o stężeniu 0,1—0,2 mg/dm³ Cl₂, jego toksyczność może wzrosnąć od kilkudziesięciu (*Lemna minor*) do powyżej 800-razy (*Poecilia reticulata*), [4]. Możliwości kontaktu wód poflotacyjnych z wodami powierzchniowymi, zawierającymi niewielkie ilości chloru wolnego, wykluczyć nie można.

Zastąpienie etyloksantogenianu sodu tionouretanem daje gwarancję znacznie większego bezpieczeństwa dla biocenozy wodnej.

Z punktu widzenia ochrony środowiska wodnego preparat OK-78 nie powinien wejść w miejsce mieszaniny AD+TM ze względu na znacznie wyższą toksyczność. Może jedynie konkurować z olejem sosnowym i alkoholami ciężkimi, lecz dopiero po szczegółowej analizie właściwości toksycznych i technologicznych grupy odczynników pianotwórczych.

LITERATURA

- [1] Curry J., Greenberg J. — *Filament formation in radioresistant mutants of Escherichia coli S after treatment with ultraviolet light and radiomimetic agents*. J. of Biology, 83, 1962, 38—42.
- [2] Solski A. — *Metodyka badań biotoksykologicznych w środowisku wodnym*. IMGW, Wrocław, 1977, 1—49.
- [3] Solski A., Lebiecka A. — *Wyniki badań toksykologicznych uzyskane w ramach współpracy z Instytutem Metali Nieżelaznych*. Ochrona Środowiska, Inform. Doln. Oddz. PZITS, Wrocław, 1979, 49—50.
- [4] Solski A., Łyskawa K., Rzewuska E. — *Wzrost toksycznego działania ksantogenianu etyloowo-sodowego na organizmy wodne pod wpływem wolnego chloru* Mat. Bad., IGW, Nr 21, 1972, 1—25.
- [5] Solski A., Wernikowska-Ukleja A. — *Wpływ toksyczny odczynników flotacyjnych na organizmy wodne*. IGW, Warszawa, 1972, 1—52.
- [6] Solski A., Wernikowska-Ukleja A., Multan B. — *Badania nad ustaleniem dopuszczalnych stężeń odczynników flotacyjnych w wodach powierzchniowych*. IMKW, Wrocław, 1974, 1—47.
- [7] *US National Technical Advisory Committee: Report of National Techn. Advis Com. on water quality criteria to the Secretary of the Interior, U.S. Fed. Wat. Poll. Control Adm. Wash. D.C. 1968, 1—234.*