

Ministerie van Landbouw
Bestuur voor Landbouwkundig Onderzoek

INSTITUUT VOOR SCHEIKUNDIG ONDERZOEK
T E R V U R E N

Onderzoek over de bestrijding
van
Zeebezoedeling door Koolwaterstoffen

door

E. L. ADRIAENS, eredirecteur

en

G. NEIRINCKX, werkleider

Ministerie van Landbouw
Bestuur voor Landbouwkundig Onderzoek

INSTITUUT VOOR SCHEIKUNDIG ONDERZOEK
T E R V U R E N

Onderzoek over de bestrijding
van
Zeebezoedeling door Koolwaterstoffen

door

E. L. ADRIAENS, eredirecteur

en

G. NEIRINCKX, werkleider

INLEIDING.

Ongetwijfeld werden de bevoegde diensten enigszins verrast door de ramp, die de Torrey Canyon op 18 maart 1967 teisterde.

Omwille van de steeds groeiende uitbreiding van de olievlek en de mislukte poging om de olie te verbranden werden grote hoeveelheden tensio-actieve stoffen uitgestort met de bedoeling ze te dispergeren en zodoende onschadelijk te maken.

Anderzijds maakte de overheid zich ongerust over het uitzicht van rotsen en strand met het oog op het nakend zomerseizoen. Reden te meer om een beroep te doen op detergenten.

Slechts later, als alle onmiddellijk gevaar geweerd was, gingen men zich bekommeren om de biologische weerslag van deze behandelingen en werd het desbetreffend wetenschappelijk onderzoek aangevat.

Na maandenlange studies blijkt men er nog niet in geslaagd te zijn een nauwkeurige veiligheidslimite te kunnen voorstellen aangaande de concentratie aan de in zee uit te storten tensio-actieven in functie van de aanwezige hoeveelheid olie. Nog altijd wordt er op aangedrongen te zoeken naar minder toxische of zelfs onschadelijke solventen en emulgeermiddelen, die het leven in de zee ongedeerd laten en wordt er meer en meer aangedrongen op de biodegradeerbaarheid van tensio-actieven en emulsies.

Het onderzoek over de bestrijding van bezoedeling door koolwaterstoffen heeft niets aan actualiteit verloren, te meer daar met een stijgend verbruik van vloeibare brandstoffen een stijgend transport van bruto-olie in tankerscheperen van steeds grotere tonnemaat gepaard gaat.

De bezoedeling van de zee, de stroommondingen en de havens vormt dus een probleem van onze tijd.

PROBLEEMSTELLING.

Wanneer een volume minerale olie zich uitspreidt over het oppervlak van de zee doen zich gelijktijdig een reeks fenomenen voor waartussen we kunnen aanstippen :

1. een verdampen van vluchtige bestanddelen : koolwaterstoffen met laag molekuulgewicht en gering aantal koolstofatomen. Er wordt beweerd dat, moest de olie drie maanden of meer op de zee drijven, er alléén een asfaltachtig residu zou overblijven, overeenstemmend met ca 15 % van de originele hoeveelheid;
2. een chemische oxydatie van onverzadigde bestanddelen met vorming van hydroperoxyden, peroxyden, aldehyden, lagere vetzuren. Bepaalde onder de nieuw gevormde konstituenten zijn vluchtig, andere niet; nog andere kunnen door de fauna benut worden. Verdere polymerisaties doen zich ook voor die leiden tot tamelijk harde en stabiele complexen, waarvan de vorming beïnvloed wordt door in het water aanwezige zouten. "Crude", beland op rots en strand, ondergaat dezelfde oxydatie- en polymerisatie-fenomenen, hetgeen aanleiding geeft tot vorming van "coquina";
3. een neiging vanwege de olie om tot een zekere evenwichtstoestand te komen o. m. gekenmerkt door de vorming van een olielfilm met grote cohesie en continuïteit. Omwille van de aanwezigheid in de ruwe olie van hydrophiele groepen en ingevolge de beweging van de zee ontstaan in bedoelde massa twee soorten emulsies die echter niet stabiel zijn :
 - aan de rand van de vlek, een emulsie olie-in-water die aan deze stroken een melkachtig aspect bezorgt;
 - in het centrum, een emulsie water-in-olie : elk waterdruppeltje omringt zich met olie en het geheel krijgt het uitzicht van chocoladepasta.

Elke mechanische aktie nu gaat de continuïteit van de olielaag breken en de olie dispergeren onder vorm van fijne druppeltjes.

Door het toevoegen van stoffen die de grensvlakspanning tussen olie en water zullen verlagen, bestaat er kans dat er zich een stabiele emulsie gaat vormen, waarbij de continuïteit van de olielaag gebroken wordt en de emulsie gebeurlijk op de zeebodem bezinkt.

4. een min of meer snelle aantasting van de primitieve film door micro-organismen.

Het zeewater bevat inderdaad een grote diversiteit aan bacteriën, schimmels, zwammen en actinomyceten, die alle koolwaterstoffen als koolstofbron kunnen gebruiken.

Men heeft zelfs opgemerkt dat aerobe bacteriën, gekend om hun werking t. o. v. olie, zich bij voorkeur ontwikkelden in bezoedelde zones : hun aantal beliep soms meer dan 400 miljoen/ml.

De bacteriële oxydatie blijkt soms veel sneller te verlopen dan de chemische. De aanval is vooral vlug op zuurstof-, stikstof- en zwavelhoudende koolwaterstoffen, andere micro-organismen tasten eerder de paraffinen aan, nog andere aromatische verbindingen.

De ontwikkeling van bacteriën in een olievlek, is doorgaans waar te nemen na een à twee weken. De meeste onder hen behoeven zuurstof (vrij of opgelost) om petroleum te oxyderen. In zeewater schommelt het gehalte aan zuurstof van 0 tot 15 mg/l naar gelang van temperatuur, diepte, zoutgehalte, groei van het plankton, afbraak van andere onzuiverheden.

- a. In aeroob milieu, in de meest gunstige omstandigheden, zou de oxydatie van bovendrijvende olievlekken 0,5 g/dag/m² bedragen. Wordt de oliefilm gebroken en de olie gedispergeerd onder vorm van emulsie olie/water, dan zou de biodegradeerbaarheid van de deeltjes op 4 à 5 dagen verwezenlijkt zijn. Er werd aangetoond dat de oxydatie in de hand wordt gewerkt door het toevoegen van nitraten en fosfaten aan het milieu. Omwille van moeilijkheden op gebied van toepassingsmogelijkheden blijkt deze maatregel beperkt te blijven tot havens en mondingen van stromen.

De uiteindelijke aerobe oxydatie geeft CO₂ en water en diverse tussenprodukten die gemakkelijk verder kunnen afgebroken worden. Men weet eigenlijk niet veel aangaande de natuur van de diverse micro-organismen en de gevolgde weg wat betreft de afbraak.

- b. De anaerobe oxydatie op de zeebodem verloopt veel trager en is functie van de aanwezige verhouding aan nitraten, fosfaten, sulfaten. 1 mg olie vereist 4 mg nitraten waarvan het zeewater slechts 2 mg/l bevat. Voegt men nitraten en fosfaten toe, dan mag voorzien worden dat de

4.

verhouding aan geoxydeerde petroleum stijgt in de verhouding van 4 à 10.

De anaerobe oxydatie geeft hoofdzakelijk CO_2 , N_2 , CH_4 en andere gasvormige koolwaterstoffen die al borrelend aan het oppervlak komen bovendrijven, omringd met olie die dan aeroob oxydatief verder wordt afgebroken.

ONDERZOEK NAAR BESTRIJDINGSMIDDELEN.

In mei 1967 kwam vanwege de Dienst Civiele Bescherming van het Ministerie van Binnenlandse Zaken, een vraag naar de mogelijkheid een onderzoek in te stellen betreffende produkten, gebruikt in de strijd tegen de bezoedeling van zeewater door minerale oliën.

Uitdrukkelijk werd gevraagd :

1. de samenstelling ervan vast te stellen met de bedoeling de gebeurlijke aanwezigheid te preciseren van toxische of door de wet verboden componenten;
2. de invloed ervan te bestuderen op de fauna en de microflora van de zee;
3. het emulgerend vermogen en de absorberende kracht ervan te bepalen t. o. v. zware oliës.

Het waren dus drie wel omschreven problemen met betrekking tot hetzelfde onderwerp.

Het lag niet in de bevoegdheid van het I. S. O. deze drie problemen in globo aan te snijden. Onze opdracht beperkte zich dan ook tot het bepalen van het emulgerend vermogen van vloeistoffen en de absorberende kracht van poeders t. o. v. ruwe petroleum of zware oliës in aanwezigheid van een massa zeewater.

We vestigden reeds de aandacht op het feit dat door toevoegen van stoffen die de grensvlakspanning tussen olie en water verlagen, er kans bestaat dat er zich een stabiele emulsie zal gaan vormen.

Daar nu andere factoren dan de tensio-actieve kracht de emulgering kunnen beïnvloeden, meenden we het onderzoek niet te mogen beperken tot het meten van deze waarde (in geval van vloeistoffen) en het absorberend vermogen van poeders. Het diende te worden uitgebreid tot het uit-

voeren van een reeks fysische bepalingen die elementen konden bijdragen tot de waardebepaling van bedoelde produkten, hun gedragingen helpen rechtvaardigen en tevens toelaten de aanwezigheid op te sporen van toxische of gevaarlijke solventen.

Gaandeweg, omdat we het nuttig geacht hebben aan het onderzoek een wetenschappelijke achtergrond te bezorgen, kon klaarblijkelijk uit het geheel der gegevens een en ander worden afgeleid, dat beslist een weerslag had op de andere door de Civiele Bescherming gestelde problemen en o. m. in verband met de invloed van deze stoffen op fauna en flora.

I. OMSCHRIJVING VAN HET ONDERZOEK.

1. Naar gelang dat fabrikanten of verdelers die produkten doorstuurdën ging het :
 - enerzijds om vloeistoffen met emulgerende en/of dispergerende eigenschappen die, gebruikt in bepaalde omstandigheden, koolwaterstoffen zouden omsluiten, en/of neerslaan. Op fysico-chemisch gebied kunnen ze dan ook ondergebracht worden in de klasse der tensio-aktieve stoffen;
 - anderzijds om absorberende poeders.
2. Reagentia. - Om het onderzoek uit te voeren in de meest gunstige omstandigheden en zo dicht mogelijk de werkelijkheid te benaderen, moesten we kunnen beschikken over zeewater en koolwaterstoffen.
 - a - Zeewater kon zonder al te grote moeilijkheden op het laboratorium nagebootst worden door een oplossing te bereiden van 27 g NaCl + 3 g MgCl₂ per liter leidingswater. De pH van deze oplossing schommelde rond de 7,25 (x).
Onze zoutoplossing bevat dus geen organische konstituenten en is inert met dien verstande dat, geen spoor micro-organismen die kunnen bijdragen tot de afbraak van minerale olie er in aanwezig zou zijn.
 - b - Het probleem der koolwaterstoffen was meer ingewikkeld. Inderdaad is de reeks petroleum en -derivaten, verantwoordelijk voor een ge-

(x) Noteren we terloops de gemiddelde minerale samenstelling van een liter zeewater : NaCl 27,3, MgCl₂ 3,4 g; MgSO₄ 2 g, CaSO₄ 1,3 g, KCl 0,6 g CaCO₃ 0,1 g, naast tal van spoorsgewijs aanwezige konstituenten. Het milieu is alkalisch (pH 7,5 à 8,4).

6.

beurlijke bezoedeling, zeer uiteenlopend wat betreft herkomst en samenstelling. Verder - we deden het reeds opmerken - heeft het uitstorten van ruwe petroleum en het verspreiden in dunne laag op een uitgestrekt oppervlak, daarbij nog blootgesteld aan licht en lucht, een betrekkelijk snelle verdamping van vluchtige bestanddelen voor gevolg en een oxydatie of polymerisatie van onverzadigde konstituenten.

3. Wat de uitvoering betreft achten wij het nuttig met het oog op de interpretatie van de bekomen resultaten de aandacht te vragen voor de volgende punten :

a. Op gebied van tensio-actieve stoffen. We werkten in het Laboratorium op betrekkelijk geringe hoeveelheden. Hieruit moet reeds afgeleid worden dat er moeilijk een vergelijking kan gemaakt worden tussen onze uitvoering en hetgeen in de werkelijkheid gebeurt. Wij moesten ons vergenoegen met een beperkt aantal keren de mengsels olie + tensioactief + zoutwater in gestandaardiseerde omstandigheden te schudden in glazen cylinders. (Dit werd, om de fouten zoveel mogelijk uit te schakelen, altijd door dezelfde persoon gedaan). De proeven leidden dan tot conclusies die misschien niet noodzakelijkerwijze precies met de werkelijkheid gaan overeenstemmen. Inderdaad :

- Omwille van de permanente klotsende beweging van olie en tensio-actieven op de golven, kan de emulsie in volle zee sneller tot stand komen met geringere hoeveelheden tensio-actief, er is hierbij nog veel kans dat ze minder snel uiteenvallen.
- Elke in water oplosbare tensio-actieve stof, die de grensvlakspanning tussen olie en water vermindert, zal de emulsievorming type olie in water in de hand werken. Omgekeerd zal elke in olie in dezelfde omstandigheden oplosbare stof, de emulsievorming water in olie in de hand werken.

De oplosbaarheid van de tensio-actieve stof in water is van belang omdat een te grote oplosbaarheid de emulsievorming kan tegenwerken. Ze moet ook intiem met de olie integreren.

Het blijkt dus nuttig de op kleine schaal ondernomen proeven in het laboratorium verder te bevestigen door proeven op grotere schaal in de praktijk.

Het is onder dit voorbehoud dat de gegevens dienen geïnter-

preteerd te worden.

- b. De absorberende stoffen moeten hydrofoob zijn, d. w. z. geen water absorberen, bovendrijven en een groot actief oppervlak vertonen.

Eens verzadigd met olie zullen ze blijven bovenzwellen of neerslaan. Ze zullen echter geen continue massa vormen, want elk deeltje dat olie absorbeerde zal zich ook met een dunne laag olie omringen.

We konden deze laatste hoeveelheid moeilijk berekenen en daar we vooral bezig waren met het probleem het geabsorbeerde volume olie te meten, waren we er toe gehouden de olie te scheiden of door afzuigen of door centrifugeren.

En dit is weer een voorbehoud : hydrofobe absorbenten zullen in werkelijkheid misschien gunstiger uitvallen dan op het eerste gezicht uit resultaten kan afgeleid worden.

II. RESULTATEN VAN HET ONDERZOEK OVER TENSIO-AKTIEVE STOFFEN.

Het was onontbeerlijk vooraleer we konden overgaan tot het meten van het emulgerende vermogen, enkele eigenschappen te kennen van bedoelde produkten en o. m. :

1. De oplosbaarheid in water, om de redenen die we komen uit te leggen.
2. De zuurheidsgraad, omdat hij invloed kan uitoefenen op de stabiliteit van de emulsie. Daar nu deze emulsie gevormd wordt in aanwezigheid van een grote massa water, past het de bepalingen uit te voeren op het produkt zelf en tevens op het produkt, opgelost of gesuspendeerd in zoutwater.

Dit heeft nu geleerd dat de waarden van de ons toegezonden produkten een pH vertoonden die schommelde tussen 1,5 en 11,7. Beide werden door de producenten als "emulgerend" betiteld. Slechts 2 hadden een waarde gelijk aan 7.

Deze pH waarden schommelden min of meer met de verdunning zonder echter dat een verband kon gevonden worden met hun oplosbaarheid in water.

8.

3. Het blijkt ook dat de dichtheid zeer uiteenlopend was, van 0,7951 tot 1,4113. Op de 22, waren er 7 die een dichtheid hadden hoger dan 1. Het is dan ook niet uitgesloten dat dergelijke produkten, waarvan er 3 onoplosbaar zijn in water, met olie een emulsie zullen vormen die samenbalt en gaat neerzetten. Drie onder hen werden door de producenten als "neerslaand detergent" betiteld. Dit werd bevestigd door onze proeven voor het produkt met de hoogste dichtheid behandeld zo met lichte fuel als met een "crude".

4. De waarde van de oppervlaktespanning van het tensio-actieve produkt hoort zo dicht mogelijk te liggen bij deze van de minerale olie. Eens in oplossing gebracht in de olie mag in geen geval de oppervlaktespanning veranderen.

5. Distillatieproeven werden uitgevoerd met de bedoeling de vluchtigheid van de produkten te meten, de verhouding solventen op te sporen en ze gebeurlijk te identificeren.

Zo bleken op 't eerste gezicht, en alléén naar de geur, al de produkten white-spirit te bevatten. In werkelijkheid, na bepalen van de brekingsindex en vooral na gaschromatografisch onderzoek der distillaten, kon de aanwezigheid van dit oplosmiddel met zekerheid bevestigd worden in minstens 5 produkten en nog met een betrekkelijke zekerheid in 3 andere.

Maar hier kwam dan ook te voorschijn dat 7 onder hen begonnen te koken op minder dan 100°, waarvan 2 onder de 60° en 2 rond de 60°, hetgeen een permanent gevaar daarstelt.

Deze oplosmiddelen zijn doorgaans niet giftig. Het is echter niet uitgesloten dat hun gebruik in gesloten ruimte noodlottige gevolgen kan hebben voor hen die ze manipuleren.

6. Dat bepaalde produkten een permanent gevaar daarstellen bij het stockeren en het uitstorten, werd bevestigd door het bepalen van de ontvlammings- en vlampunten. Men neemt inderdaad aan dat een vlam of een vonk bij 60°C stoffen kan doen ontvlammen.

7. Zo komen we dan tot het hoofddoel van het onderzoek : de bepaling van het emulgerend vermogen.

Minerale olie wordt toevallig uitgestort op de zee en spreidt zich uit in een zeer dunne laag. Tensio-actieve stoffen worden gebruikt om ze te emulgeren waarbij de continuïteit van de olielaag gebroken wordt en de

emulsie gebeurlijk op de zeebodem bezinkt. Het is dan onontbeerlijk te kennen :

- hun oplosbaarheid in olie;
- hun oplosbaarheid in het milieu olie-water in beweging, hetgeen we in het laboratorium nagebootst hebben door een cylinder met bedoelde produkten een bepaald aantal keren op te schudden;
- de stabiliteit van de emulsie in functie van tijd en toegevoegde hoeveelheid aktieve stof.

Vooraleer over te gaan tot enige kommentaar willen we even de aandacht vestigen op de volgende punten :

- er bleken geen gestandaardiseerde analysemethoden te bestaan. We waren dus genoodzaakt zelf werkwijzen op punt te stellen of ons te inspireren aan de hand van schaars door specialisten en fabrikanten toevertrouwde gegevens;
- vergeleken met de werkelijkheid mogen onze proeven eerder als statisch bestempeld worden, waarmede dan ook bij het interpreteren der resultaten dient rekening te worden gehouden;
- uit onze proeven kan ook afgeleid worden dat de door de handel geleverde produkten niet altijd erg homogeen moeten zijn. Zo konden we vaststellen dat bij bepaalde onder hen, een tweede monster niet strikt dezelfde karakteristieken vertoonde als het eerste.

We stelden eerst vast dat, op 2 monsters na, al de doorgestuurde tensio-aktieven oplosbaar waren in lichte fuel, hetgeen leidt tot de konklusie dat er veel kans bestaat dat ze de emulsievorming water in olie kunnen in de hand werken. Maar vermits ze zich bevinden in aanwezigheid van een grote overmaat water zullen die produkten, die tevens oplosbaar zijn in water, bij voorkeur de vorming van de emulsie olie in water bevorderen.

Op de 22 onderzochte produkten waren er 14 die met lichte fuel een emulsie vormden die bleef bovendrijven en stabiel bleef in functie van de tijd. In de helft van de gevallen begon ze zich te vormen bij een verhouding tensio-aktief/olie van 0,5/1, in de andere helft bij een verhouding van 1/1.

Werden die proeven hernomen met "crude" uit Lybië, dan konden we maar emulsievorming noteren in 3 gevallen en wel in de verhouding

10.

0,4/1.

Twee monsters gaven aanleiding tot vorming van een emulsie die de tendens vertoonde samen te ballen en uit te vlokken. In één geval ontstond ze reeds bij een verhouding 3/10; steeg ze tot 1/2, dan vormden er zich dikke vlokken. In een ander geval bleek de verhouding 7,5/10 de beste resultaten te geven.

Hieruit kunnen we ook afleiden dat de gedragingen der diverse stoffen zeer verschillend is naar gelang van de te emulgeren minerale olie. De ideale oplossing zou er dan in bestaan te kunnen beschikken over een polyvalent produkt, afdoend tegen al de mogelijke soorten oliën.

Daar dit het geval niet is, moeten we ons beperken tot het opsommen van een reeks specificaties, waaraan de produkten zouden moeten beantwoorden, waarbij rekening gehouden wordt én met de arbeidsomstandigheden én met de effectieve technische eigenschappen:

1. niet toxisch zijn en weinig vluchtig;
2. het technisch materiaal niet aantasten;
3. het ontvlammingspunt moet boven de 60° liggen;
4. oplosbaar zijn in petroleum en -derivaten;
5. de oppervlaktespanning moet deze van de olie benaderen;
6. moet bevochtigende eigenschappen bezitten;
7. emulgerend vermogen bezitten.

Wat gebeurt er nu met de gevormde emulsie ?

Een betrekkelijk kleine hoeveelheid olie bevindt zich in aanwezigheid van een grote massa water. De tensio-aktieven zullen de vorming van een emulsie olie-in-water in de hand werken, bevoordeligd door de permanente beweging der golven. We menen dan dat er nu, juist omwille van de beweging, weinig kans bestaat dat er zich een continue laag gaat vormen, maar dat het eerder gaat om micellen met hydrofiele groepen naar buiten georiënteerd en oleofiele groepen naar binnen. Deze micellen verspreiden zich over de zee soms op zeer grote afstand.

Blijven de deeltjes aan het oppervlak zweven in de nabijheid van de kust of van een golvenbreker dan kunnen ze zich wel verzamelen maar het blijkt niet dat ze een op room gelijkende pseudo-continue massa zullen vormen.

Of nu deze rondzwevende micellen, opgenomen door de vissen, een schadelijke werking kunnen uitoefenen op hun metabolisme vraagt nog verdere studie. Zo ook kan men zich de vraag stellen in welke mate de micellen al dan niet mettertijd zullen aangetast worden door bepaalde in het zeewater levende micro-organismen die ze omzetten tot voor het plankton nuttige bestanddelen.

III. ONDERZOEK BETREFFENDE ABSORBERENDE POEDERS.

Het absorptievermogen van een poeder zal verschillen naar mate :

1. het zich ja of niet bevindt in fijn verdeelde toestand en een alveolaire structuur bezit;
2. gebruikt wordt in aanwezigheid van water of olie of van beide vloeistoffen samen;
3. de "olie" weze lichte fuel, lampolie of "crude" al dan niet uitgedampt.

Wat de fysische eigenschappen betreft :

1. is poeder tegelijk hydrofiel en oleofiel, dan kan het soms, in contact met water, van zijn afdoendheid verliezen : olie kan uitgestoten worden en weer de oppervlakte van het water bereiken;
2. poeders die oleofiel en hydrofoob zijn zullen samen met olie gaan bezinken en dit te meer wanneer de dichtheid van de olie groter is dan 1.

Doorgaans bestonden onze proeven erin een afgewogen hoeveelheid poeder op te schudden met een gekend volume olie in aanwezigheid van zoutwater. Om zo dicht mogelijk de werkelijkheid te benaderen, hebben we ook een proef genomen die er in bestond fijn poeder uit te strooien over een olievlek op water. Daar in voorkomend geval schudden onmogelijk was, werd het geheel een aantal keren omgeroerd met een glazen staaf. Praktisch gezien kan het verspreiden van poeders bij stormachtig weder stuiten op technische moeilijkheden. Naar onze mening is dit geen voldoende beletsel dat zou doen besluiten tot een definitief afzien van hun gebruik.

Het blijkt ons dat absorberende poeders dienen te beantwoorden aan de volgende karakteristieken :

- 1) oleofiel zijn t. o. v. minerale oliën en volledig hydrofoob;

12.

- 2) zich in fijn verdeelde toestand bevinden;
- 3) niet schadelijk zijn;
- 4) een tamelijk grote dichtheid bezitten inz. voor poeders die bestemd zijn om de olie neer te slaan.

Van de 13 poeders die ons bezorgd werden, was de pH relatief uiteenlopend. Na 24 u contact tussen 10 g poeder en 250 ml zoutwater noteerden we in 11 gevallen een pH tussen 7,9 en 9,2. In één geval slechts vonden we 6,35, in een ander, 11,50.

IV. RANGSCHIKKING DER ONDERZOCHE PRODUKTEN.

Om aan de ons toevertrouwde opdracht de onontbeerlijke praktische wending te geven, bleek het nuttig aan de onderzochte produkten waardecijfers te geven, afgeleid uit elke afzonderlijke bepaling. De som van deze gegevens kan leiden tot een globale betrekkelijke waardebe-paling voor het produkt, tenzij uitsluitingscijfers leiden tot de konklusie dat de stof volledig ongeschikt is of ten minste dat ze een zodanige reeks nadelen vertoont, dat het gebruik ervan niet aan te raden is.

Het was niet altijd en in alle gevallen mogelijk een betrouwbare standaard te vinden voor de vergelijking.

Tot staving en bij wijze van voorbeeld willen we even uitweiden over het toekennen van waardecijfers in verband met de zuurheidsgraad van een produkt en het emulgerend vermogen.

1. In het eerste geval gaat men uit van de gegronde veronderstelling dat de neutraliteit van het te testen produkt misschien wel de meest gunstige voorwaarde is voor het gebruik. De waarde ervan kan dan uitgedrukt worden uitgaande van de pH, die zal vergeleken worden met pH 7. Aan deze stoffen die het dichtst deze waarde benaderen zal de kwotering 1 toegekend worden.

Om wille nu van het gebruik der bestrijdingsmiddelen in waterig milieu, bleek het ontoereikend de pH te bepalen van de vloeistof als dusdanig; ook de zuurheidsgraad in waterig milieu diende te worden gemeten.

De voor elk van de verdunning bekomen waardecijfers, vergeleken met $\text{pH } 7 = 1$, werden samengesteld en een uiteindelijke globale waarde wordt verkregen die rekening houdt met de gedragingen van het te onder-

zoeken produkt naarmate de gebruiksomstandigheden.

2. Betreffende tensio-actieve waarde zal het cijfer 1 toegekend worden aan dat produkt dat in de geringste hoeveelheid gebruikt met minerale olie, een permanente en stabiele emulsie zal vormen.

Verder dient naar onze mening zelf met de beste produkten voorzichtig te worden omgesprongen zo ze vluchtige en/of ontvlambare oplosmiddelen bevatten die gedurende het stockeren een permanent brandgevaar daarstellen of gedurende het gebruik schadelijk zouden uitvallen voor diegenen, die ze behandelen.

3. Eindelijk houden de kwoteringen geen rekening met de kostprijs van het produkt. Zo is het dan niet uitgesloten dat enkele onder hen, zelfs indien ze in betrekkelijk grote hoeveelheden moeten gebruikt worden, toch nog goedkoper uitvallen dan andere waarvan geringe hoeveelheden zouden volstaan maar waarvan omwille van de te hoge kostprijs de toepassing op financieel gebied aan te raden is.

Terloops weze vermeld dat bij de bestrijding van de bezoedeling door de olie die ontsnapte uit de Torrey Canyon de uitgaven in Groot-Brittanje geraamd werden tussen 2 en 10 sh per (yard)², gemiddeld ca 50 BF/m².

4. Normen vastgesteld door de diensten van de Burgerlijke Bescherming bij het Ministerie van Binnenlandse Zaken houden voor dat vloeibare tensio-actieve stoffen een ontvlammingspunt en een vlampunt van minstens 150°C, moeten bezitten, daarbij mogen ze geen 10 % gechlloreerde solventen bevatten met kookpunt beneden de 155. Wat poeders betreft mogen deze in geen geval van hun afdoendheid verliezen tijdens het stockeren en nl. geen vocht opnemen en samenkokken.

Uit onze proeven konden we afleiden :

- op de 13 onderzochte poeders waren er slechts 4 hydrofobe, alle zijn echter oleofiel;
- voor de tensio-actieven stelden we vast :
 - i. ontvlammingspunt : 9 op de 22 zijn niet geschikt omwille van te lage temperatuur;
 - ii. vlampunt : van de 9 voormelde zijn er tevens 6 die niet geschikt zijn;
 - iii. distillatiepunt : slechts 4 beantwoorden strikt aan de vereisten; van 4 andere distilleerden 2 % beneden de 150°. Breed geschat zijn er dan

14.

14 op 22 die niet geschikt zijn.

Per slot van rekening beantwoorden maar 6 produkten op de 22 - waarvan twee komen van dezelfde fabriek - aan voornoemde normen.

Om te besluiten :

- de emulsie-metode blijkt de meest afdoende te zijn voor pas uitgestorte "crude";
- de bezinkings- of uitvlokkingsmethode, het verdere schoonvegen van "crude", die aanleiding gaf tot emulsie water-olie, mag aanbevolen worden;
- maar olie, reeds omgezet tot emulsie olie/water willen doen bezinken, is hopeloos.

INWERKING VAN BESTRIJDINGSMIDDELEN OP DE FAUNA.

Tensio-aktieven werken een uitgesproken spreiding van de olie in de hand, samen met een verdunnen van de oliefilm. Van fysisch oogpunt bekeken is deze werking eerder gunstig moesten de gebruikte produkten niet toxisch zijn voor het leven in de zee.

1. Er valt eerst te noteren dat tensio-aktieve vloeistoffen bestaan uit : een organisch oplosmiddel, een emulgeermiddel, een stabiliserende stof. Door-gaans is geen van de drie konstituenten volledig oplosbaar in zeewater, maar elk is toxisch. In het geval van BP 1002, dat erg bestudeerd geweest is in Groot-Brittanje, blijkt het dat het emulgeermiddel 10 maal minder toxisch is dan het oplosmiddel.

2. Men neemt aan dat de meeste organische solventen na twee dagen totaal verdampt zijn. Niettemin blijkt een onderzoek om toxische oplosmiddelen door minder gevaarlijke produkten te vervangen gewenst.

Wat het emulgeermiddel zelf betreft, zijn het vooral de aroma-tische verbindingen die een nadelige invloed uitoefenen. In zeewater is hun oplosbaarheid van de orde van 30 tot 800 ppm zodat ze gevaarlijke zones kunnen vormen. Maar wind en tij kunnen deze vlekken ook verspreiden tot op relatief grote afstanden : 1 à 2 km van de plaats waar ze werden uitgestort. Er werd aangetoond dat de toxiciteit van bepaalde detergenten blijft bestaan nadat het organisch oplosmiddel verdampte. Na een verlengde periode van schijnbaar normale gedraging werden nog larven gedood.

Het bestaande gevaar ligt eerder aan het oppervlak en niet zozeer in de diepte zelf.

Dit werd andermaal bewezen door het feit dat in diepe plassen langs de rotsachtige kust waar water, olie en tensio-aktieven niet aan schommelingen onderhevig waren, het leven normaal verliep in het water. Wormen die in het zand konden boren werden levend teruggevonden. In rotsen niet eens behandeld met tensio-aktieven, maar regelmatig gespoeld met zeewater waarvan de bovenste lagen deze stoffen bevatten en dat dan in de spleten kon doordringen, werden napslakken (limpets) en topshells gedood maar mossels overleefden.

Als het waar is dat na uitstorten van tensio-aktieven, oplosmiddelen snel verdampen en het onafgebroken, onaangetast en dus betrekkelijk bestendig emulgeermiddel overblijft, dan zal niettemin de toxiciteit heel wat blijven voortduren in de zeewaters en zal het zeeleven gedurende geruime tijd hieronder lijden.

3. Door het feit dat tensio-aktieven de oppervlaktespanning van het zeewater verlagen, beïnvloeden ze het ademhalingsproces en gebeurlijk het verteringsstelsel van de dieren.

Er werd aangetoond dat enkele honderden ppm tensio-aktieven een gevaarlijke invloed hebben op gevoelige typen weekdieren (slakken e. d.) en schaaldiertjes (kreeftjes en krabben), zo ook voor menige lagere vorm van zeedieren die deel uitmaken van het plankton en waarvan het cytoplasma zou aangetast worden. Dit moest aangestipt worden omdat aan deze diertjes een rechtmatig belang wordt gehecht als primair voedsel voor de vissen. Een uur in een milieu dat 10 ppm bevat heeft dodelijke gevolgen voor de meeste diertjes uit het plankton.

Wat de vissen zelf betreft zijn de tensio-aktieven wel toxisch in gesloten ruimte maar minder in volle zee.

Met de viseieren is het anders gesteld. Deze vlotten bij het oppervlak zodat ze rechtstreeks blootgesteld zijn aan de schadelijke invloed én van de olie én van het détergent. Men heeft vastgesteld dat daar, waar grote hoeveelheden tensio-aktieven werden uitgegoten of zich verzamelden, al de pilchardeieren gedood werden. Oesterlarven werden gedood bij een concentratie van 3 ppm. Andere larven waren echter bestand tegen 100 ppm, terwijl jonge visjes niet overleefden. Acute effecten konden genoteerd worden

met minder dan 1 ppm.

In geen geval mogen tensio-actieven gebruikt worden in wijde riviermondingen of daar, waar schaaldieren worden gewonnen. Indien de olie zich aldaar in geringe mate verspreidt zal ze de dieren in geen geval doden, wel is er gevaar voor het ontstaan van slechte smaken. Het blijkt redelijker de olie te absorberen en verder af te scheppen.

Er werd beweerd dat de toxiciteit van ruwe petroleum uit de Torrey Canyon te verwaarlozen was vergeleken met deze van de 128 diverse soorten tensio-actieven, die bij gelegenheid van deze ramp in de zee werden uitgestort. Hun globaal gewicht werd geschat op 10.000 ton bestemd om ca 14.000 ton brute olie onschadelijk te maken.

Oleofiele poeders zullen olie absorberen.

Dit is o. m. het geval met actieve kool : de fijne deeltjes dringen in de oliedruppels en door roeren groeien ze samen om losse maar viskeuze vlokken te vormen die hovendrijven. Vervangt men actieve kool door poeders op basis van krijt b. v. , zwaarder dan water, dan zullen de vlokken gaan bezinken.

Poeders blijken minder toxisch te zijn dan tensio-actieven, daarom zou het misschien wel de moeite lonen even proeven te nemen met dergelijke produkten, en inz. met deze met groot innerlijk oppervlak.

Van Franse zijde werd een techniek op punt gesteld die erin bestaat de olievlekken te besprenkelen met + 1 % Na stearaat. 3.000 ton werden toegepast om 30.000 ton olie op de zee te doen bezinken.

Nadelen van deze techniek :

1. de bezonken olie kan de bodem bezoedelen;
2. de olie kan na een zekere tijd weer vrijkomen. Alles hangt er van af hoe snel de bezonken oliedeeltjes zullen aangetast worden door de micro-fauna.

In volle zee, ver van de kust, kan gewerkt worden met een zwaarder materiaal dat hydrofoob werd gemaakt door voorafgaande behandeling bv. met silikonolie.

NABESCHOUWINGEN

Het gevaar minerale olie te zien uitstorten in de zee stijgt met de dag.

Draconische maatregelen dienen getroffen te worden tegen het moedwillig uitgieten. Het is niet altijd mogelijk doelmatig in te grijpen tegenover de gevolgen van de onverhoedse schipbreuk van een tanker.

We hebben getoond hoe een olievlek, uitgespreid over het oppervlak van de zee, aan fysische, chemische en biochemische veranderingen onderhevig is.

De schade, berokkend aan de zee fauna, beperkt zich niet tot de vogels die toevallig komen neerstrijken op de viskeuze massa maar strekt zich uit tot de essentie zelf van het leven in de zee : eieren, larven en plankton.

Om diverse redenen werd in eerste instantie een beroep gedaan op detergenten omwille van hun tensio-actieve eigenschappen t. o. v. koolwaterstoffen. De gebruiker weet dat de konstituenten van de handelsprodukten in meer of mindere mate en in meer dan een opzicht toxisch zijn en aan hun gebruik gevaren verbonden zijn. Wat meer is, de gevormde micellen zullen bovendrijven, individueel of in trossen, misschien ver van de kust door de stroming verwijderd worden, maar intussen kan de vis deze kleine deeltjes slikken.

Tensio-aktieven dienen beschouwd te worden als een hulpmiddel om kust of havens schoon te maken; met hun gebruik in volle zee moet heel omzichtig worden te werk gegaan.

Wat er ook van weze, en vermits men toch maar van de twee kwaden voorlopig het minst moet kiezen, is het onontbeerlijk zonder verwijl over te gaan tot het vaststellen van een reeks criteria waaraan bestrijdingsprodukten dienen te beantwoorden. We menen dat de uiteenlopende resultaten verkregen met handelsprodukten dit genoegzaam hebben doen uitschijnen en dat ons onderzoek kan beschouwd worden als een bijdrage tot dit probleem.

Maar het blijkt ook geraadzaam dringend een onderzoek in te stellen naar bestrijdingsmiddelen die het zeeleven zoniet ongedeed laten dan toch ten minste zo weinig mogelijk schaden of zelfs storen.

BIBLIOGRAFIE

- FOURET E. - BLANCHIER M. Blondel - Rougery, Paris.
Considérations techniques générale sur les dérivés des pétroles.
- ASTM. Standards on petroleumproducts and lubricants.
ASTM Committee D2 on petroleum products and lubricants.
Am. Soc. For Testing Materials, Philadelphia.
- INSTITUT FRANCAIS DU PETROLE
Compte rendu de mission au laboratoire de biologie marine de
Roscoff. 16-25 mai 1967.
- GILLEROT R. - CADRON E.
Considérations sur les effets de la pollution de la mer et des
plages.
Publication PETROFINA.
- FINA Nederland
Een metode voor het evalueren van reinigingsmiddelen op
petroleum basis.
- J. E. SMITH.
Torrey Canyon Pollution and Marine Life.
Cambridge. The University Press, 1968
- G. NEIRINCKX.
Onderzoek over de tensio-aktieve en absorberende waarde van
handelsprodukten t. o. v. bruto petroleum en -derivaten.
Publicatie van het Ministerie van Binnenlandse Zaken, Dienst
der Civiele Bescherming (ter perse).

