المحاضرة الثانية / مصير الملوثات النفطية في البيئة المائية

مقرر ت ٣١٥ التلوث النفطي لطلبة المرحلة الثالثة / قسم علوم البحار التطبيقية

الدكتور علي مهدي ناصر

استاذ مساعد / تلوث بيئي بحري - قسم علوم البحار الطبيعية

كلية علوم البحار – جامعة البصرة

ان النفط الذي يصل الى البيئة المائية من مصادره المختلفة تتحكم به مجموعة من العوامل الفيزياوية والكيمياوية والحيوية . اذ تبدأ هذه العمليات مباشرة بعد وصول النفط الى الطبقة العليا من الماء والذي يسمى **ببقعة النفط Oli Slick** والتي تتحرك على سطح الماء كون النفط اخف وزنا فأنه يطفو على سطح الماء مكونا طبقة رقيقة عازلة بين الماء والهواء الجوي تنتشر بمساحة كبيرة من سطح الماء مما تؤدي الى منع التبادل الغازي بين الهواء والماء وتعيق عملية التركيب الضوئي ، وتتداخل العوامل الكيمياوية المحددة لتركيب المشتقات النفطية مع العوامل الفيزياوية فضلا عن عمليات الاكسدة الكيمياوية ، ومع مرور الوقت فان البقعة تتغير من حيث الشكل والموقع بسبب حركة الرياح الافقية اذ توفر الطاقة الحركية الموجودة في الرياح القوة اللازمة لتحريك بقعة النفط مهيئة الفرصة **لعوامل التجوية Weathering** على هذه البقعة .

وهذا بدوره يؤدي الى موت الكثير من الكائنات المائية وحدوث خلل في السلسلة الغذائية ،

التغيرات الفيزياوية Physical Changes

1 . الانتشار Dissemination

عند القاء النفط الخام او مشتقاته على سطح البحر فانه يطفو لقلة كثافته ثم يبدأ بالانتشار ، اذ تساعد حركة الرياح والامواج والتيارات البحرية على انتشار النفط على سطح الماء .

أن كل **100** م^{3} من النفط الخام تشغل بالانتشار طبقة رقيقة تصل **0.055** سم بعد حوالي **17** دقيقة والى **0.012** سم بعد مرور **3** ساعات وتصل الى **0.003** سم بعد حوالي **28** ساعة من وقت القائها في البحر .

وقد أظهرت التجارب المختبرية أن النفط الثقيل أو النفط المكرر عندما يوضع فوق سطح الماء يميل الى الانتشار مكونا طبقة رقيقة جدا قد يصل سمكها الى **0.1** ملم بعد ساعة واحدة ويقل هذا السمك مع مرور الوقت .

تعتمد سرعة انتشار البقعة النفطية على عدة عوامل منها :

1. اندفاع النفط عند الانسكاب وسمك البقعة المتكونة
2. نوع النفط وتركيبه الكيميائي (كثافته – لزوجته – وجود مركبات لها قوة توتر سطحي عالية به – درجات غليان مركباته – احتوائه على مركبات شمعية وغيرها)
3. حالة البحر (الرياح – الامواج – درجة الحرارة – العمق – التيارات البحرية – وغيرها)
4. حالة الجو وخاصة درجة الحرارة والرطوبة
5. مساحة سطح البحر الخالية من التلوث وغير المغطاة بالنفط

2. التبخر Evaporation

تحدث عملية التبخر للمركبات الهيدروكاربونية النفطية الخفيفة والمتطايرة خلال الايام الاولى وتعتمد على درجة الحرارة وسرعة الرياح وسمك طبقة النفط ونوعيته وكثافته ، ولكن تصاعد الابخرة المختلفة من بقع النفط وبفعل حركة الهواء تدفع هذه الابخرة بعيدا عن الموقع الملوث بالنفط الى الشواطئ والمناطق الساحلية .

يفقد النفط بعملية التبخر (20 - 50) % من مكوناته وتشمل تطاير مركبات النفط ذات درجات الغليان الواطئة الى المتوسطة ووصولها الى الغلاف الجوي ، اذ تتطاير مركبات النفط ذات درجات الغليان الواطئة بسرعة اكبر من تلك التي تتميز بأوزانها الجزيئية العالية .

العوامل التي يعتمد عليها معدل تبخير النفط المنتشر على سطح البحر

١. تركيب النفط المنتشر حيث يزداد معدل التبخر مع تناقص عدد ذرات الكاربون .

- أن جميع الهيدروكاربونات المحتوية على أقل من C15 (نقطة الغليان ٢٥٠ م°) تتبخر من سطح البحر خلال ١٠ أيام .
- المركبات ضمن المدى C15 – C25 (نقطة الغليان ٢٥٠ – ٤٠٠ م° فأنها قليلة التطاير وتضل داخل البقعة النفطية .
- المركبات أكبر من C25 (نقطة الغليان أكبر من ٤٠٠ م°) فان معدل تطايرها قليل جدا ولاتفقد بسهولة .

٢. يزداد معدل التبخر كلما انخفضت درجة غليان المركب النفطي المنتشر.

٣. ضغط البخار للمركبات الهيدروكاربونية التي يتكون منها النفط المنتشر .

٤. سرعة الرياح فكلما أزدادت كلما نشطت عملية التبخر .

درجات الحرارة في ماء البحر والهواء الجوي ، حيث يزداد معدل التبخير مع ارتفاع درجات الحرارة .

٦. سرعة الامواج تسعد ايضا في زيادة معدلات تبخر النفط.

- يؤدي تبخر بعض المركبات الهيدروكاربونية النفطية المنتشرة على سطح مياه البحر الى تقليل :
- ـ كمية النفط المنتشر
- ـ قابلية النفط للاشتعال
- ـ سميته للكائنات الحية

- كما يؤدي التبخر الى زيادة كل من :
- ـ اللزوجة
- ـ الكثافة للنفط المتبقي بعد عملية التبخر

3. الذوبان Dissolution

الذوبان هي امتزاج النفط بالماء أو الاختلاط به وتشتته خلاله أو التعلق به على شكل قطيرات عالقة تؤثر علية عوامل عديدة منها درجة الحرارة والعكورة . اذ تمتلك المركبات الاروماتية ذات الاوزان الجزيئية الاقل مثل **Benzene** و **Toluene** و **Xylen** ذائبية أكبر من المركبات ذات الاوزان الجزيئة العالية مثل **Naphthalene** و **Phenanthrene** و **Caraycin** ، وهذ يعني وجود علاقة عكسية بين الذائبية والوزن الجزيئي

4. الاستحلاب Emulsification

يحدث نتيجة امتزاج النفط بالماء لتكوين محلول غروي متجانس ممكن ان يبقى هذا المستحلب مدة طويلة قد تزيد على مائة يوم .وهذه الظاهرة تنقسم الى حالتين – خلط النفط بالماء وتحدث مباشرة بعد تسرب النفط الى البحر – خلط الماء بالنفط وتحدث بعد وقت لاحق بعد تسرب النفط الى البحر .

تكون المركبات غير القابلة للذوبان بالماء مستحلبا على شكل قطيرات صغيرة .

العوامل التي يتوقف عليها سرعة تكوين المستحلبات النفطية في مياه البحر

- طريقة انسكاب النفط أو تدفقه الى البيئة البحرية
- نوع وتركيب النفط المنسكب
- حالة البحر ، حيث تنشط عملية تكوين المستحلبات النفطية كلما زادت سرعة الامواج.

5 . تكوين الكرات القطرانية Formation of Tar Balls

نتيجة للعوامل السابقة وخاصة التبخر والذوبان والاستحلاب ، تزداد كثافة النفط خاصة الثقيل ويتحول الى كتل يسهل اختفائها تحت سطح الماء او غرقها الى قاع البحر تسمى الكرات القطرانية .

التخلص منها لايتم الا بعد وصولها الى الشاطئ وازالتها فعليا بجمعها ، وفي بعض الاحيان يمكن جمع تلك الكرات القطرانية بواسطة شباك خاصة .

ان كرات القار تحدث اضرارا بيئية بالغة منها :

- الرائحة الكريهة لها
- تلوث الشواطى والاماكن الترفيهية
- يمكن ان تستهلك بواسطة الكائنات البحرية مسببه لها ولمن يتغذى عليها اضرار بالغة .

6. التشتت Dispersion

ان حركة مياه البحر نتيجة الامواج العنيفه والتيارات السطحية تؤثر في بقعة النفط ، وقد تفتتها الى حبيبات مختلفة الأحجام تبقى الصغيرة منها معلقة في مياه البحر بينما تتجمع الكبيرة منها مرة أخرى لتكون رقعه جديده بجوار البقعه الأصلية وقد تنتشر في شكل طبقة رقيقه على سطح البحر. وفي الغالب يبدأ التشتت مباشرة عقب دخول النفط الى البحر ولكنه يكون فعالا بعد ساعات قليلة من انتشار النفط. ويعتمد معدل التشتت النفطي في البحر على حالة البحر وطبيعة النفط المنسكب.

7. الترسيب Sedimentation

تزداد كثافة النفط بعد التجويه وهذا بالتالي يؤدي الى زيادة كثافة المتبقي منه عن كثافة الماء فيغوص فيه. كما انه من المحتمل التصاق او امتصاص بعض من المركبات الهيدروكاربونيه على حبيبات الرسوبيات العالقه من طين ورمال مما يؤدي الى ترسبها. كما أن بعض من الكائنات البحرية قد تستهلك بعض من كرات القار الطافيه او تلتهم كائنات بحريه أخرى اصغر ملوثة ببقايا نفطية، وعند موت هذه الكائنات وترسبها فأنها تنقل ما تحمله من بقايا نفطية الى قاع البحر.

8.الامتصاصAbsorption

هو تحويل مكونات النفط الذائبة الى مادة دقيقة ، تمتص كميات كبيرة من الهيدروكاربونات الذائبة والمواد العضوية الموجودة في الطين بنسبة ٣ – ٥ % وبذلك تساعد في ازالة النفط الذائب في المياه السطحية . كما ان وجود التيارات البحرية الهائجة تزيد فرصة المركبات النفطية سواء الذائبة او العالقة للامتصاص او الاختلاط مع الحبيبات الدقيقة (رمال ، رواسب ، طين ، قطع الاصداف وغيرها) في المياه الضحلة والتي تهبط بها الى القاع .

التغيرات الكيميائية Chemical Changes

يحدث تأكسد المواد النفطية في البيئة البحرية كرد فعل كيميائي معقد نتيجة تواجد النفط في البيئة ، هذه الاكسدة تؤدي الى تحلل النفط الى مركبات هيدروكاربونية ثانوية بعضها قد يذوب في الماء متمثلة **بالأكسدة الضوئية Photo-Oxidation** والتي تعمل على تكسير مركبات النفط الى مركبات أبسط بواسطة أشعة الشمس وبوجود الاوكسجين تنتج عنها أحماض كاربوكسيلية وكحولات وكيتونات وفينولات ومركبات بيروكسلية وحوامض أروماتية ممكن ان تزال مرة اخرى أو تكسيرها حيويا .

يتوقف معدل الاكسدة الضوئية للمركبات النفطية على عدة عوامل منها :

- شدة ضوء الشمس - حالة البحر - درجة الحرارة
- التركيب الكيميائي للنفط حيث ان المركبات الهيدروكاربونية العطرية تتاكسد اسرع من المركبات البرافينية المستقيمة
- وجود بعض المركبات مثل عنصر الفناديوم بالنفط ينشط عملية التاكسد بينما وجود عنصر الكبريت يثبطها .

التغيرات البايولوجية Biological Changes

التكسير المايكروبي **Microbical degradation** .. والذي يتم بفعل الاحياء المجهرية ، اذ يوجد اكثر من ١٠٠ نوعا من الاحياء المجهرية تقوم بالتكسير الحيوي للنفط الخام ، اذ تستفاد من الكاربون كمصدر للطاقة لغرض النمو والتكاثر كالبكتريا والفطريات والطحالب الخضر المزرقة .

ومن أهم أنواع هذه البكتريا ***Pseudomnus sp.*** ,
Arthobacter sp. , Micrococcus sp. .

تقوم هذه الكائنات الدقيقة بتحويل المركبات الهيدروكاربونية الى مواد كحولية وأحماض عضوية بسيطة وثاني اوكسيد الكاربون وماء . وهذه النواتج معظمها يتطاير والبعض يذوب في ماء البحر وبالتالي يؤدي الى تخفيفها والحد من انتشارها في عمود الماء .

تؤكد الدراسات بأن الاحياء الدقيقة المكسرة للنفط يزداد عددها في المناطق المعرضة للتلوث بأستمرار مقارنة بالمناطق غير الملوثة

العوامل البيئية التي تزيد أو تثبط من قابلية تكسيرها لهذه المركبات ومنها :

١. نوع البكتريا السائدة وأعدادها .. البعض منها يستطيع تكسير مدى واسع من هذه المركبات والبعض الاخر تتحد قابليته بتكسير عدد من المركبات وأن نوع الانزيم الذي تفرزه البكتريا تأثير في قابلية تكسيرها .

٢.توفر المغذيات .. تحتاج البكتريا الى العديد من المغذيات لنموها والحفاظ على استمرارها فالكاربون ضروري جدا لنموها ويمكنها الحصول عليه من أي مصدر كاربوني متوفر في الوسط الذي تعيش به ، ففي حالة البكتريا المكسرة للنفط تستطيع ان تتخذ المركبات النفطية مصدرها الوحيد للكاربون والطاقة ومن المغذيات الاخرى بالاضافة الى الكاربون النايتروجين ، الفسفور ، البوتاسيوم ، الكالسيوم ، المغنسيوم والحديد .

٣.توفر الاوكسجين .. تعتبر جزيئة الاوكسجين هي الاساس في بدء مرحلة التكسير الاولى والتي تتم بواسطة الانزيمات المسؤولة عن عملية الاكسدة . ان البكتريا تحتاج كمية من الاوكسجين تتراوح بين ٣ – ٤ ملغم / لتر لتقوم بالاكسدة الكلية .

٤. الحرارة .. اظهرت الدراسات ان المدى الحراري الذي تتم فيه عملية التكسير البايولوجي للنفط يتراوح ما بين ٢ – ٧٠ درجة مئوية .
ان زيادة درجة الحرارة تؤدي الى زيادة سرعة التكسير ، اذ اثبت الدراسات ان معدل التكسير يزداد بمقدار ١٠ – ٢٠ مرة في درجة حرارة (٢٥) درجة مئوية عن ما هو عليه في حرارة (٥) درجة مئوية ، وان أكثر البكتريا يزداد نشاطها بحرارة (٣٠) درجة مئوية .

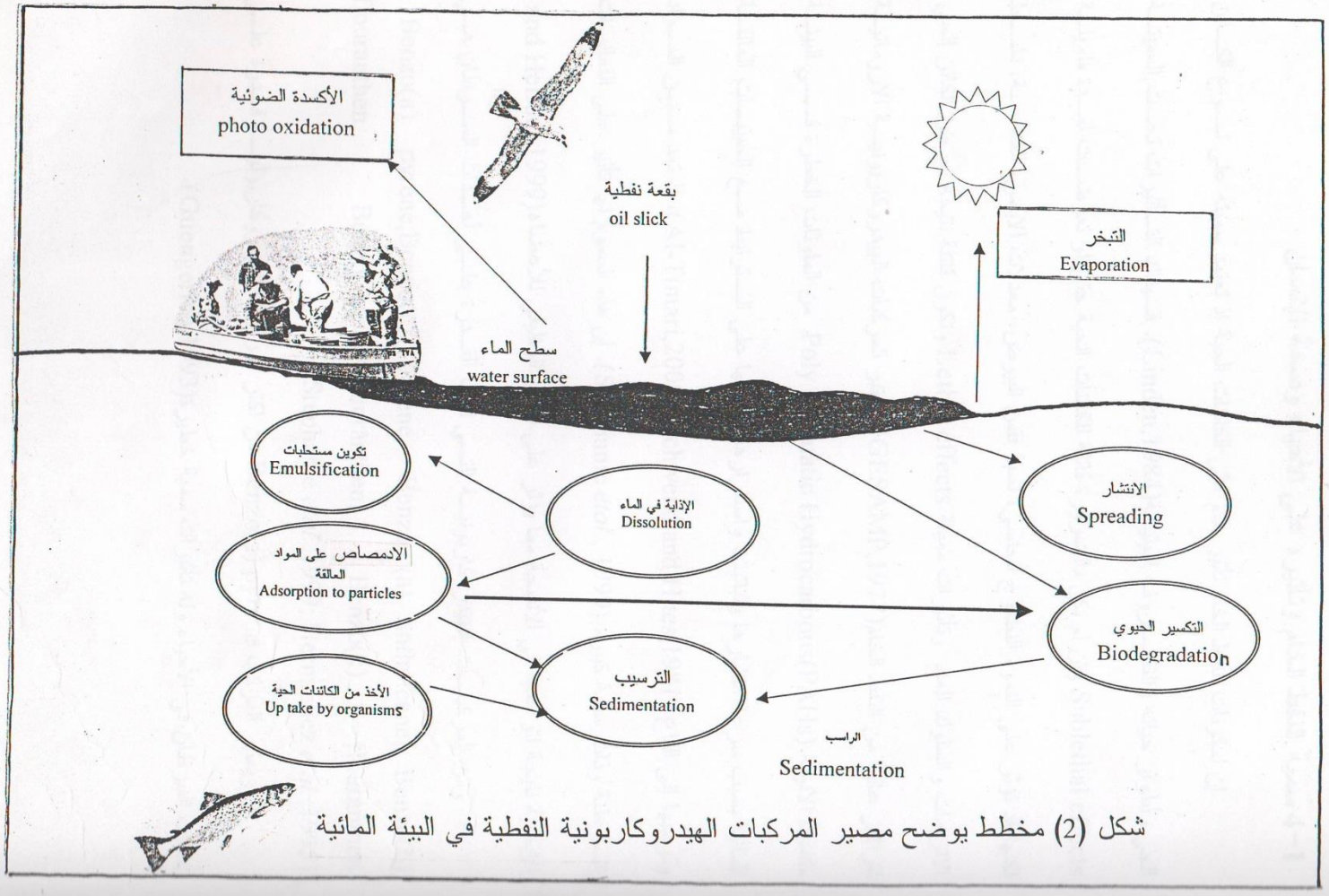
٥. الملوحة .. تستطيع البكتريا البحرية تحمل تراكيز مختلفة من الملوحة وتأقلم نفسها للمعيشة تحت هذه الظروف وهذا دليل على الانتشار الواسع للبكتريا في البحار والمحيطات المختلفة .

ميكانيكية تكسير الهيدروكاربونات النفطية

تتبع الأحياء المجهرية العديد من الاساليب الايضية في عملية تكسيرها للهيدروكاربونات النفطية . وبما انها تستخدم هذه المركبات كمصدر للطاقة فان المحصلة النهائية للعملية هو تكوين الماء وثاني اوكسيد الكاربون .

تتم عملية التكسير بواسطة نظام انزيمي خاص بالاحياء المجهرية المكسرة للهيدروكاربونات النفطية ومن هذه الانزيمات **Oxygenase** و **Dehydrogenase** .

العملية تبدأ بأكسدة الالكانات الاعتيادية الى كحولات والكحولات الى الالدهايدات والالدهايدات الى الاحماض الدهنية .. وهكذا تستمر الاكسدة بتحويل السلسلة الكاربونية الى مركبات وسطية تنتهي بتكوين الماء وتحرير ثاني اوكسيد الكاربون .على ان تكون الظروف الهوائية سائدة في الوسط .



شكل (2) مخطط يوضح مصير المركبات الهيدروكاربونية النفطية في البيئة المائية