الترقيم الدولي ٨٦٩٠ - ١٩٩١ ISSN 1991- 8690

# دراسة حقلية لتأثير النفط المتسرب في بعض العوامل البيئية وتقديرها في المياه

فارس جاسم محمد الامارة علي مهدي ناصر

قسم الكيمياء البيئية البحرية - مركز علوم البحار- جامعة البصرة - البصرة - العراق

## الخلاصة

أجريت دراسة بافتعال تسرب نفطي في احواض ترابية ذات ابعاد 2 × 1 × 1 م $^{3}$ يحتوي كل منها بحدود 1200 لتر من مياه نهر كرمة علي, اضيف للاحواض نفط خام البصرة بواقع 1.2 لتر للأول و 2.4 لتر للثاني و3.6 لتر للثالث وترك الرابع بدون نفط كمعامل سيطرة. بعد تعرض الاحواض للظروف الجوية من سطوع الشمس والرياح تم متابعة التغيرات في طبقات النفط وقياس بعض المتغيرات البيئية في المياه تحت طبقة النفط وهي درجة الحرارة والتوصيل الكهربائي والأوكسجين المذاب فضلا" عن قياس تركيز الهيدروكاربونات النفطية بعد فترات زمنية بواقع 7 و 12 و 17 و 22 و 60 يوم من التعرض الجوي. عانت طبقات النفط في الأحواض من نقصان في السمك مع مرور زمن التعرض للظروف الجوية وحدثت إذابة للمركبات الهيدروكاربونية في الأحواض التي تحتوي على النفط مقارنة بحوض السيطرة ويزداد تركيز الهيدروكاربونات النفطية في مياه الاحواض طرديا" مع كمية النفط في كل حوض اذ بعد اسبوع من التعرض اصبح تركيز الهيدروكاربونات لنفطية بمقدار 833.96 و 1564.33 و 2031.48 مايكروغرام/ لتر في الاحواض 2 و 3 و 4 على التوالي مقارنة بـ 53.04 مايكروغرام/ لتر في حوض السيطرة رقم 1 . وحدث نقصان في تركيز الهيدروكاربونات النفطية في الاحواض 2 و 3 و 4 بتقدم المراحل الزمنية حيث بلغت 355.22 و 623.65 و 1549.21 مايكروغرام / لتر في الاحواض 2 و 3 و 4 على التوالي بعد 60 يوما" من التعرض. فسرت هذه النتائج على اساس التحلل الاحيائي و الاكسدة الضوئية بسبب ارتفاع درجات الحرارة ونقصان الاوكسجين الذائب المصاحبتان لعملية التعرض الجوي حيث تزداد درجة حرارة الماء طرديا" مع زمن التعرض وسمك طبقة النفط و كذلك حدث نقصان في الأوكسجين الذائب بمرور الزمن وزيادة سمك طبقة النفط فضلا" عن الزيادة في الملوحة طرديا" مع فترة التعرض 1.57 و 2.41 و 2.34 و 2.49 و 2.61 **‰** خلال فترات التعرض 1 ساعة و 7 و 12 و 17 و 22 يوم على التوالي في الحوض رقم 4 وبزيادة سمك طبقة النفط تزداد الملوحة لتصبح 2.12 و 2.22 و **‰**2.61 في الأحواض 2 و 3 و 4 على التوالي بعد 22 يوم من التعرض للظروف الجوية .

## المقدمة

يعتبر النفط الخام ومشتقاته من بين الملوثات الاصطناعية الخطرة في المياه الطبيعية. وعندما ينسكب النفط في البيئة المائية تحدث تغيرات انية في مواصفاته الكيميائية والفيزيائية نتيجة لعدة عمليات تجوية متزامنة( Blumer *et al*., 1973 ; Lee *et al*., 1978) . ومن العمليات الاولية التي تحدث للنفط المتسرب في البيئة المائية, التبخر والذوبان في عمود الماء واختراق ترب قعر الممر المائي والاكسدة الكيميائية والاكسدة الضوئية والتحلل الاحيائي (NAS,1985).

النفط مزيج معقد من المركبات الهيدروكاربونية من بينها مركبات صغيرة التركيب وسريعة التطاير ويتم التركيز في هذا النوع من الدراسات على مركبات الالكانات الاعتيادية والاروماتية الاحادية البسيطة وتلك متعددة الانوية وبعض التربينات. وبفقدان بعض الهيدروكاربونات بسبب التجوية يتغير مكونات النفط, وتكمن الخطورة العظمى للبيئة المائية في المركبات الهيدروكاربونية ذات الذائبية العالية والمقاومة للاكسدة والتي يمكن ان تصل تراكيزها بحدود 0.1 – 0.5 مللي غرام/لتر (Mikhilova,1987).

خلال العقود الاربعة الاخيرة من القرن العشرين وبسبب التسربات النفطية الطبيعية وغير الطبيعية التي حدثت في البيئة المائية تنبه علماء البيئة الى ظواهر التسرب النفطي في البيئات المائية وتمت متابعة مصير النفوط المنسكبة ومعظم هذه الدراسات تم تنفيذها في المختبرات ( Gordon *et al*., 1976 (Hanson, 1975; Berthou *et al*., 1985 وكذلك حقلياً (Mackay *et al*., 1981 Blumer *et al*., 1973; DouAbul and Al-Saadi, 1990) . كانت الغايات الرئيسية من تنفيذ هذه الدراسات والمتضمنة التحلل الاحيائي( Kennicutt, 1988) والتحلل الكيميائي (Payne &Phillips, 1985; Berthou, *et al*., 1985) للهيدروكاربونات النفطية في الطبقة السطحية للنفط المتسرب تكمن في تقدير وتقييم المكونات الكيميائية بينما قام ستيفر وجماعته, 1989 ( Stiver *et al*., 1989) بتمثيل رياضي لمعدل التبخر لانواع معينة من الهيدروكاربونات في النفط الخام.

## الهدف من هذه الدراسة

دراسة مصير النفط المتسرب في المياه العذبة وتأثيره عليها، وفي هذه الدراسة تم افتعال تسرب نفطي لنفط خام البصرة في مياه عذبة داخل أحواض ترابية مصطنعة ملئت بمياه عذبة من نهر الكرمة وتمت متابعة التغيرات الحاصلة في طبقة النفط من خلال متابعة التغيرات في المواصفات الكيميائية والفيزيائية في طبقة المياه التي تحتها.

## المواد وطرائق العمل

**تصميم التجربة**

تم تصميم اربعة احواض ترابية بحجم 2 X 1 X 1 متر مكعب ملئت بمياه من نهر الكرمة بواقع 1200 لتر للحوض الواحد. اضيف للاحواض 2 و 3 و 4 ثلاثة حجوم مختلفة من نفط خام البصرة بواقع 1.2 و 2.4 و 3.6 لتر على التوالي. اما الحوض 1 فقد استخدم كمعاملة سيطرة وعرضت الاحواض الاربعة للظروف الجوية الطبيعية ( الشكل 1 ).

**4 3 2 1**

**شكل 1 : أحواض التجربة في موقع مركز علوم البحار:( 1 حوض السيطرة و 2 حوض النفط حجم 1.2 لتر و 3 حوض النفط حجم 2.4 لتر و 4 حوض النفط حجم 3.6 لتر .**

**القياسات البيئية**

اجريت مجموعة من القياسات لمياه الاحواض الاربعة تحت طبقة النفط وذلك بعد مرور فترات زمنية مختلفة (1 ساعة و 7 و 12 و 17 و 22 يوم ) من لحظة اضافة النفط لكل حوض . فقد قيست درجة الحرارة بواسطة محرار زئبقي والملوحة باستعمال جهاز التوصيل الكهربائي نوع (LF912) ويتم التحويل بالاعتماد على المعادلة التالية:

الملوحة ‰ = التوصيل الكهربائي بوحدة مللي موز X 0.64

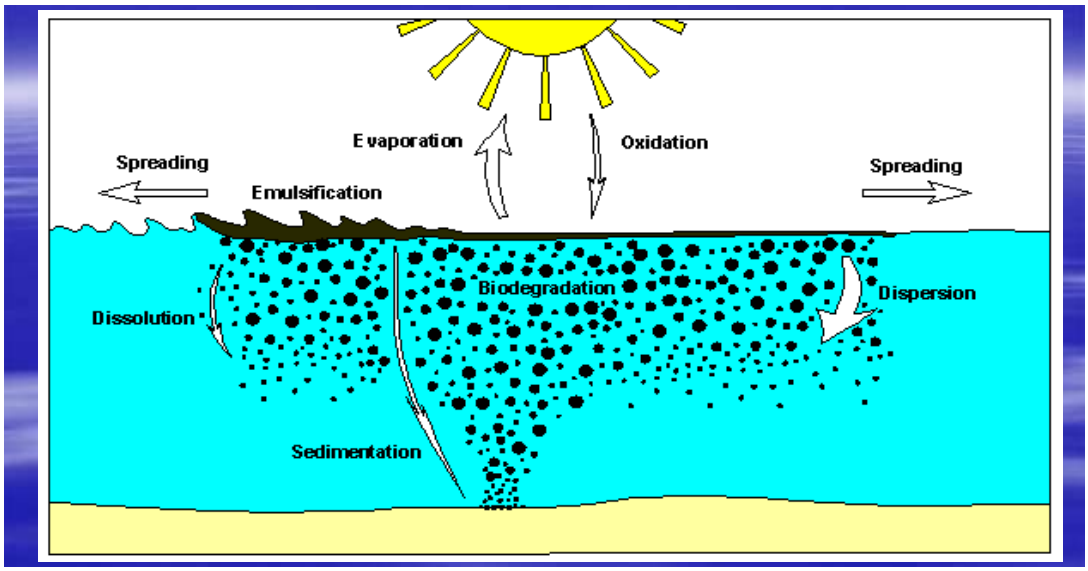
وتم قياس تركيز الاوكسجين المذاب حسب طريقة ونكلر(Lind, 1979).

**استخلاص الهيدروكاربونات النفطية في الماء**

تم تقدير تراكيز الهيدروكاربونات النفطية الذائبة في عينات المياه تحت السطحية لكل حوض من الاحواض الثلاثة فضلاً عن حوض السيطرة منذ فترة اضافة النفط وحسب الاوقات المثبتة ( 7 و 12 و 17 و 22 و 60 يوم ) فضلاً عن قياسها قبل بدء التجربة. تم الاستخلاص حسب الطريقة المستخدمة من قبل برنامج الامم المتحدة لحماية البيئة في دليلها UNEP (1989) لاستخلاص الهيدروكربونات النفطية في المياه. وبعد ذلك قيست تراكيز الهيدروكاربونات النفطية بجهاز التفلور Spectrofluorometer نوع Shimadzu RF 540.

## النتائج والمناقشة

عند حصول تسرب نفطي في البيئة المائية يحدث لطبقة النفط المتسرب تجوية بيئية بفعل ضوء وحرارة الشمس والظروف الجوية من رياح وحركة أمواج إذ تعاني طبقة النفط من تغيرات فيزيائية وكيميائية تتلخص بالشكل 2 .



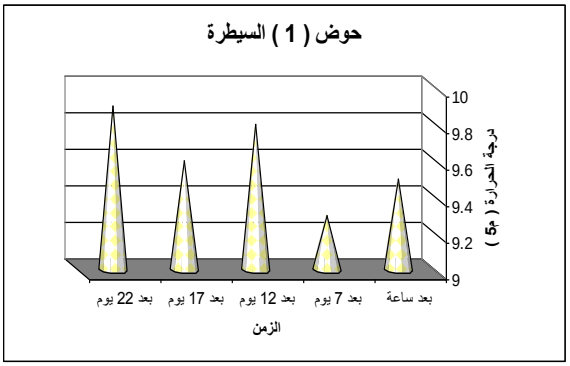

شكل 2 : العمليات التي تحدث لطبقة النفط المتسرب في البيئة المائية نتيجة لظاهرة التجوية.

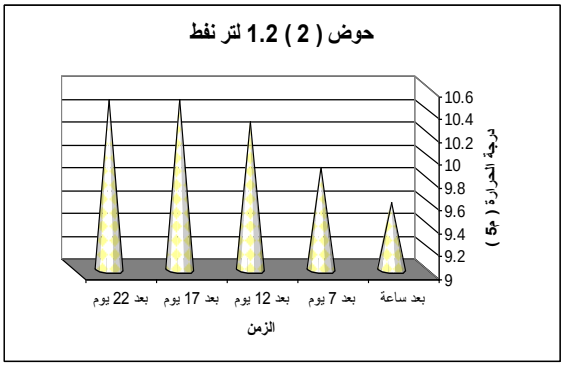
تم قياس المتغيرات الفيزيائية وهي درجة الحرارة والتوصيل الكهربائي (والذي حسبت منه الملوحة) والاوكسجين الذائب حقلياً ( جدول 1 والأشكال 3 ، 4 ، 5 ) . تجرى دراسات تجوية النفط لاستقراء التأثيرات والتغيرات الحاصلة في طبقة النفط واحتمالية تأثيرها في البيئة ، وتحصل التجوية للنفط منذ اللحظة الأولى للتسرب وتؤدي عمليات التجوية إلى حصول تغيرات في المواصفات الفيزيائية والكيميائية للنفط المتسرب فضلاً عن حصول تغيرات فيزيائية وكيميائية في عمود الماء تحت الطبقة المتسربة (U.S. Fish & Wildlife Service, 2007). .

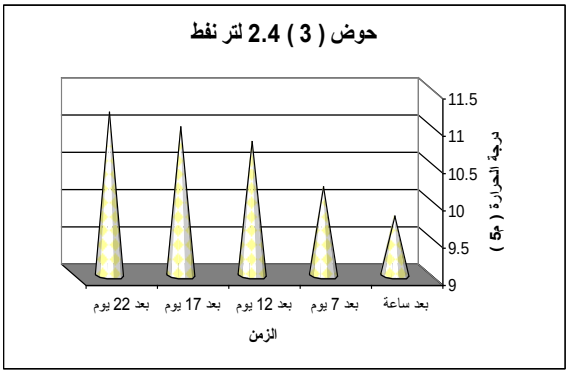
النفط عبارة عن مزيج من مواد كيمياوية مختلفة بعضاً منها تتصف بالتطاير أسرع من غيرها والتي تتبخر بشكل أسرع عندما ينسكب النفط في البيئة والبعض الآخر يتصف بسهولة التكسير بالأحياء المجهرية وبإمكان أشعة الشمس أن تكسر مكونات النفط بعملية تعرف بالتكسير الضوئي ويكون حاصل جمع العمليات الفيزيائية والإحيائية والكيميائية بما يسمى بظاهرة التجوية (2007 , WeatheringNOAA's National Ocean Service) . إن سرعة وأهمية أي من عمليات التجوية تعتمد على عدة عوامل من بينها كمية ونوع النفط المتسرب . تتغير الملوحة في عمود الماء تحت طبقة النفط المنسكب بمقدار طفيف منذ الأسبوع الأول للتسرب وتصل إلى أعلى قيمة بعد 22 يوم من التسرب وبمقدار أعلى في حوض النفط الأكثر رقم 4 حيث وصلت إلى 2.61 جزء بالألف مقارنة بـ 1.55 جزء بالألف خلال الساعة الأولى للتسرب. إن ملوحة عمود الماء تتغير تبعاً للتغيرات في نوعية المواد المتكونة بفعل الأكسدة الضوئية للمركبات النفطية في طبقة النفط المتسرب ( Berthou, 1985 ) . من قياسات تركيز الأوكسجين الذائب في أحواض الدراسة يتضح إن هناك زيادة في استهلاك الأوكسجين مع الزمن وهذه الزيادة تتناسب طردياً مع سمك طبقة النفط ( Warner *et al*., 1985) ومن الجدول رقم 1 يتضح إن هناك نقصان في تركيز الأوكسجين الذائب في الأحواض الثلاثة 2-4 مع مرور الزمن ويتناسب النقصان طردياً مع سمك طبقة النفط في كل حوض تجربة.

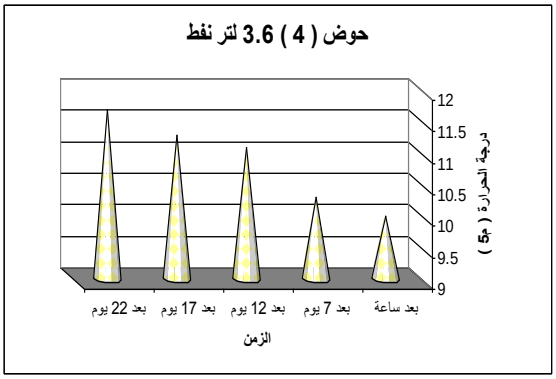
جدول 1 : قياسات درجة الحرارة و الملوحة والأوكسجين الذائب في عمود الماء تحت طبقة النفط.

| رقم الحوض | زمن القراءات | درجة الحرارة ( م °) | الملوحة ( جزء بالألف) | الأوكسجين الذائب (ملغم/لتر) |
|---|---|---|---|---|
| 1 السيطرة | بعد ساعة | 9.5 | 1.50 | 8.8 |
| | بعد 7 يوم | 9.3 | 1.51 | 8.9 |
| | بعد 12 يوم | 9.8 | 1.63 | 8.9 |
| | بعد 17 يوم | 9.6 | 1.64 | 8.7 |
| | بعد 22 يوم | 9.9 | 1.70 | 8.9 |
| 2 1.2 لتر نفط | بعد ساعة | 9.6 | 1.55 | 8.5 |
| | بعد 7 يوم | 9.9 | 1.74 | 7.1 |
| | بعد 12 يوم | 10.3 | 1.98 | 6.7 |
| | بعد 17 يوم | 10.5 | 2.0 | 6.0 |
| | بعد 22 يوم | 10.5 | 2.12 | 5.0 |
| 3 2.4 لتر نفط | بعد ساعة | 9.8 | 1.5 | 8.5 |
| | بعد 7 يوم | 10.2 | 2.06 | 6.8 |
| | بعد 12 يوم | 10.8 | 2.04 | 6.0 |
| | بعد 17 يوم | 11.0 | 2.10 | 5.1 |
| | بعد 22 يوم | 11.2 | 2.22 | 4.8 |
| 4 3.6 لتر نفط | بعد ساعة | 10.0 | 1.57 | 8.0 |
| | بعد 7 يوم | 10.3 | 2.41 | 5.9 |
| | بعد 12 يوم | 11.1 | 2.34 | 5.1 |
| | بعد 17 يوم | 11.3 | 2.49 | 4.6 |
| | بعد 22 يوم | 11.7 | 2.61 | 4.0 |

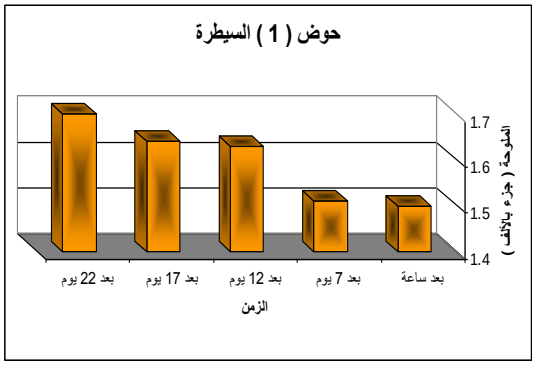


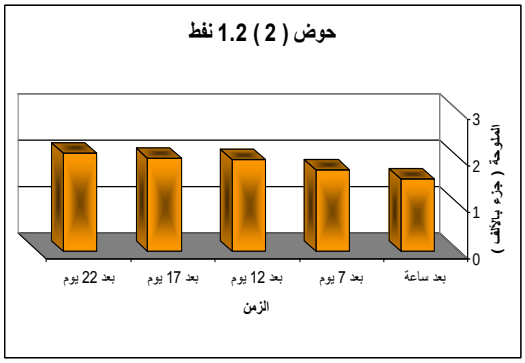



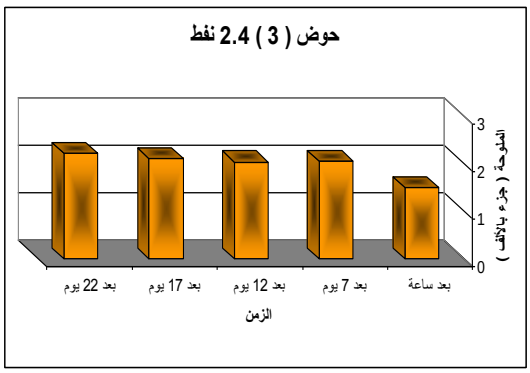



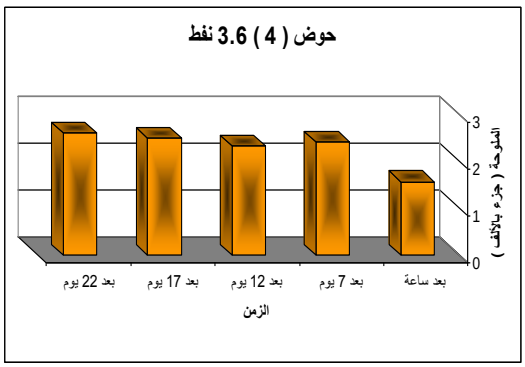




شكل 3 : معدلات درجات الحرارة ( مº ) في عمود الماء تحت طبقة النفط خلال فترة الدراسة .

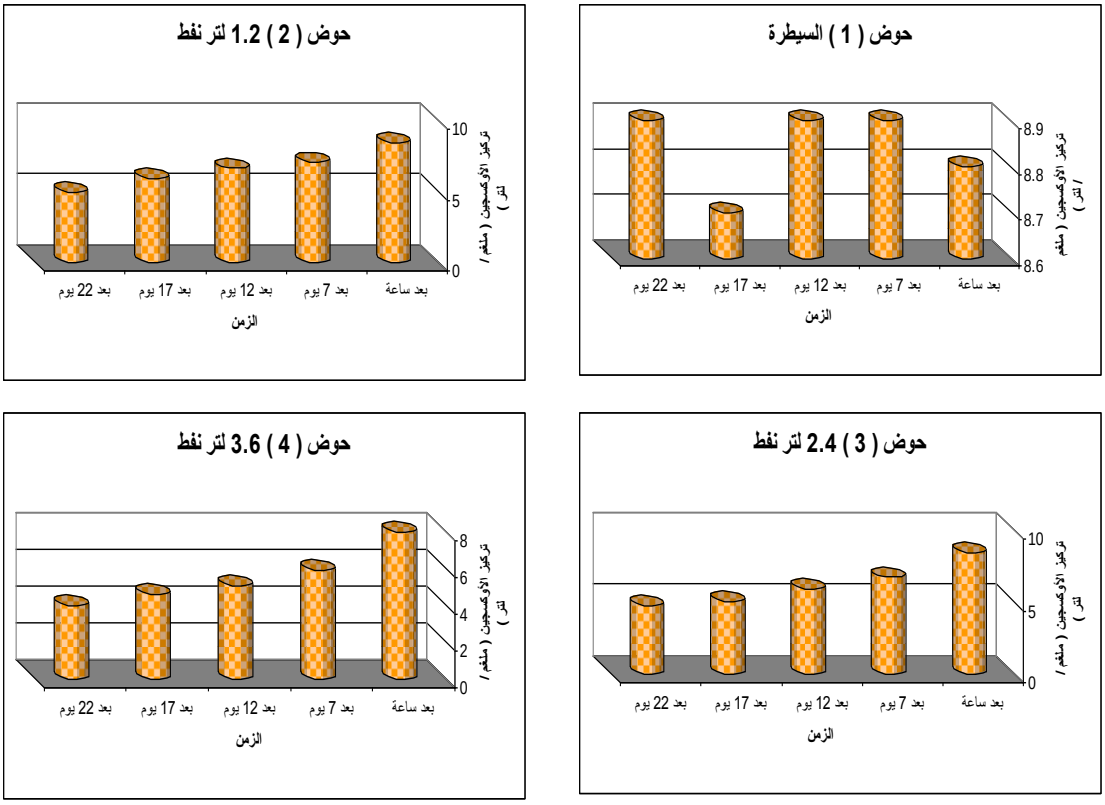



شكل 4 : معدلات الملوحة ( جزء بالألف ) في عمود الماء تحت طبقة النفط خلال فترة الدراسة .



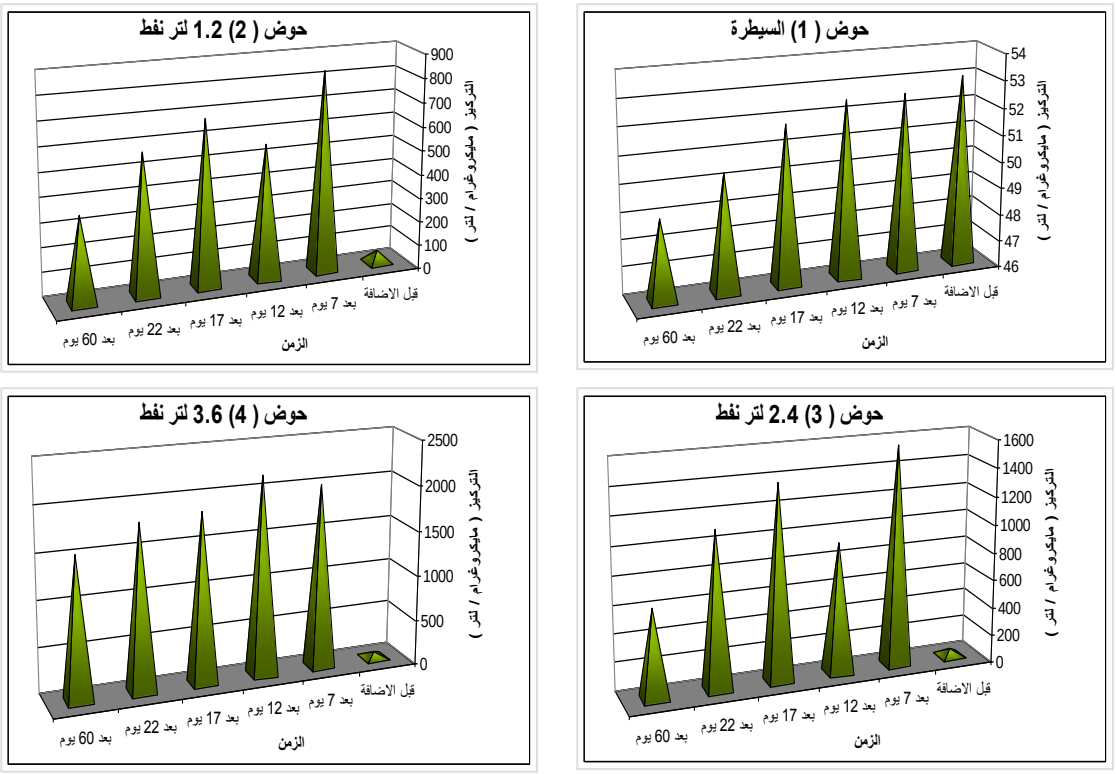

شكل 5: معدلات الأوكسجين الذائب ( ملغم / لتر ) في عمود الماء تحت طبقة النفط خلال فترة الدراسة.

تم تقدير الهيدروكاربونات النفطية لعينات المياه في الطبقة السطحية لعمود الماء تحت طبقة النفط المتسرب, وادرجت النتائج في الجدول 2 والشكل 6 ، وفي الظروف الاعتيادية وخلال الـ24 ساعة الأولى من التسرب تتطاير المركبات الخفيفة ذات درجة الغليان تحت 200 درجة مئوية , ويزداد التطاير مع مرور الزمن كلما انتشرت بقعة النفط وأصبح سمكها اقل، كما يتحد النفط المتسرب كيميائياً مع الأوكسجين والتي تساهم بها أشعة الشمس بمقدار عالي ولكنها عملية بطيئة تستغرق وقتاً طويلاً لكي يتحول النفط المتسرب إلى نواتج ذات ذوبانية عالية تنتقل من طبقة النفط إلى عمود الماء المحيط بها ومن بين المكونات ذات الذوبانية العالية في عمود الماء المركبات الهيدروكاربونية الاروماتية الخفيفة مثل البنزين والتلوين (ITOPF,2007) والتي يزداد تركيزها بمرور الزمن واعتماداً على سمك طبقة النفط كما يلاحظ في الجدول رقم 2 والتي تم قياسها بتقنية التفلور. بعد حدوث الانسكاب على سطح الماء ينتشر النفط بشكل متقطع في الحوضين 2 و 3 ويكون سمك طبقة النفط متباينة ضمن سطح الماء بينما يكون سمك طبقة النفط في الحوض رقم 4 مغطية سطح الحوض بشكل متساوي. وبعد مرور 22 يوم على بدء التجربة تتجمع طبقة النفط المتسرب عند ضفاف الأحواض (Gordon *et al.*, 1976).

اعتمدت تقنية التفلور الطيفية في تقدير المركبات الهيدرو كاربونية الذائبة في عمود الماء تحت طبقة النفط المتسرب وان قسماً من هذه المركبات يتكون بفعل الأكسدة الضوئية لطبقة النفط المتسرب ( Berthou, 1985) , كما ان بعضاً من المركبات الهيدروكاربونية ضمن طبقة النفط المتسرب تذوب تلقائياً في عمود الماء ومن بين هذه المركبات تلك بالاوزان الجزيئية الواطئة وبعضاً من المركبات ذات الاوزان الجزيئية العالية مثل الاندينات (Indanes) و النفثالينات (Naphthalenes) و الاسينفثينات (Acenaphthenes) والفينانثرينات (Phenanthrenes) , (McAullffe, 1969; Lysyi and Ressell, 1974) .

## الاستنتاج

يتميز فصل الصيف في مناطق الخليج العربي بنهار طويل ودرجة سطوع شمسي عالية. ويعاني الخليج العربي من حوادث مختلفة لتسرب نفطي دائمي والذي يؤثر بشكل مباشر أو غير مباشر في صحة النظام البيئي للمنطقة ولكن لتميز المنطقة بدرجة سطوع شمسي شديدة وطويلة فإنها تسهم بشكل مباشر في التخلص من الكثير من الهيدروكاربونات النفطية الذائبة في مياه الخليج العربي وحتى تلك التي تعاني من تجوية شديدة وتنجرف نحو الشواطئ لتتجمع هناك وتهدد النظام البيئي بالتلوث. لذا بت من المؤكد إن أشعة الشمس تلعب دوراً كبيراً في معالجة النفط المنسكب .




شكل 6 : معدلات تراكيز الهيدروكاربونات النفطية ( مايكروغرام / لتر ) في عمود الماء تحت طبقة النفط خلال فترة الدراسة.

جدول 2 : قيم تراكيز الهيدروكاربونات النفطية في عمود الماء تحت طبقة النفط ( مايكروغرام/ لتر).

| رقم الحوض | زمن القراءات | التركيز | SD |
|---|---|---|---|
| 1 السيطرة | قبل الإضافة | 53.04 | 2.40 |
| | بعد 7 يوم | 52.56 | 2.31 |
| | بعد 12 يوم | 52.56 | 2.40 |
| | بعد 17 يوم | 51.89 | 2.22 |
| | بعد 22 يوم | 50.37 | 2.30 |
| | بعد 60 يوم | 48.98 | 2.21 |
| 2 1.2 لتر نفط | قبل الإضافة | 53.04 | 2.40 |
| | بعد 7 يوم | 833.96 | 1. 99 |
| | بعد 12 يوم | 556.21 | 3.25 |
| | بعد 17 يوم | 685.66 | 4.40 |
| | بعد 22 يوم | 577.98 | 2.91 |
| | بعد 60 يوم | 355.22 | 3.01 |
| 3 2.4 لتر نفط | قبل الإضافة | 54.30 | 2.60 |
| | بعد 7 يوم | 1564.33 | 8.12 |
| | بعد 12 يوم | 929.91 | 7.91 |
| | بعد 17 يوم | 1382.67 | 6.92 |
| | بعد 22 يوم | 1112.23 | 5.02 |
| | بعد 60 يوم | 623.65 | 2.09 |
| 4 3.6 لتر نفط | قبل الإضافة | 55.80 | 3.02 |
| | بعد 7 يوم | 2031.48 | 15.51 |
| | بعد 12 يوم | 2189.32 | 16.22 |
| | بعد 17 يوم | 1868.35 | 10.91 |
| | بعد 22 يوم | 1811.52 | 9.12 |
| | بعد 60 يوم | 1549.21 | 8.05 |

## References


Berthou, F., Ducreeux, J. and Bodennec, G., 1985. Analysis of water-soluble acid compounds derived from spilled oil in a controlled marine enclosure. Intern, J. Environ. Anal. Chem., 21:267-282.

Blumer, M., Erhardt, M. and Jones, J. H. 1973. The environmental fate of stranded crude oil . Deep-Sea, 20:239-259.

DouAbul, A. Az. and Al-Saadi, M. K. 1990. Oil spills in rivers-weathering of stranded crude. Marine Mesopotamica, 5:293-303.

Gordon, D. C. Jr., Kelzer, P. D., Hardstaff, W. R. and Aldous, D. G. 1976. Fate of crude oil spilled on seawater contained in outdoor tanks. Environ. Sci. Tech., 10:280-285.

Hanson, H. P. 1975. Petrochemical degradation of petroleum hydrocarbon surface films on seawater. Mar. Chem., 3:183-195.

ITOPF, 2007. Technical Information Paper No.2: Fate of Marine Oil Spills.

Kennicutt, M. C. 1988. The effect of biodegradation on crude oil bulk and molecular composition. Oil and Chem. Poll., 4:89-112

Lee, R. F., Gardner, W. S., Anderson, J. W., Blaylock, J. W. and Barwell-Clarke, J. 1978. Fate of polycyclic aromatic hydrocarbons in controlled ecosystem enclosures. Environ. Sci. Tech., 12:832-838.

Lind, O. T. 1979. Handbook of Common Methods in Limnology. The C.V. Mos by Company London 199 p.

Lysyi, I. and Ressell, E. C. 1974. Dissolution of petroleum derived products in water . Water Res. 8:863-868.

Mackay et al., 1981. Oil Weathering Test, Mackey Apparatues :Oil Spill Laboratory

McAullffe, C. D. 1969. Determination of dissolved hydrocarbons in subsurfacebrines. Chem. Geol. 4:225-233.

Mikhilova, L. V., 1987. Characteristics of the behaviour of the water-soluble fraction of oil in model experiments. Water Res., 13:197-205.

NOAA's National Ocean Service. 2007. Fingerprinting of oil.

NAS, 1985. Oil in the sea: Inputs, fate and effects. National Academy Press, Washington, DC, 1985.

Payne, J. R. and Phillips, C. R. 1985. Photochemistry of petroleum in water. Environ. Sci. Tech., 19:569-579.

Stiver, W., Shiu, W. Y. and Mackay, D., 1989. Evaporation times and rates of specific hydrocarbons oil spill. Environ. Sci. Tech., 23:101-105

UNEP (United Nations Environmental Programme) (1989). Comparative Toxicity Test of Water Accommodated Fraction of Oil Dispersants to Marine Organism . Reference Methods For Marine pollution . No, 45, 21p.

U.S. Fish & Wildlife Service, 2007. Effect of oil spill on wildlife and habitat. http//www.fws.gov

Warner, M. D., Adams, V. D., Lamarra, V. A. and Winters, N. L. 1985. Responses of model freshwater ecosystem to crude oil . Water Res., 19:285-292.

# Field Study for the Effect of Spilled Crude Oil upon some Environmental Parameters of Water and Their Estimation

Faris J. M. Al-Imarah Ali M. Nasir

Dept. Marine Environm. Chemistry - Marine Science Centre

Basrah University

Basrah – Iraq.

## Abstract

A study has been conducted for spilled crude oil in sand reservoir 2x2x1m$^3$ each contains 1200 l water from Garmat Ali River, crude oil was poured in each reservoir as follows: 1.2, 2.4 and 3.6 l in the first three reservoirs respectively while the fourth was left without oil as control. The four reservoir were exposed to climate under the sun and wind, the changes in the spilled oil layers were investigated as well as some environmental parameters for water underneath which are temperature, salinity and dissolved oxygen. Moreover, petroleum hydrocarbons were measured after certain intervals of 7, 12, 22 and 60 days of exposure. Spilled oil layers reduced with time as petroleum hydrocarbons dissolved in the water for reservoir with oil in which concentrations of dissolved petroleum hydrocarbons increased directly with thickness of oil spill compared with control reservoir. After a week of exposure dissolved petroleum hydrocarbons measured were 833.96 , 1564.33 and 2031.48 µg/l in the reservoir 1,2 and 3 respectively compared with 53.04 µg/l in the control reservoir. These levels were decreased with time in which they reached to 355.22, 623.65 and 1549.21 µg/l in the reservoirs 2 , 3 and 4 respectively after 60 days of exposure. Results were explained on the basis of biodegradation, photo-oxidation due to increase temperature and decrease dissolved oxygen accompanied the exposure, in which temperature increased directly while dissolved oxygen decreased with exposure time and thickness of spilled oil. More over, salinity is increased with time to be 1.57, 2.41, 2.34, 2.49 and 2.61 ‰ during exposure times 1 hour, 7, 12, 17 and 22 days respectively in the reservoir No. 4. As thickness of oil slick increased the salinity is increased to become 2.12, 2.22 and 2.61‰ in the reservoirs 2 , 3 and 4 respectively after 22 days of exposure to natural conditions.