دراسة الخواص الفيزيوكيميائية لبعض العينات من مياه الشواطئ الملوثة بالمنتجات النفطية

د. خليفة صالح الدغاري
كلية العلوم
جامعة عمر المختار

مقدمة :

يمثل الزيت الخام المصدر الرئيسي للتلوث البحري وهو يمثل خليطا معقدا من مركباته من حيث خواصه الفيزيائية والكيميائية والبيولوجية وتعتبر الهيدروكربونات هي المكون الأعظم للزيت الخام فهي تكون ما نسبته 95% من مركباته وتكون الهيدروكربونات على شكل مواد ذائبة في البيئة البحرية إلى درجة محددة وأن جزءاً منها يكون على شكل مواد طافية غير مذابة وكلتا الحالتين رهين لعوامل متعددة تتعدى الخواص الفيزيائية والكيميائية للزيت الخام نفسه إلى عوامل خارجية أخرى كدرجة حرارة الجو أو للوسط المائي وحركة الأمواج البحرية ونوعها من مقيدة وطويلة والتيارات البحرية وسرعة الرياح واتجاهها ويلعب عامل الزمن وقوة الانتشار دورا مهما في سرعة انتشار الزيت وتحوله من بقع زيتية كبيرة إلى أن تتحول إلى طبقة رقيقة .

عند تسرب الزيت الخام إلى البيئة البحرية فإنه يتعرض إلى مجموعة من التغيرات نتيجة الانتقال أو الانتشار أو التشتت بواسطة الرياح والأمواج البحرية والتيارات البحرية بفعل تكسر طبقة الزيت ومن تلك العمليات التبخر والتحلل والأكسدة والاستحلاب

أو يرسو إلى القاع ثم يصل إلى الشواطئ على شكل قطران وغيرها من العمليات الأخرى الموضحة بالشكل (1) وتكون له تأثيراته المباشرة وغير المباشرة على الأحياء البحرية من نباتية وحيوانية بالإضافة إلى تأثيراته البشرية عن طريق الاستعمالات والأنشطة البحرية أو ما يصل عن طريق السلسلة الغذائية.

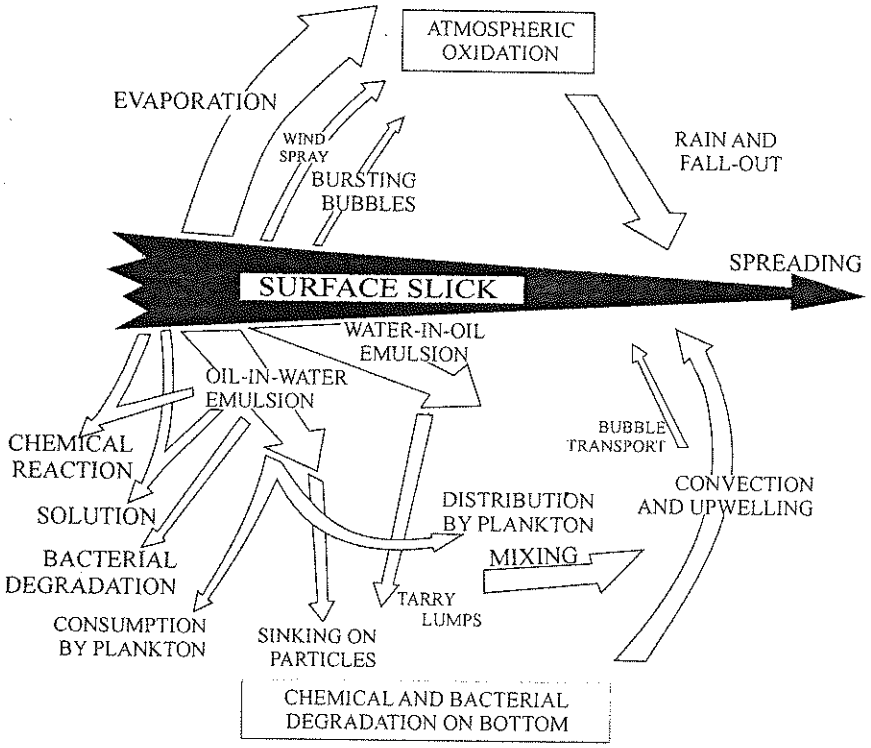
وفي الوقت الذي لا يمكن الفصل بين ما يطرأ على طبقة الزيت المتسرب من تحولات فيزيائية أو تحولات كيميائية بشكل ملحوظ وواضح لارتباط هذه العمليات والتحولات بشكل مباشر مع فيزياء وكيمياء السطوح البحرية وخواص الزيت المتسرب وكميته.

يتحول الزيت الخام عقب انتشاره على الوسط المائي على شكل طبقة سميكة Thick Film إلى طبقة رقيقة Thin Film أو على شكل بقع (Spots) مبعثرة تكون طافية على السطح يصعب التحكم فيها وجمعها خاصة عند استخدام الحواجز أو العوائق للحد من انتشار الزيت على مساحة واسعة في وجود التيارات البحرية والرياح عالية السرعة.

إن دراسة التغيرات الكيميائية والفيزيائية للزيت المنتشر على السطح المائي يمكن أن تتم بشكل سهل وبسيط في المخابر العلمية عند التحكم في العوامل الخارجية المؤثرة وبإستخدام عينات بسيطة غير أن ذلك لا يعطي صورة واضحة لما قد يجري أثناء الحوادث البحرية عند انتشار كميات هائلة في عرض البحر وتحت تأثير عوامل خارجية مختلفة.

إن الخواص الفيزيائية من الكثافة (ρ) والشد السطحي (γ) لعينة من الزيت قد تم قياسها مخبريا وكذلك الضغط السطحي (π) عند وجود هذه العينة على شكل طبقة رقيقة أحادية أو طبقة كثيفة في حالة انتشارها على سطح الماء (**البيئة البحرية**) عند ثبوت درجة الحرارة وتحديد مقدار الضغط السطحي عند زيادة المساحة (A) التي ينتشر عليها الزيت وذلك على شكل طبقة رقيقة أو عند حصر المساحة (A) بحيث يكون الزيت أكثر تجمعا وعلى شكل طبقة سميكة ومعرفة كل من كثافة عينة الزيت وكذلك كثافة

المذيب وهي الماء النظيف والشد السطحي لكل منها والشد السطحي المتبـادل Oil/ Water interface ($\gamma_{o/w}$) (الزيت والماء) فقد تم حسـاب سمك طبقـة الزيت الأحادية (d) عند انتشار الزيت على عينة من البيئة البحرية معمليا.



الشكل (1)

Fig (1) Diagrammatic Summary of the processes by which oil distributed and destroyed at Sea.

وللوقوف على مدى التغير في الخواص الفيزيائية للبـيئة البحـرية لبـعض المناطق بالساحل الشرقي للجماهيرية مقارنة بالخواص المعتادة فقد تم أخذ عينة من مياه البـيئة البحرية من بعض المناطق التي تشهد حركة ملاحة بحرية من بـعض المرافئ والموانى مثل

ميناء درنة ومرفأ الدرسية وميناء بنغازي البحري وميناء البريقة حيث تم تعيين كل من الكثافة (ρ) والشد السطحي (γ) لهذه العينات.

إن دراسة هذه التغيرات أو التفاعلات يساعد على فهم وتحديد كل التأثيرات السلبية الكيميائية والبيولوجية الناتجة عن سرعة الانتشار والذوبان والتحلل للمادة المذابة من الزيت الخام والمنتجات النفطية على البيئة البحرية والأحياء وكذلك تساعد في إجراء عمليات التنظيف بإعطاء الفنيين والتقنيين المزيد من المعلومات التي قد يحتاجون إليها في كيفية اختيار واستخدام التقنية والتجهيزات بما يمكنهم من أداء مهامهم.

التغيرات الفيزوكيميائية :-

عند تسرب الزيت إلى البيئة البحرية فإن هناك عدة تغيرات يجب أن تؤخذ بعين الاعتبار وهي ترتبط بشكل مباشر بالخواص الفيزيائية والكيميائية والتأثيرات البيولوجية فعند انتشار الزيت على السطوح المائية البحرية يتعرض لعدة تحولات نتيجة لمجموعة من العوامل تمثل قوة الانتشار Fs والشد السطحي (γ) وعجلة الجاذبية الأرضية (g) دورا مهما في هذه التحولات.

إن الخواص الفيزيائية (Physical) والتغيرات الفيزيوالاستيكية Physico-elastic Properties والتغيرات الكيميائية التي تتم عند تسرب الزيت على السطح (**الوسط**) من شأنها أن تساهم في حدوث العديد من التغيرات كما هو مبين بالشكل (1) **وهي تتمثل في:-**

1. Spreading
2. Man transport due to (a)- wind stress
(b)- water currents due to tides and winds (c) - waves
3. Dispersion of oil into the water
4. Sedimentation

5. Evaporation

6. Dissolution

إن الخواص الفيزيائية للزيت الخام أو الوسط المائي (**البيئة البحرية**) خاصة عند انتشار الزيت على شكل طبقة سميكة إلى أن يتحول إلى طبقة رقيقة أحادية التركيب إضافة إلى ذلك عجلة الجاذبية (g) وسرعة الانتشار (V) تساعد على سرعة الانتشار وتعطي قوة الانتشار Fs(Spreading force) لبقعة الزيت المنتشر على السطح بالعلاقة (3).

$$F_s = \gamma_w - \gamma_o - \gamma_{o/w} \quad \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots(1)$$

$\gamma_{w/a}$ – Water Surface tension

γ_o – Oil Surface tension

$\gamma_{o/w}$ – Oil/ water Interfacial tension

تكون قوة الانتشار في المنطقة التي يتسرب بها الزيت بضغوط مختلفة بمقدار القوة المضادة (Shear Stress) الناتجة من الماء على الزيت وهما متساويتان في المقدار بشكل تدريجي حيث تتحول بقع الزيت الضخمة مع مرور الوقت إلى أن تكون على شكل طبقة رقيقة أحادية التركيب بفعل تأثير قوة الانتشار وكذلك خواص وتركيب ونوعية الزيت المتسرب حيث أن سمك الزيت المتكون على شكل غشاء رقيق أحادي التركيب

Equilibrium thickness(d) **يعطى بالعلاقة:-**

$$D^2 = \frac{-2F_s\, p\, W}{g p_o \triangle p} \quad \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots(2)$$

Fs – is the spreading force

g -- is the acceleration due to gravity

ρ_w – density of water (solvent)

ρ_o – density of oil (solute)

التجربة والنتائج :-

عند طرح كمية من الزيت على سطح الماء فإنها تتكون على شكل بقـــع (spots) من الزيت تتحول إلى طبقة رقيقة خاصة عند إضافة مادة الهيكسان وذلك على شـــكل غشاء رقيق Monolayer film ويمكن حساب الضغط السطحي والشد السطحي باســـــتخدام (**جهاز لاينغمير**) Langmuir- Adam Balance المبـــــين بالشكل (II).

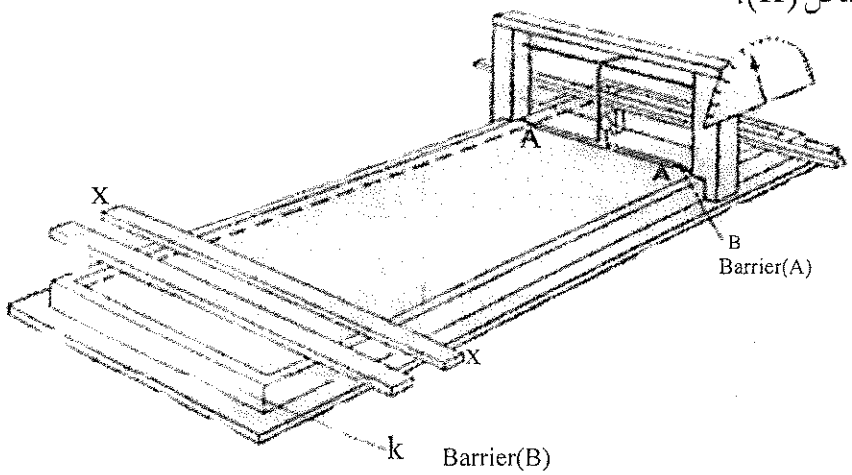


Fig (II) The Langmuir- Adam Balance.

وعند اســـتخدام عينة من الزيت الخام من منطقـــة الزويتينة فقـــد وجد أن الضغط السطحي للزيت المنتشر في حـــالة ضغط الحواجز إلى الداخل (Compressional) كان بمقدار $1.5 dy/cm^2$. أما في حالة إبعاد الحواجز (Dilational) عندما ينتشـــر الزيت على مساحة أكبر من السابقة ويكون على شكل غشاء زيتي رقيق بحيث يتكثف الزيت على مساحة محددة فإن الضغط السطحي كان بمقدار 2.5 dy/ cm ويمكن أن يفسر ذلك بأن المساحة التي تتكون بها طبقة رقيقة (thin film) من الممكن أن يكون الضغط السطحي عندها أعلى ما يمكن في المنطقة التي ينتشر فيها الزيت على شكل بقـــع

كثيفة أو شكل طبقة سميكة (thick film) وأن الفرق الذي تم الحصول عليه كان مقداره 1dy/cm.

أما الضغط السطحي(π) عند وجود الزيت المنتشر على سطح الماء فقد تم الحصول عليه عند ثبوت درجة الحرارة (Surface pressure area Isotherm) عند انتشار الزيت على شكل طبقة أحادية (monolayer) على السطح (الوسط المائي) حيث أن الضغط السطحي (surface pressure) (π) يعطى بمعلومية كل من الشد السطحي للمذيب (γ) وكذلك الشد السطحي المتبادل عند انتشار عينة من الزيت على سطح الماء البحري النظيف ($\gamma_{o/w}$) **<u>كما بالعلاقة:-</u>**

$$\pi = \gamma_w - \gamma_{o/w} \quad \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots (3)$$

Where

$\gamma_{o/w}$ – oil– water interfacial tension

γ_w – surface tension of water

كما أن الخواص الفيزيائية لعينة من المشتقات النفطية من الكثافة وكذلك اللزوجة الحركية (**الكينمانيكية**) Kinematic viscosity تم تعيينها عند درجة 20°م لكل من البنزين الخفيف 98% وكذلك 94% والكيروسين وزيت الهيدروليك موضحة بالجدول (**I**) وتلعب كثافة المادة المنتشرة (**الزيت**) والشد السطحي دورا مهما في سرعة انتشار المادة الملوثة على السطح.

أما الكثافة واللزوجة الحركية باعتبارها من أهم الخواص الفيزيائية لبعض منتجات الزيت الخام من البنزين والكيروسين وزيت الهيدروليك فهي موضحة بالجدول (**I**) حيث يبين الجدول كل من الكثافة واللزوجة عند درجة حرارة 20° م والتي من خلالها يمكن معرفة سرعة الانتشار أو سمك الطبقة المتكونة في حالة إنسكاب هذه المنتجات على الوسط المائي ويلاحظ ان هذه المنتجات النفطية ذات كثافة منخفضة وهي من المواد المتطايرة سريعة التبخر وقد تبقى طافية على السطح وهي تنتشر على شكل طبقة رقيقة

أحادية التركيب ويمكن تحديد سمك طبقـــة الزيت (d) عند وجود الزيت الخفيف على عينة من المياه النفطية وعند ثبوت درجة الحرارة.

Product	Density(ρ)	(ν)Kinematic Viscosity at $20C^0$
Light Benzene 98	0.680	0.43
Heavy Benzene 94	0.748	0.82
Kerosene	0.813	2.8.7.0
Lubricating oil		7.0

حيث أن مقدار السماكة Eq. Thickness لطبقـــة رقيقـــة من الزيت خلال الزمن المقابل حيث أن سمك كمية الزيت المتسرب في تناسب عكســـي مع الزمن (**زمن الانتشار**) وذلك خلال الفترات الزمنية من 102 إلى 105 ثانية مبينة بالجدول (II)

Time	10^2 Sec	10^3 Sec	10^4 Sec	10^5 Sec
Eq. Thic	2.28mm	0.44mm	0.11mm	0.02mm

Table (II) Equilibrium Thickness in (mm) of slick spillage oil after spreading at the time shown.

لمعرفة مدى التغير على الخواص الفيزيائية للبيئة البحرية للمياه القريبة من الشـــواطئ فقد تم قياس بعض الخواص الفيزيائية لعينات من مياه البحر التي أخذت من بعض شواطئ المنطقة الشرقية مثل مرفأ درنة ومرفأ الدرسية ومرفأ بنغازي وكذلك مرفأ البريقة البحري حيث تم تعيين كل من الكثافة (ρ) وكذلك التوتر السطحي (γ) لهذه العينات معمليا

للتعرف على مدى التغير في خواصها نتيجة لتلوثها الطبيعي بـفعل تعرضها للحـركة النشطة وتسرب العديد من الملوثات إليها من مخلفات المدن وغيرها من المصادر.

ويوضح الجدول (III) مقدار كل من الكثافة والشد السطحي لهذه العينات .

ويلاحظ أن الشد السطحي للعينة المأخوذة من منطقة البريقة قرب الشاطئ مقدارها $\gamma = 23.1\ dy/cm^2$ مما يشير إلى انخفاض واضح عن معدلاته الطبيعية وبنسبـة تزيد عن 70% مع إنخفاض هذه القيمة لكافة العينات الأخرى عن معدلاتها الطبـيعية والمعتادة بخلاف عدم التغير الملحوظ في كثافة هذه العينات.

مكان العينة	الخـــــــواص	
	Density(ρ) الكثافة Gm/cm^3	Surface tension (γ) الشد السطحي Dy/cm^2
Derna درنة	1.030	31.27
Tolmaita طلميثة	1.032	29.8
Benghazi بنغازي	1.031	30.5
Brega البريقة	1.029	23.1

Table(III)

-Physical properties of sea water samples taken from Derna, Tolmaita, Benghazi and Brega ports.

Conclusion الخلاصة

تركزت هذه الدراسة على بعض الخواص الفيزيائية لبعض المنتجات النفطية ، مثل:- البـــترين 94 و98 ، الكيروســـين، وزيت الهيدروليك، وعلى الخواص الفيزيائية الفيزوكيميائية لبعض عند نشر أي من تلك المواد على السطح لعينة من المياه البحـرية النظيفة كما تم اختيار بعض العينات من المياه التي تم تعيين خواصها من بـعض المرافي أو

الموانى التي تشهد حركة نشطة بالساحل الشرقي من الجماهيرية وقياس مدى التغير في الخواص الفيزيائية لهذه العينات.

وباعتبار إن المواد الهيدروكربونية الطافية (Surfactants) تكون على شكل مادة غير قابلة للذوبان insoluble ، فهي تتشكل على شكل طبقة أحادية رقيقة monomolecular layer ، مع مرور الوقت وذلك عند انتشارها على السطح حيث تم تحديد كل من الشد السطحي والشد السطحي المتبادل بين طبقة الزيت المنتشر مع المياه البحرية وبالتالي فقد تم تحديد سماكة طبقة الزيت المنتشر وخلال فترات زمنية محددة وكذلك الخواص الفيزيائية للزيت المنتشر على الوسط حيث أن قوة الانتشار Spreading force تتناسب طرديا مع الشد السطحي.

أما سمك طبقة الزيت Equilibrium thickness (d)المبين بالجدول (2) عندما يكون طافيا على السطح إلى أن يتحول إلى شكل طبقة رقيقة (monolayer) فإنها تتناسب طرديا مع قوة الانتشار وكثافة الوسط وتتناسب عكسيا مع كثافة الزيت المنتشر وعجلة الجاذبية الأرضية ويتم ذلك بأقصى سرعة ممكنة وخلال فترة زمنية قصيرة جدا يتحول خلالها إلى طبقة رقيقة تنتشر على السطح خاصة عند وجود بعض المنتجات الخفيفة كالبنزين والكيروسين والديزل ، أما الخواص الفيزيائية من الكثافة والشد السطحي لبعض العينات المأخوذة من بعض الموانى والمرافئ النفطية حيث يلاحظ أن قيمة الشد السطحي منخفضة جدا والمبينة بالجدول (3) مما يعني أن هناك مواد عضوية مذابة وأن الوسط المائي يعانى من تغير في هذه القيمة نتيجة لاختلاطه بالعديد من المواد المذابة وتلوث هذه الشواطىء، حيث انخفاض قيمة الشد السطحي لهذه العينات يشير إلى ارتفاع نسبة المواد المذابة خاصة المواد الهيدروكربونية وذلك أن الوسط البحري يعتبر مذيبا وتحصل داخله العديد من التغيرات الكيمائية وإن المواد الهيدروكربونية الطافية insoluble substances مثل بقية المواد ذات الأثر أو الفعالية السطحية surfactants وهي نواتج في معظمها نفطية تعمل على خفض نسبة الشد السطحي

وقوة الانتشار وذلك لارتباط كل هذه المتغيرات ببعضها (كما هو مبين بالجدول (1), والجدول (3)) أما كثافة تلك العينات الموضحـــة بـــــالجدول (3) فإنها لم يطرأ عليها تغيير كبـــير مع وجود تغير طفيف في كثافة تلك العينات من منطقـــة إلى أخرى وتجدر الإشارة إلى أن كثافة المياه البحرية تقع فيما بين 1.02 إلى 1.03 جرام لكل ســـنتيمتر مكعب غير أن العمق والملوحـــة تعملان على زيادة الكثافة بـــعكس درجة الحرارة عند الســـطح, فإن ارتفاع درجة الحرارة يعمل على خفض الكثافة وعلى وجه العموم فإن التغيير في هذه الخواص يشير إلى وجود نسبة كبيرة من المواد النشطة والعالقـــة والمذابـــة بالبيئة البحرية لهذه المناطق خاصة عند الشواطئ.

Referenes

I) -P I.bLOIKD.

Oil pollution in the sea research (AMBIO)

2) (I ; P . 1 . E . C . A)

Oil spills: their fate and impact on the marine envivonment; (IPICA) 1990 .

3) O . CORMACK ; Response to oil and chemical marine pollution. Applied Science publishers; L TD 1983 .

4) (OSIR) oil spill lutedingeiice Report V . S . A .

5) j . Wardley - Samth ; the control of oil pollution (I . T .0 . P . F) Gradham 1983.

6) M . F Fingas ; S . Galenzoski (lie Basics of oil spill clean up ; Minister of supply and services; Canada 1978.

7) J . M . Baker
Guidelines on biological impact of oil pollution; (I PIE CA) Report seines no (1).

8) 1 MO impact of oil and related chemicals on the marine environment (Report and studio NO. 5lJ) 119S'3.

9) Technical information paper eftects of marine oil spills No ;.

10)Technical information papers. Action: oil spill NO;2.

11) K.S.Saeid The attenuation of short surface wind waves by monolayer oil film; oceanofogio 34 ; 1992.