دراسة تأثير المشتت النفطي OSD Green على سمك البلطي *Tilapia Zilli*

منال كامل خلف *مازن عبد الحسين بدن نجم محسن عزيز*

*قسم الكيمياء البحرية، **قسم الاحياء البحرية، مركز علوم البحار– جامعة البصرة – بصرة، العراق

E–mail: manal.alasady2000@gmail.com

الخلاصة

تم دراسة تأثير المشتت نوع (OSD Green) والمجهز من قبل الشركة العامة لموانئ العراق لمعرفة سميته وتأثيره على اسماك البلطي *Tilapia zillii* حيث تم اجراء الاختبار بتعريضها لتراكيز مختلفة من المشتت(200، 300، 400، 600، 800، 1000، و1500 ملغم/لتر) ووجد ان التركيز القاتل المميت هو 300 ملغم/لتر. كذلك درست فعالية الاسماك عند التراكيز تحت المميتة وتأثيرها على اجهاد الاسماك بالاعتماد على حركة الغلاصم والزعانف، يفضل عدم استخدام هذا النوع من المعالجة الا عند الضرورة القصوى لما هذا المشتت من تأثير ضار على البيئة المائية والاسماك.

كلمات مفتاحية: مشتتات، اسماك البلطي.

المقدمة

تعتبر الانسكابات النفطية من اكبر المشاكل التي تواجه البيئة المائية (البحرية والنهرية) وتأتي بالدرجة الثانية بعد التلوث الاشعاعي (Jernelov, 2010). تحدث الانسكابات النفطية اما بسبب الحوادث التي تتعرض لها سفن الناقلات النفطية وتسرب حمولتها او تسرب وقود السفن نتيجة خلل او اعمال الصيانة، او بسبب طرح المخلفات النفطية لمنشآت قريبة من

المسطحات المائية نتيجة قرارات خاطئة تنتج عنها تلوث البيئة المائية بالمركبات النفطية (الخام او المشتقة) (Hien, 2000). ينتج عن التلوث النفطي نفوق الكثير من الكائنات البحرية وتسمم من يبقى على قيد الحياة منها بحيث يصعب على اجسامها التخلص من المركبات النفطية التي تم ابتلاعها وهنا ستدخل المركبات الهيدروكاربونية السلسلة الغذائية وستجد طريقها الى الانسان مروراً بالحيوان والنبات نتيجة لخطورة التسربات النفطية يتوجب ازالتها او تقليل تأثيرها بالسرعة الممكنة. احد مراحل معالجة الانسكابات النفطية هي استخدام المشتتات النفطية (Ogeleka *et al.*, 2011).

المشتتات النفطية هي مواد كيمياوية ذات تركيبة سرية تحتفظ بها الشركات المصنعة لها تعطى اسم تجاري لتمييزها عن مثيلاتها، بصورة عامة تتكون المشتتات بتركيبها من طرفين محب للماء واخر محب للهايدروكاربون، يرتبط الطرف المحب للماء بجزيئات الماء والطرف الاخر بجزيئات النفط وبالتالي سيعمل حلقة وصل بين المكونين (غير الممتزجين) لتسهيل تحويل بقعة النفط (oil slick) الى قطرات صغيرة منتشرة في الماء. هناك انواع مختلفة من المشتتات، فمشتتات البيئة البحرية تختلف عن نظيراتها المستخدمة في بيئة المياه العذبة (Rempec, 2011).عمل المشتتات هو جعل النفط المنسكب يمتزج مع الماء وينتشر خلال عمود الماء وذلك عن طريق تركيبة المشتت التي تحوي على طرف اليف للماء (يتداخل مع الماء) وطرف اليف للهيدروكاربون (يرتبط بالنفط) وبالتالي تتجزأ كتلة النفط الكبيرة (التي تكون على شكل طبقة على سطح الماء) الى قطرات صغيرة (قطيرات) تحملها حركة المياه بعيداً وتنتشرها خلال عمود الماء ومما يسهل قابلية الكائنات الدقيقة على التهامها وبالتالي سيكون ضرر النفط المتسرب اقل على الكائنات المائية (Fingas, 2015).

تستخدم المشتتات كمرحلة ثالثة في معالجة الانسكابات النفطية بعد التطويق والمعالجة الميكانيكية واحيانا عندما تكون الظروف المناخية غير ملائمة فيستخدم المشتت منذ البداية بسبب صعوبة السيطرة على البقعة النفطية ترش المشتتات بواسطة زوارق خاصة او من خلال طائرات تملئ بالمشتتات الخام ويتم رشها بمعدلات محددة تبعا لسرعة الزورق او الطائرة (ITOPF, 2011.

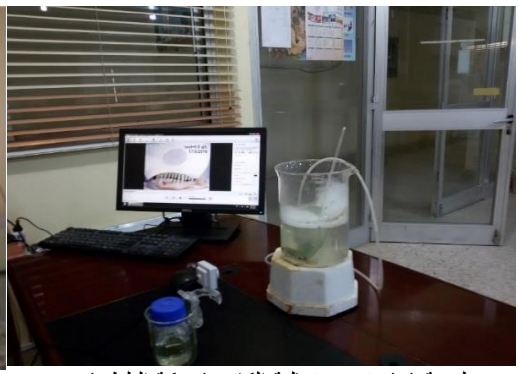
اذن فالمشتتات مواد كيمياوية يتم نشرها في البيئة المائية، لذا وجب دراستها وتحديد مدى اضرارها على البيئة وخطورتها على الكائنات المائية ومن هذه المشتتات نوع (OSD Green) المستخدم من قبل الشركة العامة لموانئ العراق.

مواد وطرق العمل

يتوفر المشتت الذي تمت دراسته بشكل تجاري بعبوات ذات احجام مختلفة 25، 210 لتر، ومن مناشئ تجارية مختلفة. تم تحضير تراكيز من محلول المشتت (OSD Green) بالماء الاتي:(200،300،400،600،800،1000و1500ملغم/لتر) بأخذ اوزان(4، 6، 8، 12، 16 و30غم) للمادة السائلة (المشتت) باستعمال ميزان حساس ومزجها مع الماء بحيث يكون الحجم النهائي للسائل 2 لتر للمحافظة على ثبات التركيز باستعمال احواض زجاجية (Bordba *et al.,* 2006). تم استخدام ماء الصنبور لوفرته وسهولة الحصول عليه مقارنة بماء البحر او النهر الذي يكون من الصعب توفير كميات كبيرة منه وبشكل مستمر لتغيير ماء الاحواض. الجدول (1) يمثل مواصفات ماء الصنبور، تم تحديدها حسب الطرق القياسية (standard methods). اخذت قراءات خواص المحلول (الدالة الحامضية) باستخدام pH meter والاوكسجين المذاب بواسطة DO meter من صنع شركة Hanna مباشرة بعد اضافة المشتت للماء وبدون ادخال الاسماك. بعد تسجيل القراءات الاولية ادخلت اسماك الاختبار البلطي *T. Zillii* الى الاحواض وكانت بأطوال 4–7سم وبأوزان (10–13غم) وتم تسجيل حالات نفوقها ورصد فعالية الزعانف بواسطة كاميرا رقمية متصلة بجهاز حاسوب كما في اللوحتين(1 و2).

جدول (1): القيم المسجلة لماء الصنبور

pH	Ec	D.O ملغم/ لتر	PO_4 ملغم/ لتر	BOD_5 ملغم/ لتر	COD ملغم/ لتر	Turb. NTU	T.N ملغم/ لتر
7.97	3.54	7.5	1.84	2.1	120	10.42	6.3



لوحة (1): تحديد فعالية الكائن (سمكة البلطي) بواسطة كامرة

لوحة (2): احواض التجربة التي تحوي تراكيز مختلفة للمشتت بوجود الأسماك

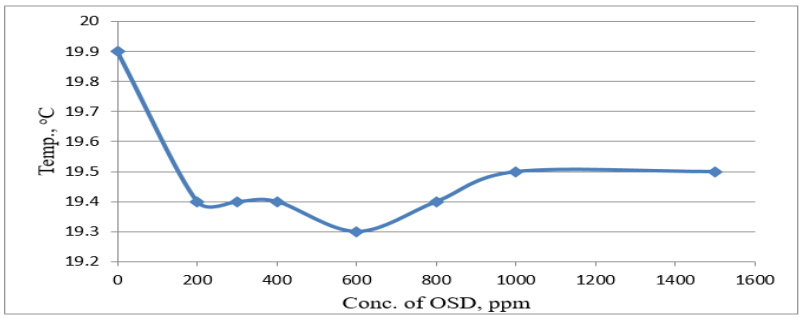
النتائج والمناقشة

تضمنت الدراسة تراكيز مختلفة من المشتت (200، 300، 400، 600، 800، 1000 و 1500ملغم/لتر) وجد ان التركيز القاتل المميت للأسماك (LC_{50} h_{96}) هو 300 ملغم/لتر.

كذلك درس تأثير المشتت (بصورته الحرة غير المختلط مع النفط) على بعض الخواص الفيزيائية والكيميائية للماء وتحديد ما اذا كان تأثيره على الكائنات مباشر ام غير مباشر عن طريق تأثيره على خواص الماء.

تأثير المشتت على درجة الحرارة:

الشكل (1) يوضح تأثير المشتت على درجة حرارة الماء. يتضح من الشكل ان المشتت له تأثير طفيف على درجة الحرارة وغير مؤثر. ففي الحوض القياسي (السيطرة) كانت درجة الحرارة 19.9^{0}م وعند تركيز 200 و 400 ملغم/ لتر تصبح 19.4^{0}م. وهو هبوط قليل جدا حتى تصل الى 19.5^{0}م عند اعلى تركيز 1500 ملغم/ لتر.



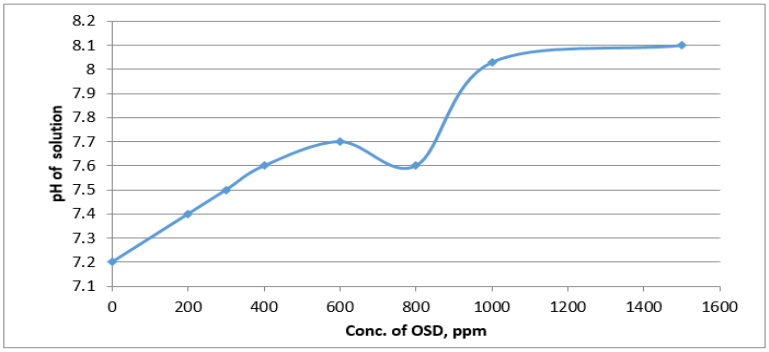
شكل1: العلاقة بين تركيز المشتت (OSD Green) ودرجة حرارة الماء

يتضح من الشكل السابق ان المشتت لم يغير درجة الحرارة بشكل كبير وهذا يدل على انه لم يحصل تفاعل كيميائي لا بين المشتت والماء ولا مع مكوناته، وبالتالي نتوقع عدم تكون مواد جديدة قد تكون هي سبب النفوق، وكذلك فان الحرارة ليست هي سبب موت الاسماك حيث يرتبط اختلاف درجة حرارة الماء بشكل لوغاريتمي بفعالية المشتتات (Fingas *et al.*,1991).

تأثير المشتت على الدالة الحامضية:

الشكل (2) يمثل العلاقة بين تركيز المشتت والدالة الحامضية للمحلول. تمت المقارنة مع الحوض المرجع حيث كانت الدالة الحامضية له 7.2 بزيادة تركيز المشتت تزداد قيمة الدالة الحامضية حتى تصل الى اعلى قيمة لها وهي 8.1 عند تركيز 1500 ملغم/ لتر للمشتت.

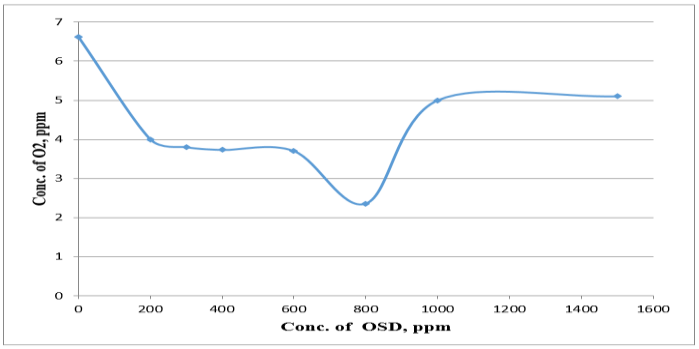
يتضح ان سلوك المشتت قاعدي لذا فهو يرفع قيمة الدالة الحامضية لكن بصورة طفيفة كما هو معروف ان ماء البحر قاعدي (pH = 8.08 – 8.4) (Udin *et al.*, 2012) وان ماء شط العرب ذو دالة حامضية (pH= 8) (Saad,1978) وبهذا يكون تغير الدالة الحامضية ضمن الحد الطبيعي لبيئة اسماك التجربة، نستنتج مما سبق ان تغير الدالة الحامضية ليس هو السبب في نفوق الاسماك، وان الجمع بين المشتت وانخفاض درجة الحموضة يزيد من معدل وفيات الاحياء عبر تراكم المشتت في الأنسجة بسبب الاتصال السطحي (Asadi, 2017).



شكل2: العلاقة بين تركيز المشتت (OSD Green) والدالة الحامضية

تأثير المشتت على الاوكسجين المذاب في الماء:

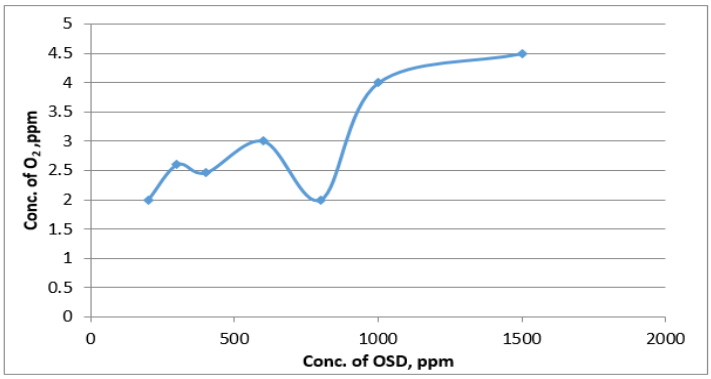
تمت دراسة تأثير المشتت على الاوكسجين المذاب في الماء بالتراكيز المذكورة للمشتت. أختبر تأثير المشتت على تركيز الاوكسجين بغياب عامل التهوية حتى لا يحدث تداخل بين التأثيرين مع غياب الاسماك. الشكل(3) يبين تأثير المشتت على الاوكسجين الذائب مباشرة (دون انتظار فترة من الزمن بعد الاضافة).



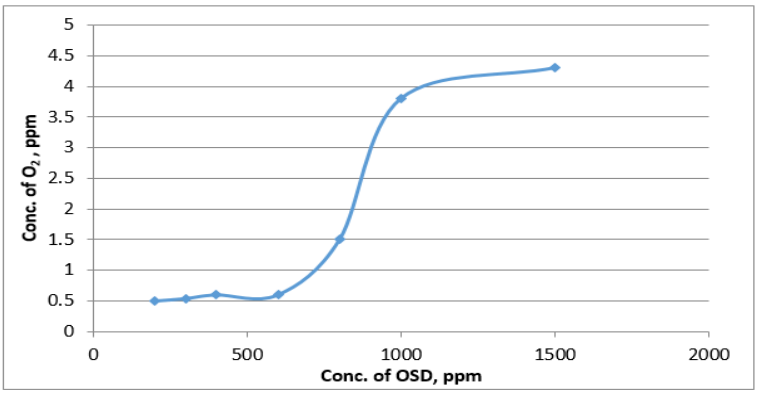
شكل3: العلاقة بين تركيز المشتت (OSD Green) وتركيز الاوكسجين قبل ادخال اسماك البلطي

نلاحظ ان تركيز الاوكسجين ينخفض بإضافة المشتت بالمقارنة مع الماء (المرجع). حيث يبلغ تركيز الاوكسجين في الماء القياسي 6.62 ملغم/ لتر اما عند اضافة المشتت بتركيز 200 ملغم/ لتر يصبح تركيز الاوكسجين 4 ملغم/ لتر ويبدأ بالانخفاض مع زيادة تركيز المشتت ضمن التراكيز 200–800 ملغم/ لتر، ان هذا السلوك يعتمد على طبيعة المشتت الكيميائية والمجاميع الفعالة التي يحويها. اما في التراكيز 1000–1500 ملغم/ لتر للمشتت يزداد تركيز الاوكسجين عن سابقتها لكن يبقى اقل من ماء السيطرة لأسباب غير معروفة.

بعد ذلك اضيفت الاسماك الى الاحواض التي تحتوي التراكيز المختلفة واختبرت نسبة الاوكسجين بعد ساعة، وكذلك تم اختبار تركيز الاوكسجين بعد ساعتين من ادخال الاسماك موضحا بالأشكال (4) و (5) على التوالي.



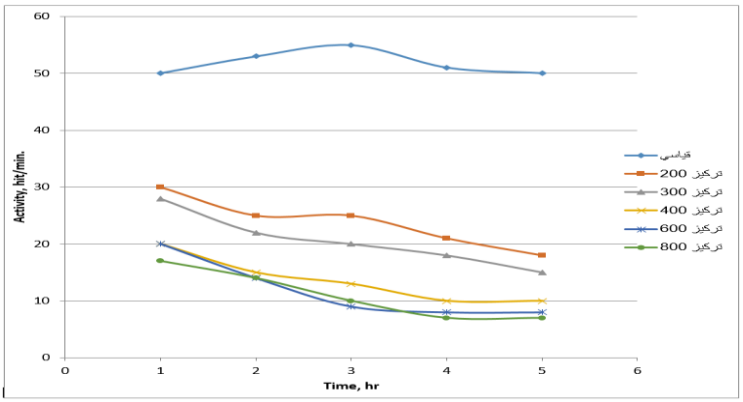
شكل4: علاقة تركيز المشتت (OSD Green) والاوكسجين بعد ساعة من ادخال اسماك البلطي



شكل5: علاقة تركيز المشتت (OSD Green) والاوكسجين بعد ساعتين من ادخال اسماك البلطي

تأثير المشتت على فعالية الاسماك:

تمت دراسة تأثير المشتت على نشاط الاسماك ضمن التراكيز المذكورة، وتكمن اهمية دراسة فعالية الاسماك خصوصا تحت التركيز القاتل لتشخيص مدى تأثر نشاطها بالتراكيز القليلة، تم تحديد معدل ضربات زعانف السمكة كمؤشر لفعاليتها والتي تم حسابها بصرياً من خلال الرصد المستمر لحركتها بواسطة الكامرة لشكل (6) يمثل فعالية الاسماك لكل من التراكيز المحددة ومقارنتها بالحالة القياسية (عدم وجود مشتت) .



الشكل6: العلاقة بين فعالية أسماك البلطي لكل تركيز من المشتت مقاساً لفترات زمنية مختلفة

يلاحظ من الشكل (6) ان الاسماك في الحوض القياسي متساوية الفعالية والتي تتراوح قيمتها 50ضربة/ دقيقة. تقل فعالية الكائن بزيادة تركيز المشتت وهذا يدل ان المشتت له تأثير على حياة الكائن حتى عند التراكيز الاقل من التركيز القاتل وبالتالي ستتأثر دورة حياة الكائن من حيث التغذية والنمو والتكاثر بوجود المشتت (Couillbard *et al.*, 2008).

كذلك يلاحظ من خلال الشكل 6، ان فعالية الاسماك عند كل تركيز تبدأ عالية ثم تنخفض وهذا يشير الى تهيج الاسماك بفعل المشتت (ذلك يعني ان للمشتت تأثير لحظي على الكائن) وبعد ذلك تقل فعالية السمكة اما بسبب انخفاض تركيز الاوكسجين في الوسط فتقوم السمكة بتقليل حركتها (وبالتالي ينخفض معدل استهلاكها للأوكسجين) او استشعار السمكة لمادة غير محبذة لها في الوسط فتميل الى الخمول و محاولة التكيف مع الوسط الجديد وهذا يتفق تماما" مع ما توصل اليه (Swedmark *et al.*,1973) في التسلسل العام لهذه الاثار: زيادة النشاط ، نشاط ضعيف، الشلل ثم الموت جدول (2).

جدول (2): نسبة النفوق و الاغماء لأسماك البلطي للتراكيز المدروسة خلال 5 ساعات الاولى من بداية التجربة

Time(hr)	ملغم/لتر 200	ملغم/لتر 400	ملغم/لتر 600	ملغم/لتر 800	ملغم/لتر 1000	ملغم/لتر 1500	
1	-						Death
	-					100%	Fainting
2	-				50%	100%	Death
	-				50%		Fainting
3	-		25%	25%	10%		Death
	-		50%	50%			Fainting
4	-			50%			Death
	-			50%			Fainting
5	-	50%	75%	100%			Death
	-	50%	25%				Fainting

الاستنتاجات:

1- ان المشتت ليس له تأثير على درجة الحرارة، وهذا يؤدي الى استنتاج انه لم يحصل هناك تفاعل بين المشتت والماء او مكوناته وبالتالي لم تنتج حرارة او مادة جديدة سببت نفوق الاسماك.

2- كذلك لم يؤثر المشتت على الدالة الحامضية بصورة كبيرة (فقط درجة واحدة) لمدى كبير من تركيز المشتت (من 200 الى 1500 ملغم/ لتر) وهذا ايضاً لا يعد قاتلا للأسماك واذا اخذنا بنظر الاعتبار ان مياه البحر والانهار هي محلول منظم يستطيع تقليل تأثير التغيير المفاجئ بالنسبة للدالة الحامضية، سيكون تأثيرها اقل حتى من درجة واحدة.

ان للمشتت تأثير عكسي على تركيز الاوكسجين المذاب في الماء. نفوق الاسماك حصل عند تركيز (300ملغم/ لتر) للمشتت وتركيز (0.54 ملغم/ لتر) للأوكسجين ومن الملاحظ ان تركيز الاوكسجين (0.5 ملغم/ لتر) في تركيز (200ملغم/ لتر) كان كافيا لبقاء الاسماك على قيد الحياة حيث لم يحصل نفوق في التركيز الاخير، وبالتالي يتضح ان المشتت له تأثير على الاوكسجين المذاب الا انه يبقى ليس السبب في نفوق الاسماك.

3- يتضح مما سبق ان الجرعة القاتلة (LC_{50}) للمشتت هي(300 ملغم/ لتر) لسمك البلطي. ان المشتت (OSD Green) يكون مميت للكائنات المائية ضمن تركيز(300 ملغم/ لتر) او حتى اقل من ذلك باعتبار ان الكائن الذي اعتبر مقياس للتأثر(البلطي) هو ذو مقاومة عالية للتغيرات البيئية المفاجئة. كما بين ذلك في المصدر [7] الذي اختبر تأثير المشتت(BP1100 و BP1100x) على قشريات الحشف (Balanus) فوجدها تموت بسبب الاختناق و تأثير المشتت على عملية التبادل الغازي بين الكائن والمحيط.

4- للمشتت تأثير على الكائنات المائية حتى عند التراكيز دون القاتلة وبصورة آنية لذا فهو مؤثر على سلوك الكائن ودورة حياته وكذلك فان المشتت قابل للتراكم (Accumulable) في غلاصم السمكة حيث تم اختبار بعض الاسماك عند الاغماء اذا تم وضعها في ماء خالي من المشتت ستعود لطبيعتها.

5- يوصى ان يكون استخدام المشتت بتركيز اقل من 300 ملغم/ لتر وهذا يعتمد على التركيز الفعال للمشتت الذي يقوم بتشتيت البقع النفطية، فان كان المشتت يقوم بدوره ضمن تراكيز اقل من 300 ملغم/ لتر فهو جيد للاستخدام، اما اذا تطلب تشتيت البقع النفطية تركيز اعلى من 300 ملغم/ لتر فلا ينصح باستخدامه.

شكر وتقدير:

شكر وتقدير لإدارة مركز علوم البحار لتوفير متطلبات انجاز البحث وكذلك للشركة العامة للموانئ العراقية شعبة البيئة لتزويدنا بالمادة الخام للمشتت.

References

Asadi, M.A. (2017).The influence of PH on oil dispersant toxicity to the white leg Shrimp, Litopenaeus Vannamei.Journal of Biodiversity and Environmental Sciences (JBES) Vol. (10) No. (6): 201-208.

Bordba, L., Oryan, S.Emtyazjoo, M. and Farkhani, D. (2006).The effect and the toxicity of Iranian oil dispersant (Part 1) on rainbow trout. WIT Transactions on Ecology and the Environment. vol.88, Environmental problems in Coastal Regions VI.

Farid, W.A.; Farid, W.A.; Al–Salman, A.N. (2011). The toxicity of gas oil and dispersant on the Barnacle *Balanus Amphitrite*

Amphitrite Darwin (Crustacea: Cirripedia) from Shatt AL- Arab river. Iraq. AL-Taqani J., 24(7):117-126.

Fingas, M. (2015). Handbook of oil Spill Science and Technology. John Wiley & Sons. 15. PP.

Hien, E.J.(2000). Real impact of oil tankers as opposed to other source of oil in the marine environment. World Maritime University Dissertations, 403.

ITOPF, (2011).Use of dispersants to treat oil spills. Technical Information Paper No. 4, www.itopf.com.

Jernelov, A.2010. The Threats from Oil Spills: Now, Then and in the future. Ambio.Jul.39 (5-6):353-366 2-EPC.U.S.

Environmental pollution Centers (2017). https://www.environmentalpollutioncenters.org/oil- Spill/ causes/ Mervin Fingas, Ian Bier, Mark Bobra, and Sandra Callag (1991). Studies on the Physical and Chemical Behavior of oil And dispersant Mixtures. International Oil Spill Conference Proceedings: March 1991, Vol. 1991, No. (1): 419-426. Pp.

Ogeleka, D.F.Tudararo-Aherobol, L.E. (2011). Assessment of The Toxicological Effects of Dispersant on Fresh and rackish water shrimp .Pol.J.Environ stud.20. (5):1267- 1270.

Rempec, (2011). Guidelines for the use of dispersants for Combating oil pollution at sea in the Mediterranean region Part II: Basic information on dispersants and their application.

Saad, M.A.H. (1978). Seasonal Variations of some Physico- chemical Conditions of Shatt al-Arab Estuary, Iraq. Estuarine and Coastal Marine Science J., 6: 503-513.

Swedmark, M; Granmo, A.and Kollberg, S. (1973). Effects of oil dispersants and oil emulsions on marine animals. Water Research Volume, 7, November, 1649-1672.

Uddin, S.; Gevao, B., Al-Ghadban, A. N.; Nithyanadan, M.;Al-Shamroukh, D. (2012). Acidification in Arabian Gulf –Insights from pH and temperature measurements. J. Environ. Monit. Kuwait 14(5):1479-1482.

Effect of Oil Spills Dispersant (OSD Green) Upon *Tilapia Zilli*

Manal K. Khalaf* Mazin A. Beden* Nijim M. Aziz**

*Dept. Marine Chemistry; **Dept. Marine Biology, Marine Science Center, University of Basrah, Basrah, Iraq

Abstract

General Company for Ports of Iraq used (OSD Green) as a dispersant of oil. This type of dispersant has been tested for toxicity and effect on aquatic environment. The tests were occurred on (*Tilapia*) fish by applying different concentration of dispersant (200, 400, 600, 800, 1000 and1500 mg/l) to identify its toxicity and impact on *Tilapia* fish. It was found the lethal concentration is (300mg/l). Fish activity has been studied under sub lethal concentration and their effect on fish stress, based on the gills and fins movement. This type of dispersion treatment should be avoided unless critical situation as it's harmful for aquatic environment and fish.

Key words: Dispersant, *Tilapia Zilli*