

Veselin NIKČEVIĆ

Zavod za suprotropske kulture i zaštitu od zagađenja, Bar

MINERALNA ULJA I NJIHOVO PONAŠANJE U MORSKOJ SREDINI

Rezime

Dobro je poznato da je morska sredina sposobna da asimiluje mineralna ulja uprkos unošenju nekoliko miliona tona u svjetska mora i oceane godišnje. Neočekivana slučajna izlivanja mineralnih ulja su obično najveća briga, jer ona često prouzrokuju vidna i veoma opasna zagađenja. Izliveno ulje u moru pretrpi brojne fizičke i hemijske promjene, od kojih neke vode njegovom nestajanju sa površine mora, dok druge prouzrokuju postojanost pojedinih njegovih komponenta, što zavisi u prvom redu od fizičkih i hemijskih karakteristika ulja, zatim od izliveno količine i klimatskih i oceanografskih uslova.

UVOD

„Mineralno ulje” je uobičajeni naziv za različite smješe hemijskih jedinjenja, koje se sastoje uglavnom od ugljenika i vodonika /ugljovodonici/. Procenat /težinski/ ova dva elementa, u različitim mineralnim uljima proizvedena širom svijeta, kreće se između 83 i 87% za ugljenik i između 11 i 14% za vodonik. Količine ostalih elemenata su neznatne, osim sumpora koji može doseći do 8% /trak/. Ukupan broj individualnih hemijskih jedinjenja u mineralnom ulju je između 10⁵ i 10⁶ i većina od njih se nalaze u težim frakcijama. Do sada je izolovano nekoliko stotina pojedinačnih jedinjenja /N o l l e r C., 1973/. Tri tipa ugljovodonika ulaze u sastav najmanje 95% svih mineralnih ulja: alkani /parafini/, cikloalkani /nafteni/ i aromati. Ostale dvije grupe hemijskih jedinjenja, prisutne u mineralnim uljima, su poznate kao asfalti i smole.

Mineralna ulja su tečnosti, čija se boja kreće od svijetlo-žute do neprozirno crne /asfaltenska ulja/. Ona mogu imati zeleno /parafinska/ ili plavo /naftenska/ prelivanje boja. Miris je neprijatan zbog prisustva sumpornih jedinjenja.

Prilikom izlivanja na površini mora mineralna ulja su izložena uticaju različitih fizičkih i hemijskih promjena, od kojih zavisi krajnja sudbina ulja. Svrha

ovog rada je, što objektivnije, na osnovu naučnih podataka, prikazati glavna svojstva, neke aspekte djelovanja i sudbinu mineralnog ulja u morskom ekosistemu.

Svojstva mineralnih ulja

Imajući u vidu sudbinu razlivenog ulja u moru, razlika se najčešće pravi između neperzistentnih ulja, koja teže da brzo nestanu sa površine mora i perzistentnih koja, suprotno ovome, veoma se polako razlažu i obično zahtijevaju primjenu odgovarajućeg čišćenja. Neperzistentna ulja uključuju kerozin, dizel i dr. dok većina sirovih ulja i ulja koja ostaju prilikom rafinerijske prerade imaju različite stepene perzistentnosti, zavisno od njihovih fizičkih svojstava i veličine izliva. Glavna fizička svojstva koja utiču na ponašanje izlivenog ulja u more su specifična težina, destilacione karakteristike, viskozitet i tačka tečenja. U Tabeli 1. su data svojstva nekih sirovih mineralnih ulja /Guide for Combating Accidental Marine Pollution in the Mediterranean, 1988/.

Specifična težina nekog mineralnog ulja je njegova gustina u odnosu na čistu vodu. Mnoga ulja su lakša nego voda i imaju specifičnu težinu ispod 1. Gustina teških ulja i derivata je obično izražena u odnosu na API težinu prema sledećoj formuli:

$$^{\circ}\text{API} = \frac{141,5}{\text{Spec.težina}} - 131,5$$

Uz to, bilo da se ulje širi ili ne, njegova gustina može isto tako dati neke pokazatelje ostalih svojstava ulja. Na primjer, ulja sa malom specifičnom težinom /visoka $^{\circ}\text{API}$ / obično su bogata isparljivim komponentama i veoma su tečna.

Destilacione karakteristike nekog ulja se odnose na njegovu isparljivost. Ako temperatura nekog ulja raste različite komponente dolaze na njihovu tačku ključanja i destiluju. Destilacione karakteristike se izražavaju kao izvorno svojstvo ulja koje destiluje u datom temperaturnom opsegu.

Viskozitet nekog mineralnog ulja je njegov otpor tečenju.

TABELA 1.: Svojstva mineralnih ulja

KATEGORIJA	DRŽAVA	TIP	SEPC,TEŽ.	VISKOZIT. /cSt/	TAC.TEČ. /°C/
1. Visok sadržaj parafina				na 38° C	
	Egipat	El Morgan	0,874	13	13
	Gabon	Gamba	0,872	28,5	30
	Libija	Es Sider	0,841	5,7	9
	Nigerij.	Nigerian Light	0,844	3,6	21

2. Prosječan sadržaj parafina			na 10° C	
Katar Katar	0,814		4,5	-18
USSR ROMASKIN SKAYA	0,859		20	-4
Alžir Zarzaitine	0,816		9	-15
Libija Brega	0,824		6,3	-18
Zueitina	0,808		5	-12
Iran Iranian Lig.	0,854		20	-4
Iran.Heavy	0,869		30	-7
Irak North.Iraq	0,845		9	-15
AbuDabi Abu Dhabi	0,830		6,2	-18
A.D.Zakum	0,825		5	-15
A.D.Umm Shao	0,840		6,5	-15
Norveš.Ekofisk	0,847		9	-4

3. Nizak sadržaj parafina.			na 10oC	
Alžir Hassi Mess.	0,802		3	<-30
Arzew	0,809		4,3	<-30
Nigeri. Nigerian M.	0,907		60	<-30
Nigerian E.	0,872		13	<-30
Kuvait Kuwait	0,869		30	-18
Saudi Arab.Light	0,851		12	<-30
Arabija Arab.Medium	0,874		29	-15
Arab.Heavy	0,887		80	<-30
Irak South.Iraq	0,847		13	-13
Oman Oman	0,861		25	-8
Venec. Tia Juana M.	0,900		70	<-30

4. Vrlo nizak sadržaj parafina - vrlo viskozno			na 38° C	
Venec.Bacshaquero	0,978		1280	-7
Tia Juana p.	0,980		2980	-3

Ulja sa visokim viskozitetom teško teku, dok ona sa manjim viskozitetom su više fluidna. Viskozitet opada pri višem temperaturama tako da su temperatura morske vode i opseg do kojeg ulje može apsorbirati toplotu iz sunca od velike važnosti.

Tačka tečenja je temperatura ispod koje neko ulje neće teći. Ako je spoljna temperatura ispod tačke tečenja, ulje će se ponašati kao čvrsto.

PROCESI „STARENJA” ULJA /WEATHERING PROCESSES/

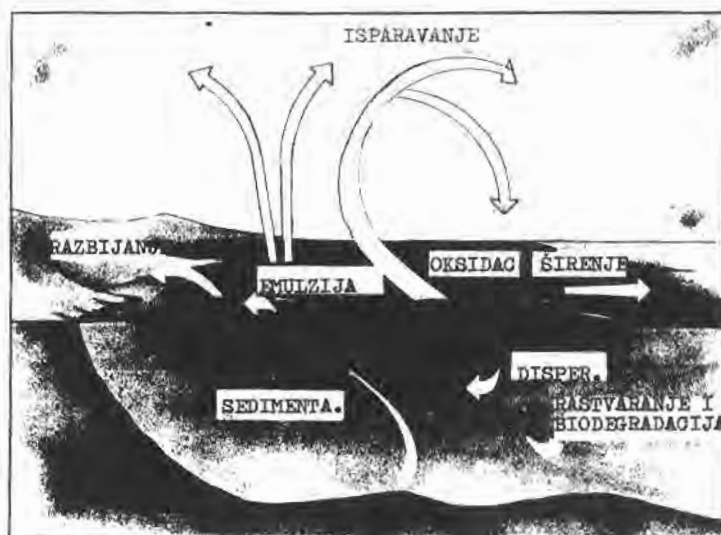
Fizičke i hemijske promjene koje izliveno ulje pretrpi ponekad se zajednički nazivaju procesi „starenja” ulja /Weathering Processes/. Ti različiti procesi su prikazani šematski na Slici 1. Poznavanje ovih procesa i kako oni djeluju na

promjenu prirode i sastava ulja sa vremenom je dragocjeno u pripremanju i izvodenju odgovarajućih planova u slučaju izlivanja.

Pošto mehanizmi međusobnog djelovanja između različitih „Weathering Processes” nisu dovoljno objašnjeni, oslanjamo se često na empirijske modele bazirane na vrsti ulja odnosno na njihovoj specifičnoj težini pri čemu, u većini slučajeva, manja specifična težina ulja znači manju perzistentnost. Jedan od načina na koji se određuje perzistentnost ulja je i polu-vrijeme života. To je vrijeme potrebno da nestane 50% ulja sa površine mora, a ovaj model uključuje i sve važne efekte „starenja” ulja /stvaranje emulzija i sl./ Perzistentnost ulja u odnosu na fizičke karakteristike i polu-vrijeme života se određuje na osnovu opažanja na samom terenu, pri čemu uticaj imaju vremenski i klimatski uslovi.

Širenje

Najvidljivija karakteristika izlivenog ulja na površini mora je njegova težnja za širenjem pod kombinovanim dejstvom sila gravitacije, viskoziteta i površinskog napona. Glavna sila kojom se ulje u početku širi je njegova težina. Ovo gravitaciono širenje se brzo zamijeni efektima površinskog napona. Za vrijeme ovih početnih perioda, širenje ulja kao koherentne mrlje i brzina su takode pod uticajem viskoziteta ulja. Ulja visokog viskoziteta se šire polako i sva ulja pri temperaturama ispod njihove tačke tečenja teško se šire. Poslije nekoliko časova mrlja počinje da se prekida i dolazi do formiranja uskih traka /windrows/ paralelno sa pravcem vjetra. U ovom periodu



SLIKA 1.:
Sudbina
izlivenog
ulja
uključujući
„weathering
processes”.

fluidnost ulja postaje manje značajna, jer dalje širenje je prvenstveno prouzrokovano turbulencijom na površini mora. Promjene u brzini širenja su prouzrokovane hidrografskim uslovima kao što su struje, efekti plime i oseke i brzina vjetra /D o r č i ć., 1979/. Istovremeno sa širenjem i kretanjem ulja po površini mora dešavaju se i svi drugi prirodni procesi prouzrokovani fizičkim i hemijskim promjenama ulja: isparavanje, rastvaranje, oksidacija, stvaranje emulzija, disperzija, biodegradacija, sedimentacija.

Isparavanje

Nekoliko časova nakon izlivanja mineralnog ulja većina isparljivih frakcija će se izgubiti u atmosferi. Brzina i stepen isparavanja su određeni, u prvom redu, isparljivošću ulja. Veći dio komponenata sa niskom tačkom ključanja uglavnom će ispariti. Brzina početnog širenja ulja takođe utiče na isparavanje, jer na većoj površini brže će ispariti lakše komponente. Uzburkana mora, velike brzine vjetera i visoke temperature će još povećati brzinu isparavanja /P i c e r M., 1977/. Izliveni derivati, kao što su kerozin i dr., mogu kompletno ispariti u roku od nekoliko časova, a laka sirova ulja mogu izgubiti isparavanjem do 40% za vrijeme prvog dana /B u c h a n a n I., H u r f o r d N.,/1988/. Suprotno, teška sirova ulja i pojedina goriva pretrpe malo isparavanja. Ulje će poslije isparavanja imati povećanu gustinu i viskozitet, što će uticati na dalje procese „starenja„ ulja/ Weathering Processes/.

Disperzija

Talasi i turbulencija na površini mora djeluju na mrlju tako što dolazi do stvaranja uljnih kapljica različitih veličina. Male kapljice ostaju u suspenziji dok se velike vraćaju nazad na površinu iza mrlje, gdje mogu ili da se sjedine sa ostalim kapljicama, čime se obnavlja mrlja, ili da se šire u vrlo tanki film. Kapljice dovoljno male da ostanu u suspenziji počinju se miješati u vodenom stubu i na taj način mogu pojačati druge procese, kao što su biodegradacija i sedimentacija. Brzina prirodne disperzije je prilično velika što zavisi od prirode ulja i uslova koji vladaju na moru, a najbrža je u prisustvu otvorenih talasa. Debljina sloja, odnosno filma, koja zavisi od količine razlivenog ulja i stepena širenja, je važan faktor za brzinu disperzije, pri čemu manje kapljice nastaju iz tankih filmova. Ulja koja ostaju fluidna i mogu se nesmetano širiti, pomoću ostalih Weathering Processes, mogu potpuno dispergovati, pri nekim umjerenim uslovima koji vladaju na moru, za nekoliko dana. Viskozna ulja ili ona koja formiraju stabilne voda - u ulje emulzije teže da formiraju debeli sloj u obliku sočiva na vodenoj površini i pokazivaće malu težnju ka disperziji. Takva ulja mogu postojati nekoliko nedelja./ Response to Marine oil Spills,1987/.

Stvaranje emulzija

Mnoga ulja teže da absorbiraju vodu i formiraju emulzije tipa voda - ulje, koje na taj način povećavaju zapreminu zagađivača. Takve emulzije su često ekstremno viskozne i svi ostali procesi „starenja“, ulja su usporeni. Ovo je glavni razlog perzistentnosti lakih i srednjih ulja na površini mora. U umjerenim morskim uslovima većina ulja brzo formira emulzije, čija stabilnost zavisi od koncentracije asfaltena. Ulja koja sadrže asfaltene više od 5% teže da formiraju stabilne emulzije, često nazivane kao „chocolate mousse“, dok ona sa manjim sadržajem disperguju /B u c h a n a n I., H u r f o r d N., 1988/. Emulzije se mogu ponovo razdvojiti na ulje i vodu ako se zagrijavaju pomoću sunčeve svjetlosti, pod mirnim uslovima, ali kada se razbiju o obali. Brzina stvaranja emulzija prvenstveno zavisi od uslova na moru, iako viskozna ulja teže da absorbiraju vodu mnogo sporije. Prilikom vjetrova jačine više od 3 bofora, neka slabo viskozna ulja mogu absorbirati između 60 i 80% vode /zapreminski/ za otprilike 2-3 sata, dok vrlo viskozna ulja mogu za 10 ili više sati absorbirati 10% vode pod istim uslovima i čak poslije nekoliko dana sadržaj vode rijetko prelazi 40% /V i r a r a g h a v n T., M a t h a v a v a n g N., 1988/. Absorpcijom vode obično se mijenja crna boja ulja u smeđu, oranž ili žutu. Kako se količina absorbovane vode povećava, gustina emulzije se približava gustini morske vode.

Rastvaranje

Brzina i stepen do kojeg se neko ulje rastvara zavisi od njegovog sastava, stepena širenja, temperature mora, turbulencije i stepena disperzije /B u c h a n a n I., H u r f o r d N. 1988/. Teške komponente sirovog ulja su uglavnom nerastvorne u morskoj vodi, dok lakše komponente prvenstveno aromatski ugljovodonici kao što su benzen i toluen, su slabo rastvorni. Međutim, ove komponente su vrlo isparljive, tako da se gube brzo isparavanjem, 10-1000 puta brže nego pomoću rastvaranja pri čemu je rastvorljivost nafte oko 0,1 ppm /P i c e r M., 1977/.

Oksidacija

Molekuli ugljovodonika reaguju sa kiseonikom pri tome i dolazi do njihove transformacije u rastvorne produkte ili do kombinovanja i formiranja perzistentnih nakupina /„katran“/. Ove oksidacione reakcije su potpomognute sunčevom svjetlošću i mnoge brže će se odvijati kada je ulje rašireno u tanki film. Ultravioletno zračenje ubrzava oksidaciju i pod idealnim uslovima ovim procesima može nestati 0,1% izlivenog ulja dnevno Response to Marine Oil Spills, 1987/.

Oksidacija debljih filmova visokoviskoznih ulja ili voda - u ulje emulzija se mnogo sporije odvija. To je razlog što dolazi do formiranja jedinjenja sa većom molekularnom težinom, koja formiraju spoljni zaštitni omotač. Na primjer, smolne nakupine /„katran“, -tar balls/ koje ponekad nalazimo na obalama obično

sadrže čvrstu spoljnu koru kombinovanu sa partikulama sedimenta i predstavljaju veoma neugodne zagađivače plaža /P i c e r M., 1977/.

Sedimentacija

Pojedini teški ostaci mineralnih ulja imaju specifičnu težinu veću od 1, tako da će tonuti u slatkim ili slanim vodama. Tonjenje se obično izvodi pomoću prijanjanja partikula sedimenta ili organske materije za ulje. Neka teška sirova ulja, kao što su ona iz Venecuele, isto tako kao i većina teških goriva i voda - u ulje emulzija, imaju specifičnu težinu blizu 1 i usled toga zahtijevaju vrlo male partikule materija da bi prevazišli specifičnu težinu morske vode (oko 1,025). Treba očekivati da i temperatura utiče na ponašanje ulja jer na svakih 10°C temperature gustina morske vode će se promijeniti samo 0,25% dok će se gustina ulja promijeniti za 0,5% /Response to Marine oil Spills, 1987/. Priobalne vode su često pune suspendovanih čestica što stvara povoljne uslove za sedimentaciju. To je manje vjerovatno u otvorenom moru, ali zato zooplankton može omaškom uzeti čestice ulja za vrijeme hranjenja i na taj način se stvaraju čestice koje padaju na dno mora /B u c h a n a n L, H u r f o l d N., 1988/.

Biodegradacija

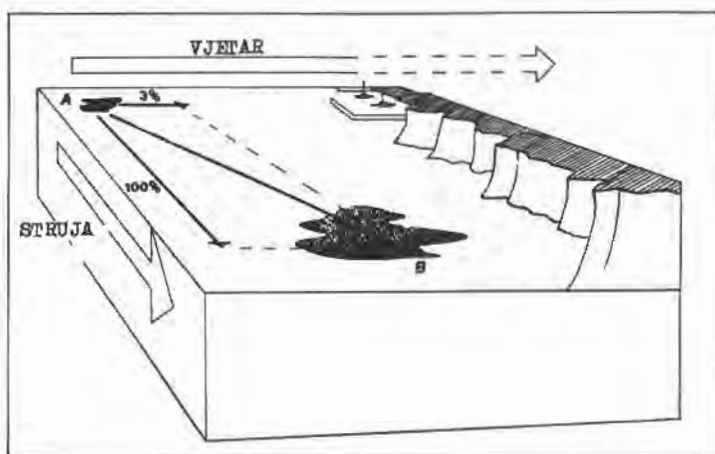
Morska voda sadrži niz morskih mikroorganizama /bakterije, gljive/ koji mogu iskoristiti ulje kao izvor ugljenika i energije. Takvi mikroorganizmi su široko rasprostranjeni u moru i mnogo više su prisutni u zagađenim vodama, kao što su one koje primaju industrijske otpadne vode i netretirane komunalne otpadne vode. Glavni faktori od kojih zavisi brzina biodegradacije su temperatura, raspoloživi kiseonik i hranjive soli, prvenstveno jedinjenja azota i fosfora /K e n n i c u t t M., 1988/. Svaka vrsta mikroorganizama teži da degradira specifičnu grupu ugljovodonika. Niz bakterija egzistiraju i kao one koje su sposobne da degradiraju i više vrsta jedinjenja u sirovom ulju, a isto tako neka jedinjenja su otporna na uticaj ovih mikroorganizama. Iako mikroorganizmi nisu uvijek pristupni u dovoljnom broju, naročito u otvoreno more, u pogodnim uslovima oni se umnožavaju brzo, a proces postaje limitiran nedostatkom hranljivih soli i kiseonika /K e n n i c u t t M., 1988/. Pošto mikroorganizmi žive u morskoj vodi, biodegradacija se može desiti samo pri ulje/voda kontaktu. Stvaranje uljnih kapljica u moru, odnosno prirodna ili hemijska disperzija, povećavaju raspoloživi prostor za biološku aktivnost i time dolazi do povećavanja biodegradacije.

KRETANJE IZLIVENOG ULJA

Jednako je značajno predvidjeti moguće kretanje mrlje kao i promjene u ponašanju ulja poslije izlivanja. Sami zadatak predviđanja pozicije ulja može biti izvršen samo ako su na raspolaganju podaci o vjetrovima i strujama jer oba činioca doprinose kretanju ulja.

Empirijski se može naći da će se ulje kretati niz vjetar otprilike sa 3% brzine

vjetra. U prisustvu morskih struja dodatno kretanje ulja, ekvivalentno jačini strujanja, će biti nadodano na kretanje koje je izazvano vjetrom /B u c h a n n I., H u r f o r d N.,1988/. Sasvim blizu kopna, jačina i pravac struja plime i oseke, moraju biti uzeti u razmatranje, ali dalje prema otvorenom moru njihov uticaj je obično manje značajan, jer one su kružne i teže da se ponište. Na ovaj način ako poznamo vjetrove i struje koje vladaju u datom momentu, moguće je predvidjeti kretanje ulja od poznate pozicije, kao što je prikazano na Slici 2. Ova prosta kalkulacija može se veoma lako uraditi, ali stvar postaje vrlo komplikovana i oduzima mnogo vremena, ako se moraju uzeti u obzir i struje plime i oseke. Za ovakve kalkulacije mogu se koristiti kompjuterski programi koji sadrže podatke o kretanju vodenih masa i konfiguraciji obale za specifično geografsko područje. Podaci o vjetru, lokaciji izlivanja i dr. su onda samo dodatne informacije koje se zahtijevaju. Pouzdanost takvih modela zavisi od tačnosti podataka o kretanju vode i vjetra. Često su oni kombinovani sa matematičkim modelima simuliranih „Weathering Processes“ da bi se predvidjela kompletna sudbina izlišenog ulja.



SLIKA 2.
Uticaj
brzine
vjetra /3%/
zajedno
sa brzinom
struje /100%/
na kretanje
ulja od A do B.

ZAKLJUČCI

Na osnovu prikazanog materijala mogli bi se izvesti sledeći zaključci:

1. Godišnje se u morsku sredinu unese nekoliko miliona tona mineralnih ulja /sirova nafta i derivati/, što može imati ozbiljne posledice na brojne priobalne aktivnosti i na sve one koji na bilo koji način koriste morska bogastva.
2. Ulaskom mineralnog ulja u more dolazi do stvaranja tzv. uljne mrlje, koja se pod uticajem vjetra, struja i talasa brzo širi. Osim toga, ulje će na morskoj površini biti pod uticajem fizičkih i hemijskih procesa koji će uticati na njegovo ponašanje u moru.
3. Proces širenja, isparavanja, disperzije, stvaranja emulzije i rastvaranja su

veoma značajni neposredno po izlivanju ulja, dok su oksidacija, sedimentacija i biodegradacija procesi koji određuju krajnju sudbinu ulja.

LITERATURA

1. N o l l e r C./1973/: Kemija organskih spojeva, Tehnička knjiga, Zagreb.
2. Guide for Combating Accidental Marine Pollution in the Mediterranean /1988/, Regional Oil Combating for the Mediterranean Sea, Monoel Island Malta.
3. D o r ě i ć I./1973/: Kontrola širenja ulja na morskoj površini s osvrtnom na opremljenost jugoslovenskih luka, Druga konferencija o zaštiti Jadrana, Zbornik referata/Dru ga knjiga/,345-356.
4. P i c e r M./1977/:Onečišćenje mora naftom i njenim derivatima, Pomorski zbornik, knji ga 15,437-470.
5. B u c h a n a n I.,H u r f o r d N./1988/: Methods for Predicting the Physical Changes in Oil Spill at Sea, Oil & Chemical Pollution 4,N°. 4,311-328.
6. Response to Marine Oil Spills /1987/, The International Tanker Owners Pollution Fede ration Ltd, London.
7. V i r a r a g h a v a n T., M a t h a v a n G.N./1988/: Treatment of Oil-In-Water Emulsi ons using Peat, Oil & Chemical Pollution 4,N°.4,311-328.
8. K e n n i c u t t M./1988/: The Effect of Biodegradation on Crude Oil Bulk and Molecu lar Composition, Oil & Chemical Pollution 4,N°.2,89-112.