

توزع الفحوم الهيدروجينية الأليفاتية (AHs) في الرسوبيات الشاطئية البحرية لمصب نهر الكبير الجنوبي

الدكتور عصام محمد *
الدكتور عماد حويجة **
الدكتور محمد ناصر ***

تاريخ الإيداع 7 / 4 / 2009. قُبِلَ للنشر في 8/6/2009

□ الملخص □

جمعت عينات رسوبية شاطئية من تسعة مواقع في منطقة مصب نهر الكبير الجنوبي خلال الفترة الزمنية الممتدة من 5/7/2004 ولغاية 20/6/2005 ، وجرى استخلاصها ودراستها نوعياً وكيمياً باستخدام تقانة الكروماتوغرافيا الغازية مع كاشف تشرد اللهب GC-FID من أجل تحديد الفحوم الهيدروجينية الأليفاتية (AHs). تراوحت تراكيز الـ (AHs) في الرسوبيات المدروسة ما بين (1793.7 ng/g (dry wt. - nd. سجلت أعلى تراكيز الـ (AHs) في الموقعين L/S₉ و L/S₈ على يمين المصب من الجانب السوري بالمقارنة مع التراكيز المسجلة في الموقعين L/S₆ و L/S₇ على يسار المصب من الجانب اللبناني. لاحظ توزع لـ n-الألكانات ذات السلاسل الطويلة (n-C₂₂ to n-C₃₄) بكميات معتبرة في جميع المواقع. كما وجد توزع لـ n-الألكانات ذات السلاسل القصيرة (n-C₁₂ to n-C₂₁) في جميع العينات. لاحظ أيضاً أن تراكيز (AHCs) كانت متقاربة مع التراكيز التي توجد في مناطق أخرى على الشاطئ الشرقي للمتوسط.

الكلمات المفتاحية: فحوم هيدروجينية أليفاتية- بيئة بحرية- مصدر حيوي - مصدر بشري - رسوبيات.

* أستاذ - قسم الكيمياء - كلية العلوم - جامعة تشرين - اللاذقية - سورية

** أستاذ - قسم الكيمياء - كلية العلوم - جامعة تشرين - اللاذقية - سورية

*** أستاذ مساعد - قسم الكيمياء - كلية العلوم - جامعة تشرين - اللاذقية - سورية

Distribution of Aliphatic Hydrocarbons (Ahs) in Shore Marine Sediments of Estuarine- Alkabeer Aljnouby River.

Dr. Issam Mohammad*
Dr. Imad Hwejh**
Dr. Mohammad Nasser***

(Received 7 / 4 / 2009. Accepted 8/6/2009)

□ ABSTRACT □

Samples of shore marine sediments from nine sites of estuarine- Alkabeer Aljnouby River were collected during the period (5/7/2004-20/6/2005). The samples were extracted to determine their quantitatively and qualitatively content of Aliphatic (AHs) using GC-FID technique. The concentration of (AHs) ranged between nd - 1793.7 ng/g (dry wt.). The highest concentrations of (AHs) were reported in L/S₉ and L/S₈ on the right side of river estuarine (Syrian sector) in comparison with L/S₆ and L/S₇ on the left of river estuarine (Lebanon sector). The distribution of n-alkanes showed significant quantities of long chain n-alkanes (n-C₂₂ to n-C₃₄) in all stations. In addition, short chain n-alkanes (n-C₁₂ to n-C₂₁) was present in all samples. In general, the concentration of (AHs) was similar to that found in other regions on the east coast of the Mediterranean.

Key words: Aliphatic hydrocarbons, marine environment, biogenic source, anthropogenic source, sediments.

* Professor, Department of Chemistry , Faculty of Science, Tishreen University, Lattakia, Syria.

** Professor, Department of Chemistry , Faculty of Science, Tishreen University, Lattakia, Syria.

*** Associate Professor, Department of Chemistry , Faculty of Science, Tishreen University, Lattakia, Syria.

مقدمة:

ازداد التلوث البيئي بالهيدروكربونات البترولية ازدياداً واسعاً جداً، نظراً للاستخدامات المدنية الحديثة للمنتجات البترولية مثل الغازولين والكيروسين وزيت الوقود والزيوت المعدنية والأسفلت [1]. تعدّ الفحوم الهيدروجينية من المكونات الأساسية للبترول وتعود بمصادرها إلى مصادر طبيعية *natural sources* ومصادر بشرية *anthropogenic sources* [2,3].

تشمل المصادر البشرية طرح المخلفات النفطية من مصادرها المختلفة (مصافي تكرير النفط، ناقلات النفط، ماتقله السيول والأنهار... الخ) والتلوث بمياه الصرف الصحي المدني والمجاري الساحلية الأخرى، وتشكل جميع هذه العوامل عاملاً مهماً في إحداث تلوث محلي مزمّن بجوار مصبات الأنهار والمرافئ والمنشآت الساحلية [4].

تعدّ الألكانات النظامية مكوناً مهماً للهيدروكربونات الأليفاتية التي توجد في البترول والوقود الأحفوري *fossil fuel*، كما تعدّ الالكانات النظامية مكوناً مسيطراً للهيدروكربونات ذات المنشأ الحيوي، وتمّ تشخيصها في عدد من الكائنات البحرية [5-7]، وتجدر الإشارة إلى أن الألكانات النظامية ذات المنشأ البترولي لا تظهر فيها سيطرة واضحة للسلاسل الطويلة ذات العدد الفردي من ذرات الكربون [8,9]، في حين تكون الألكانات النظامية العائدة في منشئها إلى مصادر حيوية غير ثابتة (متغيرة) تبعاً لكمية الكائنات الحية التي توجد في منطقة الدراسة.

يحتاج تلوث الرسوبيات في مصبات الأنهار إلى تقييم مناسب وتام، وبما أنه لا توجد دراسات سابقة تغطي التلوث بالمشنقات النفطية في منطقة مصب نهر الكبير الجنوبي، تأتي أهمية هذه الدراسة من ناحية تحديد الهيدروكربونات الأليفاتية في الرسوبيات الشاطئية لمنطقة مصب نهر الكبير الجنوبي ومحاولة تحديد مصادرها. تمّ في هذا البحث دراسة عينات رسوبية جرى اعتيائها من تسعة مواقع في منطقة مصب نهر الكبير الجنوبي تهدف إلى تقييم واقع التلوث بالهيدروكربونات الأليفاتية فيها.

أهمية البحث وأهدافه:

يهدف البحث إلى تحديد الفحوم الهيدروجينية الأليفاتية (AHS) في الرسوبيات الشاطئية لمصب نهر الكبير الجنوبي، ويقع ضمن أهداف برنامج الأمم المتحدة للبيئة الممثل بالمرحلة الثالثة phase III بغية تقييم واقع تلوث الشاطئ الشرقي للبحر الأبيض المتوسط. يُسهم هذا البحث في تقييم جودة مياه الشاطئ ورفع المقترحات المناسبة في حال وجود تلوث للحد منه.

طرائق البحث ومواده:**1- مناطق الاعتيان:**

جرى تحديد تسعة مواقع للدراسة شملت (مصب النهر (موقع واحد)، مقابل المصب (أربعة مواقع)، يمين المصب (موقعين)، يسار المصب (موقعين)) وفق الإحداثيات الموضحة في الجدول (1) والشكل (1)، وذلك على النحو الآتي:

أ- موقع واحد من مصب النهر (L/S_1).

ب- أربعة مواقع مقابلة لمصب النهر (L/S_2 و L/S_3 و L/S_4 و L/S_5) وعلى امتداد 2 km و 1 km و 500 m و 300 m داخل البحر على الترتيب).

ج- موقعان على يسار المصب من الجانب اللبناني (L/S7 و L/S6 على بعد 1 km و 2 km من الشاطئ على الترتيب).

د- موقعان على يمين المصب من الجانب السوري (L/S9 و L/S8 على بعد 1 km و 2 km من الشاطئ على الترتيب).

الجدول (1) إحداثيات المواقع التسع المنتقاة للدراسة على مصب نهر الكبير الجنوبي

المحطات	الإحداثيات		العمق (m)	البعد عن الشاطئ (m)	ملاحظات
	خط العرض	خط الطول			
L/S ₁	E035° 58.633`	N34° 38.049`	3	-50	داخل مجرى النهر
L/S ₂	E035° 58.301`	N34° 37.942`	4	300	أمام مصب انهر
L/S ₃	E035° 58.061`	N34° 37.887`	10	500	أمام مصب انهر
L/S ₄	E035° 57.762`	N34° 37.912`	13.5	1000	أمام مصب انهر
L/S ₅	E035° 57.134`	N34° 37.858`	13	2000	أمام مصب انهر
L/S ₆	E035° 57.931`	N34° 37.525`	14.5	2000	جنوب مصب النهر (الجانب اللبناني)
L/S ₇	E035° 58.353`	N34° 37.508`	7	1000	جنوب مصب النهر (الجانب اللبناني)
L/S ₈	E035° 58.072`	N34° 38.311`	6.5	1000	شمال مصب النهر (الجانب السوري)
L/S ₉	E035° 58.705`	N34° 38.385`	12	2000	شمال مصب النهر (الجانب السوري)



الشكل (1) : منطقة الدراسة ومواقع الاعتيان المنتقاة على مصب نهر الكبير الجنوبي

تم القيام بأربع جولات اعتيان في 5/7/2004 و 3/12/2004 (صيف وخريف 2004)، و 14/3/2005 و 20/6/2005 (شتاء وربيع 2005)، وبفاصل زمني مدته ثلاثة أشهر، جمعت خلالها العينات الرسوبية من المواقع المدروسة بغية تحديد الفحوم الهيدروجينية في العينات الرسوبية.

جرى الاعتيان من المواقع قليلة العمق باستخدام أنبوب خاص من البولي فينيل كلوريد (P.V.C)، حيث تم غرز الأنبوب بشكل شاقولي حتى عمق 20 cm وأخذت الطبقة السطحية من محتوى الأنبوب حتى العمق 5 cm، أما العينات من المواقع العميقة فجمعت بواسطة كراب Van veen grab، أخذت العينات ووضعت بعد ذلك في صفايح من الألمنيوم وحفظت في صندوق مبرد بالتلج. نقلت بعد ذلك إلى المخبر، وحفظت في الجمادة عند الدرجة - 20 °C لوقت الاستخلاص والتحليل.

2- استخلاص العينات:

تم استخلاص ومعالجة وفصل وتركيز العينات وفقاً للإجراءات المرجعية المعتمدة [10,11]، إذ استخلصت العينات الرسوبية باستخدام جهاز سكسوليه. وبعد تركيز الخلاصة جرت معالجتها بواسطة قطرة من الزيت للتخلص من الكبريت لتصبح الخلاصة بذلك جاهزة للتحليل اللاحق (تنظيف وفصل وتحليل على جهاز الكروماتوغرافيا الغازية GC)

3- تنظيف المستخلصات وتجزئتها:

تهدف هذه العملية إلى استبعاد الشوائب وإقصاء الفحوم الهيدروجينية الكلورية، وتهيئة المستخلصات للحقن على جهاز الكروماتوغرافيا الغازية GC بهدف تحليلها ودراسة مكوناتها. اعتمدت لهذه الغاية مبدأ الكروماتوغرافيا الامتزازية على السيليكاجيل، وذلك باستخدام عمود زجاجي عبارة عن سحاحة زجاجية سعتها 50 ml وقطرها الداخلي 1 cm مجهزة بصنوبر. جهز بالطريقة الرطبة وفق الترتيب الآتي: وضعت في أسفله قطعة من الصوف الزجاجي وملء بـن-هكسان وأضيف 10 ml من السيليكاجيل، ثم 10 ml من الألومينا وأخيراً أضيف 1 g من Na_2SO_4 اللامائية لمنع تشوه سطح العمود [12]. لقد تم تنقية جميع المواد المستخدمة في عملية التنظيف والتجزئة (كبريتات الصوديوم، الصوف الزجاجي، السيليكاجيل، الألومينا) بواسطة جهاز سكسوليه لمدة 8 ساعات وباستخدام مزيج من المذيبات العضوية (ن-هكسان + ثنائي كلورميثان) بنسبة (1 : 1، v/v). جففت الكبريتات بعدها في فرن عند الدرجة 400 °C، أما السيليكاجيل والألومينا فجففت عند الدرجة 60 °C بغية طرد المذيب، ونشطت قبل الاستخدام عند الدرجة 200 °C لمدة 4 ساعات، ثم جرى تخميلها بالماء (5% من وزنها ماء)، لتصبح جاهزة للاستخدام في حشوة العمود. جرى تحميل المستخلص على الطبقة العلوية ضمن عمود التجزئة الكروماتوغرافي، حيث جرى تمليص الفحوم الهيدروجينية باستخدام ن-هكسان + ثنائي كلورميثان كطور متحرك، حيث جرى فصل ثلاث قطرات هي: القطفة الأولى (F₁): تضم الفحوم الهيدروجينية الأليفاتية، وتم الحصول عليها بتمليص العمود بـ 20 ml من ن-هكسان. القطفة الثانية (F₂): تضم الفحوم الهيدروجينية العطرية الخفيفة وتم الحصول عليها بتمليص العمود بـ 30 ml من مزيج ن-هكسان + ثنائي كلورميثان بنسبة (10 : 90). القطفة الثالثة (F₃): تضم الفحوم الهيدروجينية العطرية الثقيلة وتم الحصول عليها بتمليص العمود بـ 20 ml من ن-هكسان + ثنائي كلورميثان (50 : 50). جمع المذيب المملص في القطفتين F₂ و F₃، وتم تركيزه بتيار خفيف من الأزوت الجاف والنقي حتى الحجم 1ml، بهدف تحليله بقناة الكروماتوغرافيا الغازية.

4-التقانة المستخدمة في التحليل:

جرى تحليل المستخلصات بتقانة الكروماتوغرافيا الغازية (GC) مستخدمين لهذه الغاية جهازاً من نوع Varian موديل 3800 مزود بكاشف FID يدعى بكاشف تشتت اللهب، الذي يتمتع بحساسية عالية للمركبات الهيدروكربونية ويعمل بنظام درجة حرارة ثابتة ونظام البرمجة الحرارية. تم استخدام عمود شعري من نوع DB-1(CP-sil 5 CB) ، أبعاده 30 m x 0.32 mm. i. d. وتبلغ سماكة الطور السائل الساكن 0.25 µm استخدم غاز الأزوت بمنزلة الغاز الحامل وبسرعة تدفق قدرها 2 ml/min ، وأجريت عملية الفصل وفق البرنامج الحراري الآتي:

$$60^{\circ}\text{C} (0 \text{ min}) \xrightarrow{6^{\circ}\text{min}} 280^{\circ}\text{C} (6 \text{ min}) \text{ isothermal}$$

بلغت درجة حرارة الحاقن والكاشف 300 °C و 325 °C على الترتيب، وقد تم يدوياً حقن حجم مقداره 2 µl من مستخلص كل عينة باستخدام حاقن ميكروئي بهدف التحليل.

النتائج والمناقشة:

1- محتوى العينات الرسوبية المدروسة من المواد العضوية:

تم تحديد كمية المادة العضوية القابلة للاستخلاص (E.O.M.) Extractable organic matter في الرسوبيات المدروسة، وذلك بتبخير حجم معلوم من الخلاصة العضوية (فوق 100 µl) ، وحساب وزن الفضالة بعد تبخير المذيب ، حسب كمية المادة العضوية القابلة للاستخلاص من العلاقة الآتية:

$$\text{وزن الفضالة}(\mu\text{g}) \times \text{حجم الخلاصة}(\text{ml}) \times 1000 = \text{المادة العضوية القابلة للاستخلاص}(\mu\text{g/g})$$

$$\text{الحجم المتبخر}(\mu\text{l}) \times \text{وزن العينة المستخلصة}(\text{g})$$

تغيرت النسبة المئوية للمادة العضوية القابلة للاستخلاص في الرسوبيات المدروسة تبعاً لطبيعة الرسوبيات فيها. تميزت رسوبيات المحطات L/S₉ و L/S₈ و L/S₇ و L/S₆ بأنها ذات طبيعة رملية ناعمة جداً، بينما كانت رسوبيات المحطات L/S₅ و L/S₄ و L/S₃ و L/S₂ ذات طبيعة رملية ، إلا أنها أكثر خشونة من رسوبيات المحطات السابقة، أما رسوبيات المحطة L/S₁ فكانت ذات طبيعة رملية مع وجود طمي. يوضح الجدول (2) كمية المادة العضوية القابلة للاستخلاص (E.O.M.) في الرسوبيات والمياه المدروسة.

الجدول (2) كمية المادة العضوية القابلة للاستخلاص (E.O.M.) في الرسوبيات المدروسة (mg/g dry wt.)

المحطة الجولة	L/S ₁	L/S ₂	L/S ₃	L/S ₄	L/S ₅	L/S ₆	L/S ₇	L/S ₈	L/S ₉
05/07/2004	0.365	1.589	1.059	1.88	0.371	1.449	1.125	0.86	1.14
03/012/2004	0.805	1.551	0.326	1.482	1.899	1.098	0.896	0.819	1.175
14/03/2005	2.247	1.85	1.956	1.907	0.942	0.477	1.135	1.058	1.52
20/06/2005	1.137	1.159	1.173	0.92	1.611	1.393	1.367	2.577	4.863

2- محتوى العينات الرسوبية المدروسة من الفحوم الهيدروجينية الأليفاتية (AHS):

سمحت الدراسة والأعمال المخبرية المنفذة على العينات المدروسة بتحديد هوية الفحوم الهيدروجينية الأليفاتية (AHs) وتحديد تراكيزها

لحظ ظهور تغيرات واسعة في تراكيز (AHs) في الرسوبيات المدروسة تغيرات واسعة تبعاً لنوع الرسوبيات، إذ تجمعت هذه المواد بشكل رئيس مع المادة العضوية في الرسوبيات [13,14] ، وسجلت التراكيز العالية من الـ (AHs) في المواقع L/S₆ و L/S₇ و L/S₈ التي تميزت رسوبياتها بأنها ناعمة جداً وتحتوي على كمية كبيرة من المادة العضوية المستخلصة.

لحظ من الجدول (3) أن التراكيز الكلية للفحوم الهيدروجينية الأليفاتية في رسوبيات المواقع L/S₁ و L/S₂ و L/S₃ تراوحت ما بين nd-805.3 ng/g و 264.2-692.4 ng/g و 118.2-723.1 ng/g من الوزن الجاف على الترتيب ، في حين تراوحت التراكيز الكلية لهذه المركبات في المواقع L/S₄ و L/S₅ و L/S₆ بين 316.1-713.9 ng/g و 150.7-729.7 ng/g و 183.2-569.8.7ng/g من الوزن الجاف على الترتيب جدول (4).

أما التراكيز الكلية للـ (AHs) في المحطات L/S₇ و L/S₈ و L/S₉ كما هو موضح في الجدول (5) فكانت أعلى من التراكيز المسجلة في المواقع السابقة ، وتراوحت بين 313-514.3 ng/g و 322.2-991.7 ng/g و 417.4-1793.7 ng/g من الوزن الجاف على الترتيب ، من ناحية ثانية، لاحظ أن تراكيز هذه المركبات في الموقعين L/S₈ و L/S₉ الواقعين على يمين المصب من الجانب السوري أعلى منها في الموقعين L/S₇ و L/S₆ الواقعين على يسار المصب من الجانب اللبناني، وقد يعود ذلك إلى أن التيارات البحرية تتجه من الجنوب إلى الشمال، الأمر الذي يؤدي إلى نقل هذه الملوثات باتجاه الجانب السوري، مما يسبب ازدياد تراكيز هذه المركبات في الموقعين L/S₈ و L/S₉ الواقعين على يمين المصب من الجانب السوري.

اختيرت العلاقة التالية :

$$CPI = \frac{2(C_{27} + C_{29})}{C_{26} + 2 C_{28} + C_{30}}$$

للتمييز بين المصادر البترولية والحيوية للملوثات [15] ، إضافة إلى اعتماد النسبة pristane/phytane (pri./phyt.) التي تشير عندما تكون أكبر من الواحد إلى مصادر بترولية حديثة [16,17] وأيضاً عندما تكون قيمة CPI (carbon preference index) قريبة من الواحد يكون التلوث ناتجاً عن المشتقات النفطية، مثل الديزل Diesel وزيوت المحركات وغيرها نظراً لتعادل تراكيز الأقران من الفحوم الهيدروجينية [11,18-21] ، في حين تكون أغلب الألكانات الموجودة في الشموع النباتية والطحالب والنباتات المائية وغبار الطلع هي سلاسل ذات عدد فردي من ذرات الكربون [22] فإن وجودها في الرسوبيات المدروسة سيؤدي إلى رفع قيمة قرائن CPI لتزيد أكثر قليلاً عن الواحد ، هذا يعني أنه يمكن لقرائن CPI أن تكون مؤشراً يدل على المساهمة النسبية لنظامي الألكانات من المصادر الحيوية بالمقارنة مع المصادر الصناعية. نستنتج من خلال النتائج التجريبية الموضحة في الجداول (3,4,5) أن قيم CPI قريبة من الواحد ، كما نلاحظ أن النسبة (pri./phyt.) أكبر من الواحد ، الأمر الذي يشير إلى أن النشاط البشري والمصادر البترولية المختلفة هي الأساس في تكوين الفحوم الهيدروجينية الأليفاتية في رسوبيات هذه المحطة.

أثبتت الدراسات أن العينات الملوثة بالمصادر البترولية تكون فيها التراكيز المرتفعة للالكانات متمركزة حول C₁₈ ، في حين يعزى تجمع التراكيز المرتفعة من الفحوم الهيدروجينية حول C₂₉ إلى المصادر الحيوية للتلوث [23-25] . نلاحظ من خلال النتائج التجريبية التي حصلنا عليها وفق الجداول (3,4,5) أن التراكيز المرتفعة للألكانات متمركزة حول C₁₈، مما يدل على أن النشاط البشري هو المصدر الرئيس للفحوم الهيدروجينية الأليفاتية في رسوبيات هذه المحطات . يوضح الشكل (2) توزع الـ AHS في رسوبيات المواقع المدروسة

الجدول (3) تراكيز (AHS ng/g dry wet.) في رسوبيات المواقع L/S1, L/S2, L/S3 المدروسة على مصب نهر الكبير الجنوبي

الموقع الجولة	L / S1				L / S2				L / S3			
	5/7/2004	3/12/2004	14/3/2005	20/6/2005	5/7/2004	3/12/2004	14/3/2005	20/6/2005	5/7/2004	3/12/2004	14/3/2005	20/6/2005
C12	Nd*	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd
C13	nd	3.7	18.6	4.8	6.7	7.6	5.4	2.7	5.3	2.8	6.9	4.8
C14	nd	8.5	28.5	14	16.2	15.3	21.2	10.6	11.4	4.6	22.8	15.2
C15	nd	20.2	41.4	29	29.6	28.7	18.4	8.4	24.7	3.9	51.2	31.3
C16	nd	21.8	50.6	34.5	38.2	37.3	23.7	13.7	26.3	4	60.8	35.8
C17	nd	28.7	53.3	37.5	41.6	42.8	26.6	16.6	29.8	6.7	71.4	38.4
Pristine	nd	18.4	36.2	34.5	24.3	25.6	38	19.5	16	13.4	34	21.5
n octadecene	nd	19.1	58.1	17.5	112.2	124.7	166.9	47.5	58.5	5.3	69.5	46
Phytane	nd	12.8	31.2	33.3	19.6	20.8	26	13.7	11.5	6.8	26	16.8
C19	nd	28.3	51.2	32.4	39.8	40.2	53.6	16.6	26	9.3	67.6	37.4
C20	nd	22.5	49.6	26.3	37.2	36.7	49	14.5	24	7.4	63.6	35.5
C21	nd	22.7	43.2	22.9	31.4	29.6	41.9	10.7	18.7	5.7	50	28.2
C22	nd	14.3	48.4	18.8	30.2	31.3	32.8	16.4	15.5	6.5	45.2	26
C23	nd	13.6	34	13.5	23.6	22.4	33.3	11.7	10.9	5.6	36.3	21.4
C24	nd	9.2	30	12.8	17.4	16.8	31.2	10.4	9.9	3.6	25.6	16.7
C25	nd	7.7	29.1	11.6	16.7	18.1	26.2	8.7	8.2	2.5	20	13.2
C26	nd	5.8	29.4	10.1	17.2	18.6	13.2	6.6	8.8	4.8	12.3	10.3
C27	nd	3.7	24	7.3	12.2	13.4	9.6	4.8	6.5	2.7	9.2	7.3
Squalene	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd
C28	nd	5.5	24.4	7.6	12.5	13.4	11.4	5.7	6.6	4.4	8	7.6
C29	nd	7.2	27	9.5	14.1	15.3	14.8	7.4	7.4	6.2	12	8.6
C30	nd	5.2	24.7	7.5	12.7	13.8	10.4	5.2	5.2	4.2	7.4	7.5
C31	nd	5.8	24	6.9	12.1	11.6	14.8	4.8	7.4	2.8	9.4	6.9
C32	nd	3.4	30.3	7.2	18.2	17.5	13.8	4.6	6.4	2.6	8.8	6.3
C33	nd	2.6	18.5	5.2	6.5	7.8	10.2	3.4	3.5	2.4	4.8	5.2
C34	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd
ΣAHS	nd	290.7	805.3	404.7	596.1	609.3	692.4	264.2	380	118.2	723.1	447.9
Pri/phy		1.43	1.16	1.03	1.23	1.23	1.46	1.42	1.39	1.67	1.3	1.27
CPI		0.99	0.96	1.02	0.97	0.96	1.05	1.05	1.02	1	1.118	0.96

not detected-nd* (دون حدود عتبة الكشف)

الجدول (4) تراكيز (AHs ng/g dry wet.) في رسوبيات المواقع L/S4, L/S5, L/S6 المدروسة على مصب نهر الكبير الجنوبي

الموقع الجولة المركب	L / S4				L / S5				L / S6			
	5/7/2004	3/12/2004	14/3/2005	20/6/2005	5/7/2004	3/12/2004	14/3/2005	20/6/2005	5/7/2004	3/12/2004	14/3/2005	20/6/2005
C12	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd
C13	6	5.2	6.3	4.3	1.4	9.8	6.6	11.3	13	8.2	3.6	10
C14	20.2	17.2	20.9	11.6	4.8	26.4	12.5	21.2	19.5	15.5	6.8	18.9
C15	48.6	46.8	50.4	22.5	10.7	51.2	20.2	34.3	37.2	25	11.3	30.5
C16	58.7	50.1	60.9	26.3	12.7	59.9	25.2	42.8	41.6	31.4	13.8	38
C17	67.5	57.6	70	29.9	10.8	64.7	26.5	45.2	43.5	33	14.5	40
Pristine	34.6	29.5	35.9	15.4	7.4	34.6	15.5	26.3	24.3	19.2	8.5	23.4
n-octadecene	90.6	57.6	74.1	19.3	17.4	70.4	24.9	41.6	43.1	31	13.8	37.1
phytane	22.8	19.4	23.6	15	5.4	27	11.3	19.4	21.3	14.3	6.2	17.2
C19	63.7	54.4	66.1	28.5	14.1	63	25.7	43.7	40.7	32	14	38.8
C20	30.6	51.3	62.4	26.8	13.3	59.9	13.5	40	41	29.3	12.9	35.5
C21	47.2	42.8	52	22.4	10.4	47.8	21.2	36	38	26.4	11.6	32
C22	41.2	36.9	44.9	19.9	9.4	43.8	19.3	32.8	34.9	24	10.6	29.2
C23	28.4	29.3	35.7	15.9	7.6	35.3	16.9	28.7	26.9	21.2	9.3	25.7
C24	33.9	20.4	24.8	11.3	5.3	26.1	12.5	21.2	22.3	15.5	6.8	18.8
C25	20.8	15.6	19	9.1	4.2	22.2	11.7	19.9	20.7	14.6	6.4	17.7
C26	12.5	10.6	12.9	6.4	2.6	15.3	9.31	15.9	14.8	11.6	5.2	14.2
C27	8.2	7	8.5	4.5	1.9	10.7	6.8	11.6	14.7	8.5	3.7	10.3
squalene	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd
C28	7.4	6.3	7.7	4.4	1.7	14.4	6.8	11.3	10.2	8.5	3.8	10.5
C29	11.2	9.4	11.4	6.3	2.4	11	8	13.6	10.7	10	4.4	12.2
C30	6.5	5.6	6.8	4.1	1.4	11.6	7.2	12.2	13.6	8.9	3.9	10.8
C31	8.2	7	8.6	4.9	1.9	10.2	9.6	16.4	14.7	12	5.3	14.6
C32	7.3	6.2	7.5	4.5	1.8	7.2	7.5	12.7	13.9	9.3	4	11.3
C33	3.4	2.9	3.5	2.8	2.1	7.6	5.2	8.7	9.2	6.4	2.8	7.7
C34	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd
ΣAHS	689.5	589.1	713.9	316.1	150.7	729.7	333.9	567.8	569.8	415.7	183.2	504.2
Pri / phy	1.5	1.52	1.52	1.02	1.37	1.28	1.37	1.36	1.14	1.35	1.37	1.36
CPI	1.14	1.13	1.13	1.11	1.16	0.80	0.98	0.98	1.04	0.98	0.97	0.98

الجدول (5) تراكيز (AHs ng/g dry wet.) في رسوبيات المواقع L/S7, L/S8, L/S9 المدروسة على مصب نهر الكبير الجنوبي

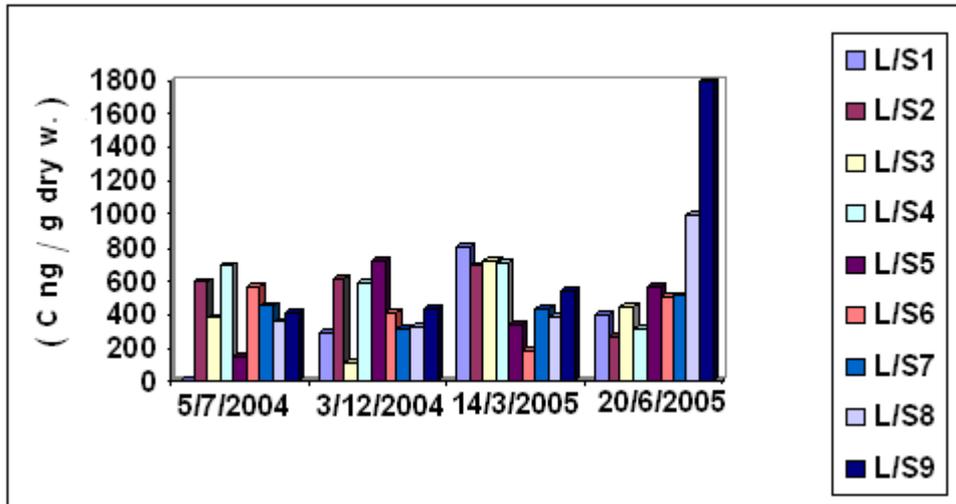
الموقع الجولة المركب	L / S7				L / S8				L / S9			
	5/7/2004	3/12/2004	14/3/2005	20/6/2005	5/7/2004	3/12/2004	14/3/2005	20/6/2005	5/7/2004	3/12/2004	14/3/2005	20/6/2005
C12	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd
C13	9	6.2	8.6	10.2	7	6.2	7.7	19.5	8.3	8.7	10.7	35.3
C14	17.9	11.7	16.4	19.2	13.2	11	14.5	36.9	15.6	16.5	20.3	66.7
C15	27.6	18.7	26.4	31	21.3	18	23.5	59.5	25.3	26.6	32.7	107.6
C16	34.5	23.5	33	38.7	26.7	23.5	29.3	74.4	31.6	33.2	40.9	134.5
C17	36.5	24.9	34.8	40.9	28.2	25	30.9	78.5	33.3	35	43.2	142
Pristine	21.2	14.5	21	23.7	16.3	13.3	17.9	45.6	19.4	20.4	25	82.4
n-octadecene	33.2	24.2	31.7	39.1	28.2	32.6	30.1	78.4	31.4	33.7	38.4	151.4

phytane	15.5	10.6	14	17.4	12	9	13.2	34.2	14.2	15.3	18.4	60.5
C19	35.3	24	33.7	39.6	27.3	23.3	29.9	76	32.3	34	41.7	137.4
C20	32.2	22	30.8	36.2	24.9	22.4	27.4	69.5	29.5	31	38.2	125.6
C21	29	19.8	27.7	32.5	22.4	20.9	24.6	62.5	26.6	28	24.4	113.2
C22	26.6	18	25.3	29.7	20.5	18.5	22.5	57.2	24.2	25.2	31.4	103.3
C23	23.3	15.9	22.3	26.2	18	16	19.7	50.2	21.3	22.4	27.6	90.7
C24	17	11.6	16.3	19.2	13.2	11.2	14.5	36.7	15.6	16.4	20.2	66.4
C25	16	10.9	15.3	18	12.4	12.8	13.6	34.5	14.7	15	19	62.5
C26	12.8	8.7	12.2	14.3	9.9	8.8	10.8	27.5	11.7	12.3	15.2	49.8
C27	9.3	6.4	8.9	10.5	7.2	6.3	7.9	20	7.8	9	11	36.3
squalene	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd
C28	9.5	7.3	9	9.85	7.5	6.7	8	20.3	8.6	9	11.2	36.5
C29	9.4	7.5	10.5	12.3	8.5	7.2	9.3	23.7	10	10.6	13	42.9
C30	9.8	6.7	9.3	10.9	7.5	6.7	8.3	21	8.9	9.4	11.5	30
C31	13.2	9	12.6	14.8	10.2	9.2	11.2	28.5	12.1	12.7	15.6	51.5
C32	10.2	7.1	9.8	11.5	7.9	8.8	8.7	22	8.7	9.8	12.2	39.9
C33	7.1	4.8	6.7	7.9	5.4	5.1	5.9	15.2	6.4	6.8	8.3	27.3
C34	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd
ΣAHS	455.8	313	435.4	514.3	353.4	322.2	389.4	991.7	417.4	441.1	540.1	1793.7
Pri/phy	1.36	1.36	1.50	1.33	1.35	1.47	1.35	1.33	1.36	1.33	1.35	1.36
CPI	0.89	0.98	0.98	0.92	0.98	0.98	0.98	0.98	0.94	0.98	0.97	1.03

نجد بمقارنة هذه النتائج مع تراكيز الفحوم الهيدروجينية في رسوبيات مناطق أخرى من حوض المتوسط وبعض مناطق العالم الموضحة في الجدول (6) أن التراكيز المسجلة في هذه الدراسة أخفض بكثير من التراكيز المسجلة في شواطئ مصر [26] وسورية (بجوار مصفاة بانياس) [27] وخليج Admiralty في ايسلندا [28] إلا أنها قريبة من التراكيز المسجلة في شاطئ مدينة اللاذقية [29] و في ميناء الفحل في سلطنة عمان [30] الجدول (6)

الجدول (6) تراكيز مركبات الـ (AHS ng/g dry wt.) في بعض مناطق حوض المتوسط ومناطق أخرى من العالم

المرجع	تراكيز AHCs (ng/g)	الموقع	المنطقة
[26]	1.3-69.9	على طول شاطئ مصر المتوسطي	مصر
[27]	4230-21120	مصفاة بانياس	سوريا
[28]	150-13280	Admiralty Bay	King George Island
[29]	13-824	اللاذقية	سوريا
[30]	130.2-385.2	Mina al Fahal	سلطنة عمان
الدراسة الحالية	nd - 1793.7	مصب نهر الكبير الجنوبي	سوريا



الشكل (2) توزيع الـ AHCs في رسوبيات المحطات المدروسة (ng / g dry w.)

الاستنتاجات والتوصيات:

1- نلاحظ من خلال النتائج التي تم التوصل إليها أنه يوجد تراكم للفحوم الهيدروجينية الأليفاتية في رسوبيات المواقع المدروسة، وكانت أعلى التراكيز في المواقع L/S9 و L/S8 و L/S9 و L/S8 وكانت التراكيز في الموقعين L/S8 و L/S9 الواقعين على يمين المصب من الجانب السوري أعلى منها في الموقعين L/S6 و L/S7 الواقعين على يسار المصب من الجانب اللبناني.

2- تمت الاستعانة بقرينة الكربون المفضل CPI وبعض الأدلة المستخدمة في المراجع لاسيما المتعلق منها بتجمع التراكيز العالية لهذه المركبات حول C₁₈ والنسبة (pri./phyt.) بغية إعطاء صورة أولية عن المصادر المحتملة للتلوث بمركبات (AHCs)، وتبين أن هذه المركبات تعود بمصدرها إلى مصادر بترولية ناتجة عن النشاط البشري.

3- لحظ بمقارنة هذه النتائج مع تراكيز الفحوم الهيدروجينية في رسوبيات مناطق أخرى من حوض المتوسط وبعض مناطق العالم أن التراكيز المسجلة في هذه الدراسة أخفض من التراكيز المسجلة في شواطئ مصر وسورية (جوار مصفاة بانياس) وخليج Admiralty في ايسلندا، إلا أنها قريبة مع التراكيز المسجلة في شاطئ مدينة اللاذقية و في ميناء الفحل في سلطنة عمان.

4- استناداً لهذه الدراسة لحظ وجود الفحوم الهيدروجينية الأليفاتية في المواقع المدروسة بتراكيز مرتفعة، لذا نقترح إجراء دراسات مستقبلية للوقوف على واقع التلوث بهذه المركبات من أجل الحد من انتشارها حفاظاً على الكائنات الحية البحرية التي تشكل إحدى الركائز الأساسية في السلسلة الغذائية.

المراجع:

- 1- NSIKAK U. ; JOSEPH P. ESSIEN . *Petroleum hydrocarbons contamination of sediments and accumulation in Tympanotonus fuscatus var. radula from the Qua Iboe Mangrove Ecosystem*, Nigeria, 96, № 2 ,2009, 238-244.
- 2-LAW, R. J. and BISCAYA, J. L., *Polycyclic aromatic hydrocarbons (PAH)-Problems and progress in sampling, analysis and interpretation*. Mar. Poll. , 29, 1994,235-241.
- 3- MEDEIROS, P. M. , BICEGO, M. C., CASTEIAO, R. M. ,ROSSO, C. D.,FILLMANN, G. and ZAMBONI, A. J.,*Natural and anthropogenic hydrocarbon inputs to sediments of Patos Lagoon Estuary*, Brazil. Environ. Int. , 31, 2005,77-87.
- 4- ABU-HILAL, A. ,H. and KHORDAGUI, H. K. ,*Petroleum hydrocarbons in the nearshore marine sediments of the United Arab Emirates*. Environ. Pollut. , 85, 1994,315-319.
- 5- REINHARDT, S. B. & VAN VLEET, E. S. ,*Lipid composition of twenty Two species of Antarctic mid-water Zooplankton and fish*. Marine Biology, 91, 1986,149-159.
- 6- GRIPPS, G. C.,*Hydrocarbons in the seawater and pelagic organisms of the southern Ocean*. Polar Biology, 10, 1990,393-402.
- 7-GRIPPS, G. C. & PRIDDLE, J.. *Hydrocarbons in the Antarctic marine environment*. Antarctic Science, 3, 1991, 233-250.
- 8-NRC(National Research Council).1985.*Oil in the sea,inputs, fates and, effects* .Washington, Dc;National Academy Press, 1985, 602.
- 9- UNEP, *Determination of petroleum hydrocarbons in sediments*. Ref. meth. , Mar. pollut. Stud. № 20 , Monaco Cedex:IAEA, 1991,97,
- 10- IAEA-MEL/MESL. *Training course on the measurements organochlorines and petroleum hydrocarbons in the environmental samples*, 1995, 117-121.
- 11- UNEP, *Determination of petroleum hydrocarbons in sediments*. Ref. meth. , Mar. pollut. Stud. № 20 , Nairobi , Kenya, 1992.
- 12-UNESCO. *Manual for monitoring oil and dissolved/dispersed petroleum hydrocarbons in marine water and beaches*, № 13, 1984, 1-9
- 13- LEE, W. S. ; ANDERSON, J. W. ; BLAYBLACK, J. F. and BARWELL-CLARKE, J. ,*Fate of polycyclic aromatic hydrocarbons in controlled ecosystem enclosures*. Environ. Sci. ,17, 1978, 282-286.
- 14- EVANS, K. M. ,GILLI, R. A. and ROBOTHAM, P. W. J. *The PAH and organic content of sediment particle size fractions*. Wat. Air Soil Pollut. , 51 , 1990 , 13-31.
- 15- NEFF, J. M. *Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in the Aquatic Environment*, Applied Science , London , UK, 1979.
- 16- READMAN, J. W.; FILLMANN, G. ; TOLOSA, I.; BARTOCCIM, J. ;VILLENEUVE, UJ. P. ; CATINNI, C. ;MEE, L. D.; *Petroleum and PAH contamination of the Black sea*.Mar. Pollu. Bull, 44 ,2002, 48-62.
- 17- VILLENEUVE, J. P. ; CARVALHO, F. P. ; FOWLER, S. W. ; CATTINI, C. ; *Levels and trends of PCBs, chlorinated pesticides and petroleum hydrocarbons in mussels from the NW Mediterranean coast; comparison of concentration in 1973/1974 and 1988/1989*. The science of the total environment, 237 ,238, 1999, 57-67.

- 18- COLOMBO, J. C. ; PELLETIER, E. ; BROCHU, C. ; and KHALIL, M. , *Determination of hydrocarbon sources using n-alkanes and polyaromatic hydrocarbon distribution indices*. Case study: Rio de la Plata Estuary, Argentina. *Environ. Sci. Technol.*, 23 , 1989, 888-894.
- 19- MAZUREK, M. ; SIMONEIT, B. R. T. In " *Identification and analysis of organic pollutants in air* ", Keith, L. H. , Ed.; Ann Arbor Science Butterworth Publishers. Wobum, MA, 1983 , 353-370.
- 20- KENNISH, M.J. , *Ecology of Estuarines : Anthropogenic Effects*. CRC, Boca Raton. FL. USA, 1992.
- 21- LYTLE, J.S. ; LYTLE, T.F. ; GEARING, G.M. and GEARING, P.J., *Hydrocarbons on benthic algae from the eastern Gulf of Mexico*. *Mar. Biol.*,51 ,1979 , 279-288.
- 22- KOLATTUKUDY, P.E. ; Ed. In. "*Chemistry and biochemistry of natural waxes* " ,Elsevier , Amsterdam, 1976 , 418
- 23- طعمة، نبيل ، المؤشرات الحيوية من الفحوم الهيدروجينية الأليفاتية في رسوبيات الحوض المائي لنهر سانت جونز فلوريدا، بتقانة GC-FID و GC-MS. مجلة جامعة دمشق للعلوم الأساسية، 2001 ، المجلد 17 ، العدد الثاني، 47-62.
- 24-CLARK, R.C. ; Jr. and J.S. FINLEY, *Techniques for analysis of paraffin hydrocarbons and for interpretation of data to assess oil spill effects in aquatic organisms*. *Proceeding, Joint Conference on Prevention and control of Oil Spills*. American Petroleum Institute. Washington. DC, USA. Marsh 13-15, 1973, 161-172.
- 25- TRAN, K. ; Yu C.C. ;and Zeng, E.Y., *Organic pollutants in the coastal environment off San Diego, California, 2. Petrogenic and biogenic sources of Aliphatic hydrocarbons*. *Environ. Toxicol. Chem.* 16, 1997, 2473-2483.
- 26- AHMAD, N. ; TAREK, S. ; AZZA, K. ; AMANY, E. ; ALY, A. *The distribution and Sources of polycyclic Aromatic Hydrocarbons in surface Sediments along the Egyptian Mediterranean coast*. *Environmental Monitoring and Assessment*, Vol. 124, № 1-3, 2007, 343-359.
- 27- محمد، عصام ؛ علاء الدين، فاتن ؛ محفوظ، هند ، مساهمة في دراسة توزيع المركبات الهيدروكربونية الأليفاتية (AHS) في رسوبيات ومياه شاطئ مدينة بانياس. مجلة جامعة تشرين للدراسات والبحوث العلمية-سلسلة العلوم الأساسية، المجلد 25 ، العدد 14، 2003، 91-114.
- 28- C.C. ,MARTINS, M. C. BICEGO, S. TANIGUCHI and R. C. MONTONE. *Aliphatic and polycyclic aromatic hydrocarbons in surface sediments in Admiralty Bay* . King George Island, Antarctica. *Antarctic Science* 2003,16 ,2,117-122.
- 29- محمد، عصام ؛ حويجة، عماد ؛ أغيورلي، محمد، أمير ، مساهمة في دراسة واقع المركبات الهيدروكربونية الأليفاتية (AHS) في رسوبيات شاطئ مدينة اللاذقية. مجلة جامعة تشرين للدراسات والبحوث العلمية-سلسلة العلوم الأساسية، المجلد 25 ، العدد 15، 2003، 80-57.
- 30- BADAWY, M. I.; AL-MUJANY, I. S. and HERNANDEZ, M. D. *petroleum-Derived hydrocarbons in water, sediment and biota from the Mina al Fahal coastal waters* , *Marine pollution Bulletin*, V. 26, № 8, 1993, 457-460.

