

مساهمة في دراسة توزيع المركبات الهيدروكربونية العطرية (PAHs) في رسوبيات ومياه شاطئ مدينة بانياس

الدكتور عصام محمد*
الدكتورة فاتن علاء الدين*
هند محفوض**

(قبل للنشر في 2003/9/24)

□ الملخص □

تناولت هذه الدراسة تحديد تراكيزمركبات الـ (PAHs) في رسوبيات ومياه شاطئ مدينة بانياس، شملت ستة مواقع ابتداءً من عرب الملك شمالاً ، حتى الفنار جنوباً ، خلال الفترة الممتدة من أيار 2000 إلى حزيران 2001 . تم التحري عن 19 مركب من مركبات الـ (PAHs) بالاعتماد على تقانة الكروماتوغرافيا الغازية وباستخدام كاشف تشرد اللهب (FID)، وأظهرت النتائج وجود تراكم للمركبات الهيدروكربونية العطرية في رسوبيات هذه المنطقة، حيث سجلت أعلى قيمة لـ (ΣPAHs) (3.931μg/g) في المحطة المقابلة لمجرور مصفاة بانياس، وأخفض قيمة (0.313μg/g) في محطة الفنار . من ناحية أخرى قمنا بمحاولة تحديد مصادر التلوث المحتملة بمركبات الـ (PAHs) في رسوبيات ومياه المنطقة المدروسة بالاعتماد على مؤشر Fluoranthene/Pyrene . بينت النتائج التي تم التوصل إليها انخفاض التقارب في تراكيز هذه المركبات في العينات الرسوبية لجميع المحطات خلال فترة الدراسة بالمقارنة مع القيمة العظمى (4000ng/g) لمجال التأثيرات الضعيفة (ER - L) الصادرة عن الإدارة الوطنية الأمريكية لمراقبة المحيطات والغلاف الجوي (USNOAA).

* أستاذ في قسم الكيمياء - كلية العلوم - جامعة تشرين - اللاذقية - سورية
** مرشحة لنيل درجة الماجستير - قسم الكيمياء - كلية العلوم - جامعة تشرين - اللاذقية - سورية

Contribution In The Study Of The Distribution Of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (Pahl)In Water And Surface Sediments Of Banias City Coast

Dr. Issam Mohamad*

Dr. Faten Alaedin*

Hind Mahfoud**

(Accepted 24/9/2003)

□ ABSTRACT □

This study deals with the determination of(PAHs) concentrations in sediments and coastal water of Banias city, and covers six sites from (Arab Almalek) in the north, till(Alfanar) in the south, during the period from May 2000 to June 2001.

Investigations included 19 compounds of (PAHs), employing the Gas Chromatography technique (GC), and a flame ionization detector (FID). Results revealed accumulation of (PAHs) in the sediments of this area, where the highest concentration of total PAHs (3.931 μ g/g) was reported in the station opposite to Banias refinery sewage system, and the lowest value (0.313 μ g/g) in the Alfanar site.

On the other hand, we made investigations to determine the potential source of contamination by (PAHs) compounds in sediments and coastal water of this area, depending on Fluoranthene/Pyrene index.

The reported results revealed a decrease to convergence in the concentrations of these compounds in the sedimentary samples of all sites during the study period relative to the max. value (4000ng/g) of the effects range -low (ER-L) issued by the United State national Oceanic and atmospheric administration (USNOAA).

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

** Master Student at Department of Chemistry, Faculty of Science, Tishreen University, Lattakia, Syria.

مقدمة:

نتيجة اعتماد الإنسان على البترول بصورة رئيسية في الحصول على الطاقة، ازداد حجم النفط الذي يدخل إلى المحيطات كل عام، لذلك تركز الاهتمام في الآونة الأخيرة على دراسة المركبات النفطية التي تساهم في تلوث البيئة، لاسيما البيئة البحرية وتشكل خطراً عليها.

تعد الفحوم الهيدروجينية العطرية متعددة الحلقات (PAHs) من الملوثات الخطرة الأكثر انتشاراً في حوض المتوسط [1]، نظراً لتعدد مصادر وصولها إلى البيئة البحرية من جهة وانتشارها على نطاق واسع في هذه البيئة من جهة أخرى [2]، وقد يكون وجودها ناجم إما من منشأ طبيعي، أو بشري يعود أساساً إلى ظواهر الاحتراق والتحلل الحراري للوقود الأحفوري أو الأخشاب ولانبعاث النواتج النفطية في الجو [3 - 4]، من ناحية أخرى، افترض بعض الباحثين إمكانية تصنيع مركبات الـ (PAHs) بواسطة الطحالب وحيدة الخلية أو البكتريا أو النباتات الراقية، كما استنتج باحثون آخرون أن الكائنات الحية تراكم هذه المركبات بدلاً من أن تقوم بتصنيعها، ومن الشائع أن الكائنات الحية المفترسة تراكم المواد الملوثة غير المستقرة بمعدلات أعلى من مصادرها الغذائية التي تتغذى عليها [5].

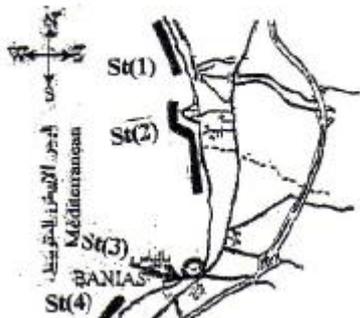
تتعرض مركبات الـ (PAHs)، بعد طرحها في البيئة البحرية لمجموعة من المتغيرات في خصائصها الفيزيائية والكيميائية والحيوية [6]، حيث تخضع لعمليات تفكك وتحلل ميكروبيولوجي وعمليات أكسدة كيميائية ضوئية، ويشير الوجود الدائم لهذه المركبات في الرسوبيات البحرية إلى أن ظاهرة التراكم تسيطر على عمليات التحلل في القوالب الرسوبية [7]، وتشكل النشاطات البشرية عموماً المصدر الرئيسي لهذه المركبات، كما يعد ارتباط مركبات الـ (PAHs) بالجسيمات السريعة الترسب الآلية الرئيسية لانتقال الهيدروكربونات من السطح إلى عمود الماء العميق ومن ثم تراكمها في الطبقات الرسوبية، حيث بينت العديد من الدراسات تواجدها في الرسوبيات البحرية [8-9]، وقد لوحظ خطرهما الذي تهدد به محيطها خاصة إذا وصلت إلى السلسلة الغذائية، كون بعضها يتمتع بخواص مسرطنة، كما يعتقد أنها تسبب طفرات وراثية وإتلاف للنظام المناعي [10-11]، مما يعكس تأثيرها المباشر على الكائنات الحية البحرية من جهة وعلى الإنسان المستهلك لهذه الكائنات من جهة أخرى [12].

تساهم هذه الدراسة في إعطاء فكرة أولية عن واقع المركبات الهيدروكربونية العطرية في رسوبيات ومياه شاطئ مدينة بانياس، التي تعد إحدى النقاط الساخنة HOTSPOT على شاطئ البحر الأبيض المتوسط ضمن القائمة الصادرة عن برنامج الأمم المتحدة للبيئة UNEP (1997) [13].

1-المواد والطرائق:

1-1-الإعتيان :

تم جمع العينات الرسوبية والمائية من النقاط المدروسة خلال الفترة الممتدة ما بين (أيار 2000 وحزيران 2001)، بمعدل طلعتين في الفصل الواحد من مواقع منتشرة على طول شاطئ مدينة بانياس على تماس مباشر مع مصادر متعددة للتلوث (صناعية، بشرية وبرية)، ويبين الشكل (1) مواقع الإ



1- عرب الملك St(1) : يمين مرفأ شركة نقل النفط.

- 2- مصفاة بانياس (St(2):مقابل مصب مجرور مصفاة النفط.
- 3-القيبات (St(3):ثلاث مصبات صرف صحي ومرقأ صيد بانياس.
- 4-المحطة الحرارية (St(4) : مخرج مياه التبريد.
- 5-المحطة الحرارية (St(5) : مدخل مياه التبريد الداخلة إلى مكثفات المحطة + مصب مياه عذبة.
- 6-الفنار (St(6) :صرف صحي محدود (شاليهات) + ينابيع مياه عذبة ، وهي محطة بعيدة نسبياً عن مصادر التلوث المباشر بالنفط .

تم اعتيان العينات الرسوبية بواسطة أسطوانة مصنعة من مادة الـ (P.V.C)، تؤخذ العينة وتوضع في صفائح من الألمنيوم وتحفظ في صندوق مبرد بالتلج، تنقل بعد ذلك إلى المختبر وتحفظ في جمادة عند الدرجة (-20°C) إلى حين استخلاصها، وللمقارنة، تم جمع عينات مائية من المحطات (2) St, (3) St, (4) St بالتزامن مع العينات الرسوبية، واستخدمت لذلك عبوات زجاجية تم تنظيفها مسبقاً بالماء والصابون وبالماء المقطر ثم غسلت بمحلات الاستخلاص وأخيراً بماء البحر في موقع الإعتيان ، وتم أخذ القياسات الهيدرولوجية للماء من (درجة حرارة، درجة الـ pH، تركيز الأكسجين المنحل DO₂، الناقلية الكهربائية، نسبة الملوحة)، وذلك باستخدام جهاز Multiline P4.

1-2-المواد الكيميائية:

استخدمت المواد الكيميائية التالية: كبريتات الصوديوم اللامائية، ألومينا، سيليكاجل، زئبق، ن-هكسان، ثنائي كلور ميثان وأسيتون وتتمتع جميعها بدرجة عالية من النقاوة.

1-3- الأدوات والأجهزة المستخدمة:

- 1 - فرن لتجفيف الأدوات.
- 2 -جمادة درجة حرارتها (-20°C).
- 3-ميزان تحليلي حساس.
- 4 - أعمدة كروماتوغرافية قطرها 1cm.
- 5- أجهزة استخلاص سوكسوليه Soxhlet.
- 6- جهاز كروماتوغرافيا غازية (GC) نوع Varian نموذج 3800 يعمل بالأعمدة التقليدية المعبأة والشعرية ويحوي ثلاثة أنواع من الكواشف (ECD, TSD, FID)، ومزود بتقانة حقن خاصة بالأعمدة الشعرية وفق نموذجين (Split, Splitless).

1-4- طريقة الاستخلاص :

استخلصت العينات المائية مباشرة بعد عملية الإعتيان وذلك تجنباً لحدوث تفكك للمركبات الهيدروكربونية وتمت معالجة العينات وفصلها وتركيزها بالإعتماد على الطريقة المتبعة من قبل منظمة اليونسكو العالمية الـ UNESCO [14]، في حين استخلصت العينات الرسوبية باستخدام جهاز سوكسوليه، بعد ذلك تركز الخلاصة الناتجة وتعالج بالزئبق لإزالة الكبريت، ثم تركز مرة ثانية حتى حجم 1ml بواسطة غاز الأوزون النقي وذلك وفق الطريقة المعتمدة من قبل الوكالة الدولية للطاقة الذرية (IAEA) [15]. تمرر العينات المائية والرسوبية عبر عمود (50×1cm) معبأ بالسيليكا والألو مينا المنشطة في الدرجة 200°C لمدة أربع ساعات والمخملة بـ 5% ماء منزوع الشوارد، ثم تفصل إلى ثلاث قطفات:

F1: (تتضمن المركبات الأليفاتية) ، تجمع بـ 20ml من ن-هكسان.

F2:(مركبات عطرية خفيفة) ، تجمع بـ 30ml من ن-هكسان + ثنائي كلور الميثان(10:90).
 F3:(مركبات عطرية ثقيلة) ، تجمع بـ 20ml من ن-هكسان + ثنائي كلور الميثان(50:50).
 5-1-الشروط التجريبية:

يركز حاصل جمع الجزأين F2+F3 لتحليل المركبات العطرية بإمرارها على جهاز كروماتوغرافيا الغازية ويتم فصلها وفق البرنامج الحراري التالي:

$60^{\circ}\text{C} \xrightarrow{6^{\circ}\text{C}/\text{min}} 280^{\circ}\text{C} \text{ (8min) Isothermal}$

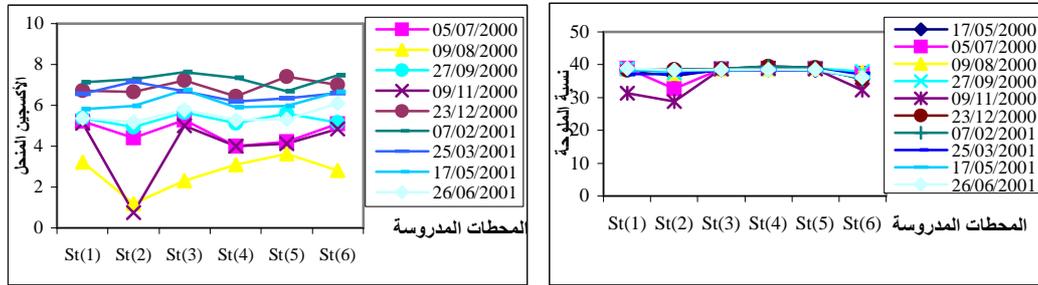
على عمود شعري من نوع (CP-Sil 5 CB) طوله (30m) وقطره(0.32mm) وسماكة فيلم الطور السائل (0.25 μm). كما استخدم غاز الأزوت النقي بمثابة غاز حامل لعملية فصل العينة، وبلغت سرعة تدفقه داخل العمود 2ml/min، وكانت درجة حرارة الحاقن 220 $^{\circ}\text{C}$ ، وباستخدام كاشف تشرّد للهب (FID) .

2- النتائج:

تبين هذه الدراسة نتائج تحليل مركبات (PAHs) في رسوبيات ومياه شاطئ مدينة بانياس خلال فترة الدراسة، وتوضح الجداول (1-9) قيم التراكيز الفردية والإجمالية لمركبات الـ (PAHs) في كل محطة في العينات الرسوبية والمائية التابعة للمناطق المذكورة، وتمت دراسة علاقات الارتباط بين مجموع العوامل الهيدرولوجية والتراكيز الكلية لمركبات الـ (PAHs) في العينات المائية للمحطات المدروسة.

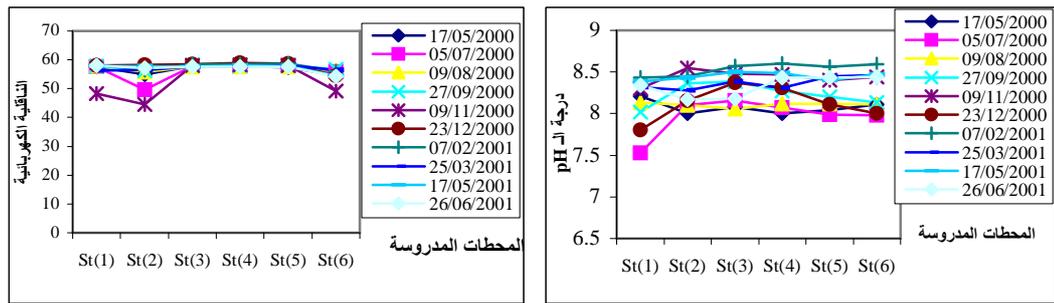
2-1-العوامل الهيدرولوجية :

تضمنت هذه الدراسة تحديد نسبة الملوحة (Salinity)، درجة حرارة المياه السطحية (Temperature)، درجة الحموضة pH، الناقلية الكهربائية (Conductivity) ، تركيز الأوكسجين المنحل (DO₂) ، بغية دراسة علاقات الارتباط بين مجموع هذه العوامل والتراكيز الكلية لمركبات الـ (PAHs) في المحطات المدروسة، وتوضح الأشكال (2-6) تغيرات تلك العوامل خلال فترة الدراسة.



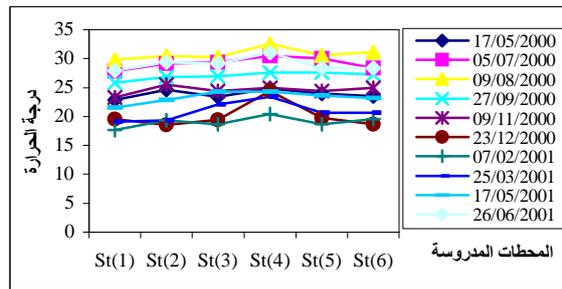
الشكل (3) : تغيرات نسبة DO₂ (mg/l) .

الشكل (2):تغيرات نسبة الملوحة Salinity(g /l) .



الشكل(5): تغيرات درجة الـ (pH) .

الشكل(4): تغيرات الناقلية الكهربائية (ms/cm) .



الشكل(6): تغيرات درجة الحرارة Temperature (°C) .

نلاحظ من خلال الأشكال السابقة تسجيل أخفض قيمة لدرجة الحرارة (17.7°C) في المحطة (1) خلال شهر شباط 2000، وأعلى قيمة (32.6°C) في المحطة (4) خلال شهر آب 2000 وهذا ما يتوافق مع التغيرات المناخية خلال الدورة السنوية والتي لوحظ من خلالها ارتفاع درجة حرارة المياه في جميع المحطات المدروسة في شهر آب 2000، وعلى الرغم من اختلاف زمن الإعتيان ما بين المحطات المدروسة في الطلعة البحرية الواحدة، وجد تباين ضعيف في درجات الحرارة ما بين هذه المحطات باستثناء مخرج مياه تبريد المحطة الحرارية والتي لوحظ ارتفاع درجة حرارة مياهها على مدار العام بالمقارنة مع حرارة المياه في المحطات الأخرى، في حين سجلت أعلى قيمة لنسبة الملوحة (39.4g/l) في المحطة (4) St في شهري كانون أول 2000 وشباط 2001، وأخفض قيمة (28.8g/l) في شهر تشرين الثاني 2000، وهذا ما يتوافق مع تغيرات الناقلية الكهربائية، حيث دونت أعلى قيمة (58.8ms/cm) في شهر كانون أول 2000، وأخفض قيمة (44.5ms/cm) في شهر تشرين الثاني 2000 للمحطات المذكورة نفسها، أما فيما يتعلق بالأوكسجين المنحل (DO_2)، فقد سجلت أخفض القيم له (0.74mg/l , 1.2mg/l) في المحطة (2) St المقابلة لمجرور مصفاة بانياس، وذلك خلال شهري آب وتشرين الثاني 2000 على الترتيب، وهذا مرده كما هو متوقع إلى تواجد طبقة زيتية كثيفة في العمود المائي خلال تلك الفترة من زمن الإعتيان، في حين سجلت أعلى قيمة (7.62mg/l) في المحطة (3) St خلال شهر شباط 2001، ومن الملاحظ انخفاض نسبة الأوكسجين المنحل في العينات المدروسة في كافة المواقع خلال شهر آب 2000، أما بالنسبة لتغيرات درجة الـ pH، فكانت متقاربة خلال مراحل الدراسة وتراوح ما بين ($7.53-8.59$) .

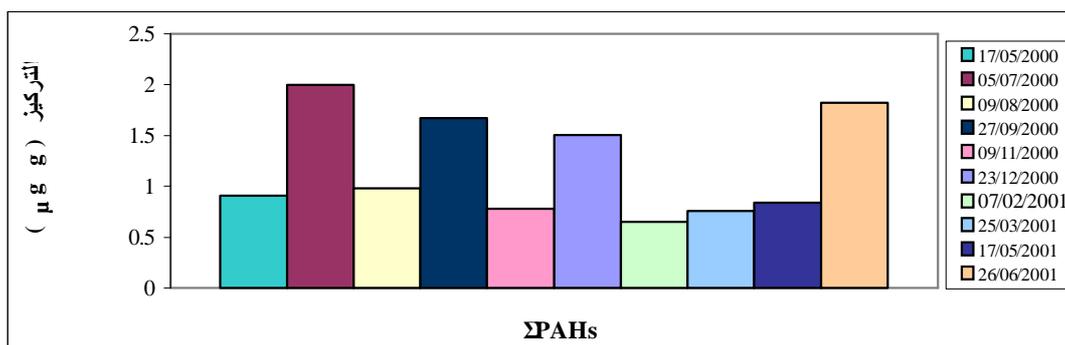
2-2 - العينات الرسوبية:

1-2-2 - عرب الملك (St(1):

سجلت تراكيز الـ (PAHs) في هذه المحطة أخفض قيم لها بشكل عام بالمقارنة مع بقية المحطات الأخرى، وتراوحت تراكيزها الإجمالية ما بين 0.648 µg/g في فصل الشتاء 2001 و 1.995 µg/g في بداية فصل الصيف 2000 وبقيمة متوسطة مقدارها 1.19 µg/g، وتم الكشف عن 18 مركب فقط، نظراً لانعدام ظهور أي مؤشر يدل على وجود مركب 1-Methylnaphthalene خلال فترة الدراسة، ويوضح الشكل (7) التراكيز الكلية لمركبات (PAHs) في رسوبيات هذه المحطة. ويبين الجدول (1) ظهور تراكيز منخفضة جداً إلى معدومة لمركبات ألكيل بنزن والمركبات العطرية ثنائية الحلقة، أما المركبات العطرية ثلاثية الحلقة فكان انتشارها أكبر وتراكيزها أعلى، وقد تراوحت ما بين (nd-161.1 ng/g) و (nd-188.8 ng/g) لكل من Fluorene و Anthracene على الترتيب، أما بالنسبة لـ Phenanthrene فتراوحت تراكيزه ما بين (nd-203.8 ng/g) مقابل قيم أعلى لمشتقاته تراوحت ما بين (4.48-968.4 ng/g) و (13.52-376.05 ng/g) لكل من 1-Methyl phenanthrene و 2-Methyl phenanthrene و Methyl-phenanthrene على الترتيب. وتبقى المركبات العطرية رباعية الحلقة، التي سجل فيها مركب 1-Methyl pyrene أعلى تركيز من بين مركباتها وبلغ 599.3 ng/g، في حين تراوحت تراكيز كل من Fluoranthene و Chrysene ما بين (2.29-279.1 ng/g) و (nd - 302.8 ng/g) و (7.67-442.98 ng/g) على الترتيب. وأخيراً مركب Pyrene الخماسي الحلقة والذي تراوحت تراكيزه ما بين 9.48 ng/g في فصل الربيع و 597.92 ng/g في بداية فصل الصيف.

الجدول (1): تراكيز مركبات الـ (PAHs ng/g dry wt.) في رسوبيات المحطة (St(1).

PAHS	Date	17/05/00	05/07/00	09/08/00	27/09/00	09/11/00	23/12/00	07/02/01	25/03/01	17/05/01	26/06/01
	Naphtalene	nd	2.62	nd	19.01	nd	nd	nd	nd	nd	1.25
1,2,4Triethyl benzene	nd	Nd	nd	nd	nd	nd	nd	1.07	1.25	nd	nd
1,3,5 Triethyl benzene	1.53	2.83	0.47	nd	0.36	nd	nd	0.98	1.14	nd	nd
1- Methyl naphtalene	nd	Nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd
1-Ethyl naphtalene	nd	3.16	nd	1.14	1.36						
Acenaphthyle	1.96	Nd	1.14	1.31							
Acenaphthene	nd	11.34	nd	4.05	nd	nd	nd	nd	nd	1.14	nd
2,3,6Trimethyl naphtalene	nd	Nd	1.87	10.80	1.45	nd	nd	nd	nd	nd	nd
Fluorene	81.10	112.82	0.65	161.10	0.51	nd	nd	nd	nd	nd	53.36
Phenanthrene	27.69	Nd	41.11	230.79	46.42	nd	46.49	43.90	23.43	37.14	37.14
Anthracene	11.99	19.81	23.25	188.88	21.42	nd	23.45	39.02	12.15	10.40	10.40
2- Methyl phenanthrene	398.61	968.36	47.65	55.59	37.06	15.72	4.48	5.23	9.86	278.82	278.82
1- Methyl phenanthrene	194.46	155.43	152.47	29.47	118.59	376.05	56.06	65.40	37.11	13.52	13.52
3,6 Dimethyl phenanthrene	30.96	155.00	14.57	153.47	11.34	nd	13.03	15.21	5.83	97.99	97.99
Fluoranthene	2.29	39.24	6.82	279.11	5.30	28.85	30.46	35.53	21.26	29.97	29.97
Pyrene	56.35	291.90	22.24	292.90	17.29	nd	102.30	119.36	302.80	76.25	76.25
1- Methyl pyrene	69.87	38.59	62.41	45.17	48.54	599.28	118.61	138.38	173.47	184.21	184.21
Chrysene	23.22	42.95	392.03	7.67	304.91	242.01	237.08	276.59	226.83	442.98	442.98
Perylene	9.48	151.40	214.89	192.95	167.13	242.85	14.43	16.84	22.78	597.92	597.92
ΣPAH(ng/g)	909.51	1995.45	980.43	1670.96	780.32	1504.76	648.44	757.85	840.19	1825.23	1825.23
Fluor/pyr	0.04	0.13	0.31	0.95	0.31	-	0.30	0.30	0.07	0.39	0.39



الشكل(7): التراكيز الكلية لمركبات (Σ PAHs μg/g dry wt.) في المحطة (St(1)).

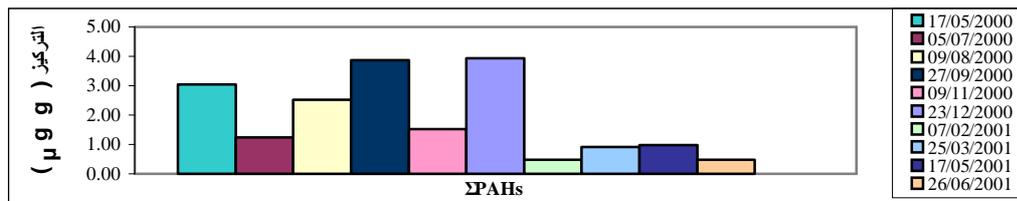
2-2-2- مصفاة بانياس (St(2)) :

حوت رسوبيات هذه المحطة على مزيج معقد من مركبات الـ (PAHs) تراوحت تراكيزها الكلية ما بين 0.473 μg/g في مطلع صيف 2001 و 3.931 μg/g في شتاء 2000، وبقيمة متوسطة مقدارها 1.90 μg/g وببين الشكل (8) التراكيز الكلية لمركبات الـ (PAHs) خلال فترة الدراسة، إضافة إلى الانخفاض الملحوظ في تراكيزها خلال عام 2001 بالمقارنة مع مثيلاتها في عام 2000. يلاحظ من الجدول (2) تواجد ملحوظ للمركبات أحادية وثنائية الحلقة مثل مركبات ألكيل بنزن وتراوحت التراكيز ما بين (nd-72.49ng/g) و (nd-47.74ng/g) لكل من 1,2,4-Tri-ethylbenzene و 1,3,5-Tri-ethylbenzene، بينما تراوحت تراكيز مركبات النفثالين ومشتقاته ما بين (nd-57.73ng/g) و (nd-206.32ng/g) و (nd-54.88ng/g) و (nd-) لكل من Naphthalene و 1-Methyl naphthalene و 1-Ethyl naphthalene 2,3,6 Triethylnaphthalene على التوالي. من ناحية أخرى سجلت المركبات ثلاثية الحلقة تراكيز متقاربة لكل من Acenaphthylene و Acenaphthene و Fluorene و Anthracene وتراوحت ما بين (nd-78.97ng/g) و (nd-56.14 ng/g) و (nd-67.18 ng/g) و (9.08-101.15ng/g)، بينما أعطت عائلة Phenanthrene تراكيز تراوحت ما بين (34.96 - 214.37ng/g) و (3.76-790.47ng/g) و (16.24-763ng/g) و (-2.57- 594.38ng/g) لكل من Phenanthrene و 2-Methyl phenanthrene و 1-Methyl phenanthrene و 3,6-Di methyl phenanthrene و كما لوحظ في هذه المحطة وصول تراكيز المركبات العطرية الثقيلة إلى أعلى قيم لها بالمقارنة مع مثيلاتها في المحطات الأخرى وتراوحت ما بين (36.52-419.94ng/g) و (-7.28- 840.75ng/g) و (17.74-1650.3ng/g) و (16.92-1788 ng/g)، لكل من Pyrene و Methyl pyrene و Chrysene و Pyrene على الترتيب.

الجدول(2): تراكيزمركبات الـ (PAHs ng/g dry wt.) في رسوبيات المحطة (St(2)).

Date	17/05/00	05/7/00	09/8/00	27/9/00	9/11/000	23/12/01	07/2/01	25/3/01	17/5/01	26/6/01
PAHS										
Naphtalene	nd	5.67	2.13	2.83	2.29	57.73	nd	nd	1.31	nd
1,2,4Triethy 1 benzene	72.49	nd	2.13	2.83	nd	43.49	1.20	26.60	nd	nd
1,3,5 Triethyl benzene	nd	nd	2.04	2.73	3.75	1.48	2.59	47.74	5.01	nd

1- Methyl naphthalene	nd	2.83	1.72	2.29	21.26	206.32	nd	nd	nd	nd
1-Ethyl naphthalene	nd	1.53	1.80	2.40	nd	40.37	nd	54.88	1.69	nd
Acenaphthyle	nd	nd	2.12	4.63	17.00	78.97	0.60	45.45	nd	nd
Acenaphthene	56.14	2.40	Nd	2.97	nd	40.60	18.04	4.16	4.84	nd
2,3,6Trimethyl naphthalene	11.23	2.07	9.40	12.54	nd	15.35	nd	11.39	nd	1.25
Fluorene	29.65	nd	21.42	28.56	nd	67.18	nd	13.41	nd	nd
Phenanthrene	62.78	74.85	123.28	214.37	119.52	102.44	88.45	120.06	67.92	34.96
Anthracene	36.38	60.39	75.86	101.15	99.26	37.36	9.08	61.48	12.78	39.29
2- Methyl phenanthrene	790.47	454.20	463.52	618.03	89.16	18.13	3.76	34.99	17.00	38.70
1- Methyl phenanthrene	134.94	174.95	81.18	108.24	16.24	75.52	114.83	262.96	763.00	28.01
3,6 Dimethyl phenanthrene	594.38	124.26	154.18	205.57	98.21	215.55	32.48	2.57	3.54	17.17
Fluoranthene	153.04	10.46	219.17	292.23	118.70	91.79	6.81	35.21	10.30	7.47
Pyrene	167.10	220.51	227.46	419.94	211.82	184.63	36.52	68.31	47.14	190.97
1- Methyl pyrene	89.76	30.85	7.28	9.70	103.01	840.75	41.09	32.14	8.34	20.98
Chrysene	129.76	37.71	112.34	56.46	268.47	1650.30	44.15	47.25	17.74	81.80
Perylene	708.28	45.13	1009.13	1788.00	350.33	162.83	73.52	42.40	19.86	16.92
ΣPAH(ng/g)	3036.40	1247.81	2516.16	3875.47	1519.02	3930.79	473.12	911.00	980.47	477.52
Fluor/pyr	0.92	0.05	0.96	0.70	0.56	0.50	0.19	0.52	0.22	0.04



الشكل(8): التراكيز الكلية لمركبات (Σ PAHs μg/g dry wt.) في المحطة (St(2)).

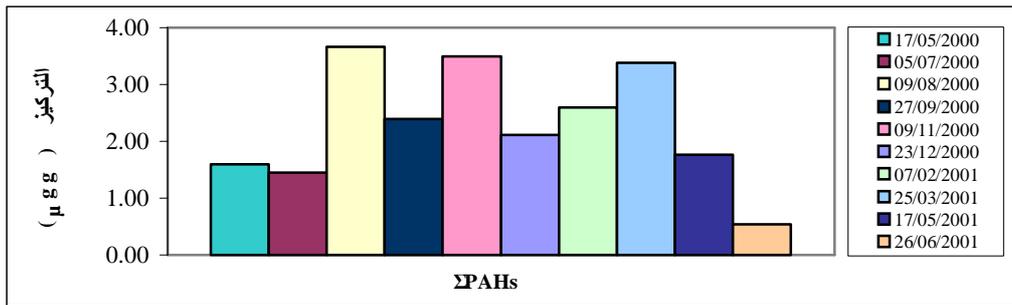
2-2-3- القبيات (St(3)):

نلاحظ في هذه المحطة انتشاراً واسعاً لمزيج من مركبات الـ (PAHs) ، تراوحت تراكيزها الكلية ما بين 0.539mg/g في مطلع صيف 2001 و 3.658mg/g في صيف 2000 وبقيمة متوسطة بلغت 2.30mg/g ، ويوضح الشكل (9) مجموع تراكيز مركبات الـ (PAHs) في رسوبيات هذه المحطة خلال فترة الدراسة. كما يبين الجدول (3) تواجد لمركبات ألكيل بنزن بشكل ملحوظ حيث تراوحت تراكيزها ما بين $(\text{nd} - 91.36\text{ ng/g})$ و $(\text{nd} - 88.3\text{ng/g})$ لكل من 1,2,4-Triethyl benzene و 1,3,5-Triethyl benzene على الترتيب، وهي أعلى قيم مسجلة لهذين المركبين خلال فترة الدراسة. كما تميزت المركبات ثلاثية ورباعية وخماسية الحلقة في هذه المحطة بتراكيزها المرتفعة والتي تراوحت ما بين $(\text{nd} - 154.04\text{ ng/g})$ و $(10.93-303.5\text{ng/g})$ و $(\text{nd}-159.48\text{ng/g})$ لمركبات Fluorene و Anthracene و Phenanthrene على الترتيب مقابل قيم أعلى لمشتقات الـ Phenanthrene تراوحت ما بين $(1.64-843.63\text{ ng/g})$ و $(12.1-863.5\text{ ng/g})$ و $(15.58-260.2\text{ ng/g})$ لكل من 2-Methyl- phenanthrene - و 1- Methyl phenanthrene و 3,6- Dimethyl phenanthrene على التوالي. أما بالنسبة لمركبات Fluoranthene و Chrysene و Pyrene و 1- Methyl pyrene و Perylene فقد تراوحت تراكيزها ما بين $(31.58-265.7\text{ng/g})$ و $(13.87-1170.2\text{ng/g})$ و $(34.43-392.1\text{ng/g})$ و $(6.73-739.78\text{ng/g})$ و $(49.10-826.66\text{ng/g})$ على الترتيب. وبشكل عام لوحظ

ارتفاع تراكيز تلك المركبات في هذه المحطة بشكل مشابه للمحطة (2) باستثناء مركب Fluoranthene، الذي بلغ أعلى تركيز له 824.48ng/g في مدخل مياه تبريد المحطة الحرارية

الجدول (3): تراكيز مركبات الـ (PAHs ng/g dry wt.) في رسوبيات المحطة (3) St.

PAHS	Date									
	17/5/00	05/7/00	09/8/00	27/9/00	9/11/00	23/12/00	07/02/01	25/3/01	17/5/01	26/6/01
Naphtalene	nd	nd	14.14	nd	19.51	nd	nd	7.99	nd	nd
1,2,4Triethyl benzene	1.31	nd	91.36	nd	23.54	37.71	nd	33.21	nd	nd
1,3,5 Triethyl benzene	nd	nd	88.30	2.94	16.90	24.42	nd	38.26	nd	nd
1- Methyl naphtalene	1.74	nd	47.99	nd	205.68	37.93	212.32	20.97	1.81	nd
1-Ethyl naphtalene	1.53	nd	30.59	2.51	55.32	36.41	29.12	28.96	112.49	nd
Acenaphthyle	1.42	nd	13.18	nd	26.49	91.56	73.25	76.80	1.25	nd
Acenaphthene	21.36	nd	19.92	22.78	nd	8.39	6.71	28.50	14.72	nd
2,3,6Trimethyl naphtalene	3.05	2.83	53.53	11.34	nd	nd	nd	22.70	1.31	nd
Fluorene	0.87	nd	154.04	23.22	24.74	27.03	21.63	74.98	26.05	nd
Phenanthrene	14.28	nd	159.48	10.90	75.43	72.27	57.81	68.25	55.64	nd
Anthracene	12.75	35.97	290.78	66.05	303.46	172.66	94.50	118.89	198.75	10.93
2- Methyl phenanthrene	568.54	614.22	165.31	843.63	174.51	35.21	28.17	370.72	61.48	1.64
1- Methyl phenanthrene	134.72	193.80	13.88	12.10	863.50	75.32	60.26	13.50	26.43	374.79
3,6 Dimethyl phenanthrene	37.39	110.53	82.10	86.76	260.18	108.35	86.68	90.39	87.04	15.58
Fluoranthene	164.37	51.78	212.80	251.08	253.66	148.13	118.50	265.74	189.33	31.58
Pyrene	202.74	212.01	53.02	392.11	221.38	84.04	67.23	363.76	99.68	34.43
1- Methyl pyrene	233.37	65.95	427.02	204.02	650.30	739.78	431.40	557.02	189.86	6.73
Chrysene	23.33	40.22	914.09	169.67	137.62	183.72	1170.20	936.35	271.73	13.87
Perylene	174.29	126.77	826.66	291.29	183.22	225.60	140.48	260.41	431.60	49.10
ΣPAH(ng/g)	1597.06	1454.08	3658.19	2390.40	3495.44	2108.53	2598.26	3377.40	1769.17	538.65
Fluor/pyr	0.81	0.24	4.01	0.42	1.15	1.76	1.76	0.73	1.90	0.92



الشكل (9): التراكيز الكلية لمركبات (Σ PAHs μg/g dry wt.) في المحطة (3) St.

2-2-4-مخرج مياه تبريد المحطة الحرارية (4) St:

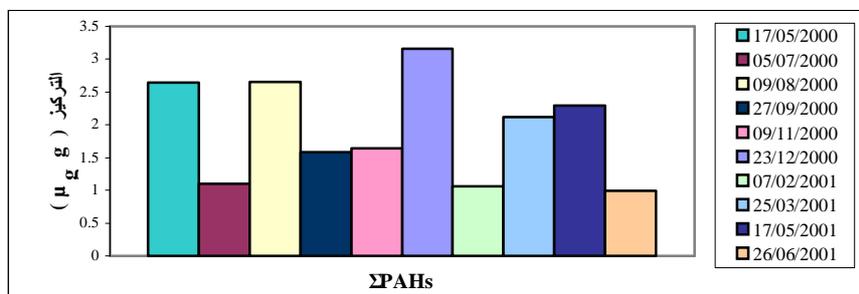
نلاحظ في هذه المحطة ظهور توزع لمزيج من مركبات الـ (PAHs) مشابه تقريباً للتوزع الحاصل في المحطتين (2) St و (3) St. وتراوحت التراكيز الكلية لمجموع مركبات الـ (PAHs) ما بين (0.994-3.158mg/g) وبقيمة متوسطة بلغت 1.923mg/g، ويوضح الشكل (16) نموذجاً لفصل هذه المركبات، كما يبين الشكل (10) التركيز الكلي لمركبات الـ (PAHs) في رسوبيات هذه المحطة خلال فترة الدراسة. كما يبين الجدول

(4) تراكيز هذه المركبات بدءاً من الـ Naphtalene ومشتقاته والتي تراوحت ما بين (nd-34.34ng/g) و (nd-) و (65.01ng/g) و (nd- 76.0ng/g) و (nd - 41.12ng/g) و (nd-93.11ng/g) و (nd-79.3ng/g) لكل من Naphtalene و 1,2,4-Triethyl benzene و 1,3,5-Triethyl benzene و Methyl naphtalene و 1-Ethyl naphtalene و 2,3,6-Trimethyl naphtalene على التوالي. من ناحية أخرى سجلت مركبات Acenaphthylene و Acenaphthene تراكيز مرتفعة في هذه المحطة خلال فترة الدراسة بالمقارنة مع المحطات الأخرى تراوحت ما بين (nd- 298.71ng/g) و (nd-56.24ng/g) على الترتيب. في حين لوحظ تقارب في تراكيز المركبات العطرية ثلاثية الحلقة في هذه المحطة مع مثيلاتها في المحطات الأخرى، وتراوحت ما بين (nd-114.51ng/g) و (6.76-142.57ng/g) و (12.32-395.54ng/g) و (14.88-723.76ng/g) و (4.14-748.34ng/g) و (4.53-272.4ng/g) لكل من الـ Fluorene و Phenanthrene و Anthracene و 2-Methyl phenanthrene و 1-Methyl phenanthrene و 3,6-Dimethyl phenanthrene على التوالي. وتجدر الإشارة إلى ارتفاع تراكيز بعض مشتقات Phenanthrene على وجه التقريب في هذه المحطة كما هو الحال في معظم المحطات الأخرى مقارنة مع مركب Phenanthrene نفسه. أما المركبات العطرية رباعية وخماسية الحلقة فتراوحت تراكيزها ما بين (10.52-155.20ng/g) و (14.60-288.74ng/g) و (17.77-523.61ng/g) و (18.92-798.7ng/g) و (4.58-333.34ng/g) لكل من Fluoranthene و Pyrene و pyrene و 1-Methyl Perylene و Chrysene على الترتيب.

الجدول (4): تراكيز مركبات الـ (PAHs ng/g dry wt.) في رسوبيات المحطة (4) St.

Date	17/05/00	05/7/00	9/08/00	27/9/00	9/11/00	23/12/0	07/2/01	25/3/01	17/5/01	26/6/01
PAHS										
Naphtalene	10.03	nd	8.44	nd	11.35	34.34	23.26	1.00	1.31	nd
1,2,4Triethyl benzene	22.85	nd	58.86	nd	24.53	65.01	30.08	nd	5.41	nd
1,3,5 Triethyl benzene	11.60	nd	59.51	nd	76.00	52.13	9.44	nd	11.99	nd
1- Methyl naphtalene	31.65	nd	9.27	nd	24.09	41.12	0.98	nd	nd	nd
1-Ethyl naphtalene	10.73	nd	39.13	nd	nd	93.11	10.60	nd	nd	nd
Acenaphthyle	64.79	nd	100.50	nd	195.66	298.71	62.36	7.37	nd	nd
Acenaphthene	56.24	9.59	21.36	nd	26.71	40.12	6.07	2.22	nd	nd
2,3,6Trimethyl naphtale	42.73	2.40	9.37	nd	37.71	79.30	16.12	nd	nd	nd
Fluorene	75.69	62.78	114.51	nd	60.39	101.29	50.31	42.68	14.04	nd
Phenanthrene	121.91	74.23	104.75	31.72	38.70	142.57	63.86	47.87	77.61	6.76
Anthracene	395.54	12.32	201.98	41.31	125.13	357.08	88.66	72.33	117.89	13.84
2- Methyl phenanthrene	367.89	397.96	267.95	723.76	93.41	409.24	62.83	425.10	262.82	14.88
1- Methyl ephenanthrene	401.12	19.18	4.14	117.18	10.57	129.57	10.37	628.66	748.34	450.93
3,6 Dimethyl phenanthrene	272.40	124.48	116.41	35.21	90.69	281.63	54.61	61.74	4.53	9.92
Fluoranthene	65.57	67.25	124.38	99.84	95.59	76.85	33.77	64.83	155.20	10.52
Pyrene	288.74	127.75	178.48	211.96	117.11	119.11	38.78	199.87	231.51	14.60
1- Methyl pyrene	52.32	45.78	168.40	17.77	248.19	523.61	52.79	290.85	237.82	59.46
Chrysene	18.92	27.69	798.70	76.41	311.55	143.39	172.28	275.32	320.38	319.53
Perylene	333.34	132.00	258.88	225.09	49.05	169.94	268.47	4.58	102.94	93.14
ΣPAH(ng/g)	2644.06	1103.4	2645.02	1580.25	1636.43	3158.12	1055.64	2124.42	2291.79	993.58

		1								
Fluor/pyr	0.23	0.53	0.70	0.47	0.82	0.65	0.87	0.32	0.67	0.72



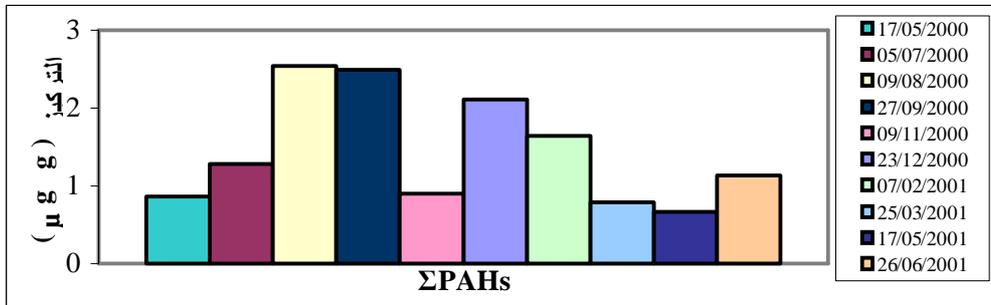
الشكل (10): التراكيز الكلية لمركبات (Σ PAHs µg/g dry wt.) في المحطة(4) St.

2-2-5-مدخل مياه تبريد المحطة الحرارية(5)St:

تتراوح مجموع تراكيز مركبات الـ (PAHs) في هذه المحطة ما بين 0.665mg/g في بداية ربيع 2001 و 2.542mg/g في منتصف صيف 2000 وبقيمة متوسطة بلغت 1.444mg/g ، ويوضح الشكل (11) التراكيز الكلية لمركبات (PAHs) في هذه المحطة خلال فترة الدراسة، كما يلاحظ من الجدول (5) انعدام وجود القسم الأعظم من المركبات أحادية وثنائية الحلقة خلال مراحل كثيرة من مراحل الدراسة مع تواجد طفيف لها في بعض الفترات، حيث تراوحت تراكيزها ما بين (nd-56.24ng/g)، كما هو الحال بالنسبة لمركب 1,2,4-Triethyl benzen الذي يمثل أعلى قيم لتراكيزها ومركب Methylnaphtalene (nd-56.24 ng/g) الذي أعطى أخفض قيم لتراكيز هذه المركبات، أما بالنسبة للمركبات العطرية ثلاثية الحلقة، فكانت تراكيزها مرتفعة مقارنة مع المركبات أحادية وثنائية الحلقة، حيث تراوحت ما بين (nd – 131.02ng/g) و (21.36-296.73ng/g) لكل من Fluorene و Anthracene على الترتيب وما بين (nd – 90.07ng/g) لـ phenanthrene، الذي بلغت تراكيز مشتقاته قيماً أعلى منه كما هو الحال بالنسبة لـ 2-Methyl phenanthrene (20.76-412.24ng/g) و 1-Methyl phenanthrene (6.58-432.62ng/g) و 3,6-Dimethyl phenanthrene (12.75-284.05ng/g)، وسجلت المركبات العطرية رباعية الحلقة تزايداً في تراكيزها بالمقارنة مع المركبات الأخرى، كما هو الحال عند الـ Fluoranthene و Pyrene و 1-Methyl pyrene، والتي بلغت تراكيزها قيماً تراوحت ما بين (nd-824.48ng/g) و (10.54-361.77ng/g) (21.58 - 672.05ng/g) على الترتيب، أما بالنسبة لمركب الـ Chrysene الرباعي الحلقة و Perylene الخماسي الحلقة، فكانت تراكيزهما متقاربة مع تراكيز المركبات ثلاثية الحلقة وانحصرت ما بين (7.74-276.82ng/g) و (5.61-280.14ng/g) على التوالي.

الجدول (5): تراكيز مركبات الـ (PAHs ng/g dry wt.) في رسوبيات المحطة (St(5) .

PAHS	Date										
	17/5/00	05/7/00	9/8/00	27/9/00	9/11/00	23/12/00	07/2/01	25/3/01	17/5/01	26/6/01	
Naphtalene	2.40	nd	19.51	nd	18.75	nd	nd	nd	nd	nd	
1,2,4Triethyl benzene	0.76	nd	9.03	nd	3.92	nd	nd	nd	nd	0.94	
1,3,5 Triethyl benzene	2.40	nd	20.91	nd	8.39	nd	nd	nd	nd	nd	
1- Methyl naphtalene	0.87	nd	55.59	nd	3.27	56.24	43.75	nd	1.53	nd	
1-Ethyl naphtalene	2.73	nd	9.59	nd	33.64	nd	nd	nd	2.67	1.30	
Acenaphthyle	2.18	nd	72.20	nd	23.00	58.02	45.13	nd	nd	0.94	
Acenaphthene	2.29	nd	27.90	nd	4.47	nd	nd	nd	nd	1.34	
2,3,6Trimethyl naphtalene	2.62	nd	22.67	10.90	nd	nd	nd	nd	nd	nd	
Fluorene	nd	nd	46.11	131.02	16.90	26.91	20.93	33.25	1.25	1.88	
Phenanthrene	1.31	61.18	46.54	65.76	14.72	90.07	70.05	12.59	nd	8.33	
Anthracene	21.36	48.09	244.92	82.57	147.80	296.73	230.79	43.44	111.45	111.49	
2- Methyl phenanthrene	124.70	113.27	412.24	253.53	39.57	218.16	169.68	20.76	90.20	64.19	
1 -Methyl phenanthrene	7.19	432.62	196.91	8.00	41.64	75.12	58.42	167.91	21.15	6.58	
3,6 Dimethyl phenanthrene	12.75	139.52	144.43	284.05	37.61	138.74	107.91	70.25	68.45	45.51	
Fluoranthene	271.08	nd	578.35	824.48	91.31	88.10	68.52	36.40	49.24	76.51	
Pyrene	185.85	247.98	134.18	361.77	49.16	13.55	10.54	20.27	30.08	27.82	
1- Methyl pyrene	32.59	21.58	110.40	182.49	94.29	540.86	420.67	220.34	69.92	672.05	
Chrysene	114.67	46.22	125.10	7.74	255.28	276.82	215.30	161.65	115.49	46.00	
Perylene	72.92	174.62	265.86	280.14	22.89	235.81	183.41	5.61	103.28	68.76	
ΣPAHs (ng/g)	860.67	1285.08	2542.44	2492.45	906.61	2115.13	1645.10	792.47	664.71	1133.64	
Fluor/pyr	1.46	—	4.31	2.28	1.86	6.50	6.50	1.80	1.64	2.75	



الشكل (11): التراكيز الكلية لمركبات (Σ PAHs μg/g dry wt.) في المحطة (St(5) .

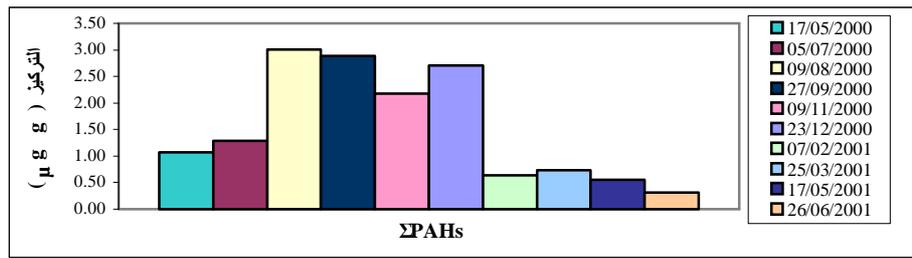
2-2-6-الفنار (St(6):

كما هو الحال بالنسبة لمعظم المحطات المدروسة، تم الكشف في المحطة (St (6) عن 19 مركباً من مركبات الـ (PAHs) مع تباين واضح في تراكيزها من فصل إلى آخر خلال فترة الدراسة، وتراوحت التراكيز الكلية لمركبات (PAHs) ما بين 0.313mg/g في بداية صيف 2001 و 3.01mg/g في صيف 2000، وبقيمة متوسطة بلغت 1.54 mg/g ، كما يبين الشكل (12) التراكيز الكلية لمركبات الـ (PAHs) خلال فترة الدراسة، كما يوضح الجدول (6) انخفاض تراكيز المركبات العطرية أحادية الحلقة كمركبات الكيل بنزن والمركبات ثنائية الحلقة مثل

1-Ethyl و 2000 و 1,3,5-Triethyl naphtalene والتي بلغت أعلى قيمة لتركيزه 2.40ng/g في ربيع 2000 و naphtalene، التي بلغت القيمة العظمى لتركيزه 27.56ng/g في خريف 2000، كذلك الأمر بالنسبة ل-2,3,6-Trimethyl naphtalene (63.29ng/g) في بداية خريف 2000. بالمقابل سجلت المركبات العطرية الأثقل تراكيز أعلى بدءاً من المركبات ثلاثية ورباعية الحلقة، كما هو الحال بالنسبة ل-Anthracene و 2-Methyl Phenanthrene و 3,6-Dimethyl Phenanthrene و Fluoranthene و Chrysene والتي تراوحت تراكيزها ما بين (21.15 -243.4ng/g) و (8.61 -384.12ng/g) و (29.21 -463.94ng/g) و (16.35 -423.99ng/g) و (14.72 -881.59ng/g) و انتهاءً بمركب Perylene الخماسي الحلقة والذي سجل أعلى قيم للتركيز تراوحت ما بين (1.42-1071.02ng/g). ومن الملاحظ كما هو مبين في الشكل (11) انخفاض التراكيز الكلية لمركبات (PAHs) في عينات الرسوبيات، التي تم ائتيانها في عام 2001 بالمقارنة مع مثيلاتها الأخرى في عام 2000.

الجدول (6): تراكيز مركبات الـ (PAHs ng/g dry wt.) في رسوبيات المحطة (6) St.

Date	17/5/00	5/7/00	09/8/00	27/9/00	9/11/00	23/12/00	07/2/01	25/3/01	17/5/01	26/6/01
PAHs										
Naphtalene	3.38	nd	Nd	nd	nd	3.83	1.47	nd	nd	1.36
1,2,4Triethyl benzene	nd	nd	Nd	nd	47.17	7.94	nd	nd	nd	1.53
1,3,5 Triethyl benzene	2.40	nd	Nd	nd	nd	nd	1.36	nd	nd	nd
1- Methyl naphtalene	1.64	nd	75.56	nd	41.80	17.8.3	nd	nd	nd	nd
1-Ethyl naphtalene	1.74	nd	Nd	nd	27.56	nd	1.31	nd	nd	1.09
Acenaphthyle	1.96	nd	Nd	nd	35.32	78.11	nd	nd	0.98	1.31
Acenaphthene	nd	nd	Nd	47.79	nd	33.54	1.20	nd	1.72	2.29
2,3,6Trimethyl naphtalene	1.20	nd	13.54	63.29	nd	46.15	nd	nd	nd	1.20
Fluorene	33.79	nd	52.86	121.24	20.55	63.44	1.09	66.07	49.70	nd
Phenanthrene	2.94	nd	98.10	173.06	76.52	103.33	11.39	64.30	40.81	5.72
Anthracene	22.02	33.57	243.44	221.05	191.72	126.04	22.89	97.01	72.76	21.15
2-Methyl phenanthrene	362.43	384.12	32.16	225.63	58.67	77.36	16.19	27.85	20.89	8.61
1- Methyl phenanthrene	253.75	32.37	141.57	51.31	7.38	13.27	289.56	22.67	17.00	162.08
3,6 Dimethyl phenanthrene	29.21	66.60	75.63	463.94	60.07	61.10	38.04	89.00	66.75	41.37
Fluoranthene	23.98	41.09	73.40	423.99	21.96	65.03	16.35	23.11	17.33	20.55
Pyrene	164.59	122.41	51.47	258.08	45.31	28.68	8.61	36.08	27.06	7.36
1- Methyl pyrene	65.07	44.69	262.98	18.71	155.93	194.80	40.33	173.58	130.19	11.99
Chrysene	14.72	16.46	818.73	149.82	558.52	881.59	154.51	118.97	89.23	23.76
Perylene	81.97	550.78	1071.02	670.30	828.06	920.80	40.33	19.78	14.84	1.42
ΣPAH(ng/g)	1066.79	1292.09	3010.46	2888.21	2176.54	2705.01	644.63	738.42	549.26	312.79
Fluor/pyr	0.15	0.34	1.43	1.64	0.48	2.27	1.90	0.64	0.64	2.79



الشكل(12): التراكيز الكلية لمركبات (Σ PAHs µg/g dry wt.) في المحطة(6) St .

3-2- العينات المائية:

3-2-1- مصفاة بانياس St(2) :

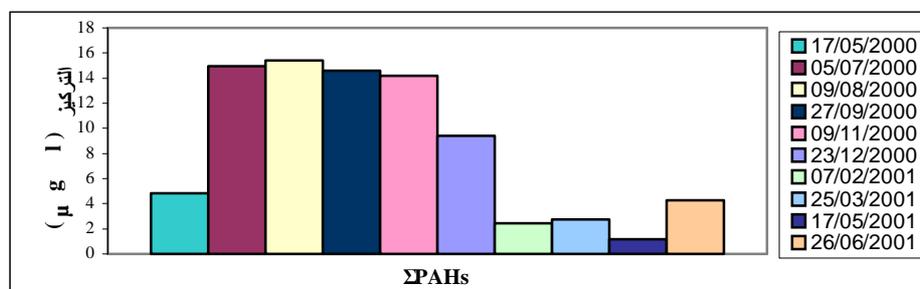
تميزت مياه هذه المحطة باحتوائها على مزيج متعدد من المركبات الهيدروكربونية العطرية، ويوضح الشكل (13) التراكيز الكلية لمركبات الـ (PAHs) خلال فترة الدراسة والتي تراوحت ما بين 1.181mg/l في ربيع 2001 و15.41mg/l في صيف 2000، وبقيمة متوسطة بلغت 8.41 mg/l كذلك لوحظ انخفاض التراكيز الكلية لهذه المركبات خلال عام 2001 بالمقارنة مع التراكيز المسجلة في عام 2000، ويمثل الشكل (17) نموذجاً عن فصل هذه المركبات، ويوضح الجدول (7) تواجد ضعيف للنفثالين ومشتقاته بالإضافة إلى مركبات ألكيل بنزن، حيث سجل مركب 2,3,6-Trimethyl naphtalene أعلى تراكيز ضمن هذه المجموعة وبلغ 1459.7ng/l، أما بالنسبة للمركبات ثلاثية الحلقة فقد بدت السيطرة واضحة لمركب Phenanthrene ومشتقاته والتي تراوحت تراكيزها ما بين (2681.09ng/l - nd) و(2960.44ng/l - 143) و(1105.9ng/l-64.1) و(42.24-1350.5ng/l) لكل من Phenanthrene

و 2-MethylPhenanthrene و 1-MethylPhenanthrene و 3,6-DimethylPhenanthrene على الترتيب، في حين سجل مركب الـ Acenaphthene أدنى التراكيز ضمن هذه المجموعة تراوحت ما بين (97.01 ng/l - nd). من ناحية أخرى سجلت الهيدروكربونات العطرية رباعية الحلقة انخفاض إلى تقارب في تراكيزها بالمقارنة مع المركبات ثلاثية الحلقة وتراوحت ما بين (42.51-1113.48ng/l) و(5.67-586.69ng/l) و(2.73-1682.2ng/l) لكل من Fluoranthene و 1-Methyl pyrene و Chrysene باستثناء مركب الـ Pyrene الذي تميز بتواجده القوي على مدار العام، بحيث تراوحت تراكيزه ما بين 77.4ng/l في ربيع 2001 و3576.01ng/l في مطلع صيف 2000 كذلك الأمر بالنسبة لمركب الـ Perylene خماسي الحلقة والذي تراوحت تراكيزه ما بين 16.9ng/l في مستهل ربيع 2001 و3759.96ng/l في مطلع شتاء 2000.

الجدول(7):تراكيزمركبات الـ (PAHs ng/l) في مياه المحطة (2) St .

Date	17/5/00	5/7/00	9/8/00	27/9/00	9/11/00	23/12/00	7/2/01	25/3/01	17/5/01	26/6/01
Naphtalene	nd	nd	2.1	nd	nd	nd	7.36	nd	3.27	nd
1,2,4Triethyl benzene	47.96	27.19	3.2	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd
1,3,5 Triethyl benzene	nd	34.42	1.3	52.1	nd	nd	nd	nd	nd	nd
1- Methyl naphtalene	nd	4.13	5.4	nd	nd	nd	nd	12.81	12.26	nd
1-Ethyle naphtalene	nd	7.40	67.22	170.48	80.66	nd	nd	nd	nd	nd
Acenaphthyle	nd	46.98	908.64	29.21	109.04	43.6	nd	nd	5.18	nd
Acenaphthene	97.01	43.54	40.88	36.84	49.05	nd	nd	nd	7.36	nd
2,3,6Trimethyl	10.90	648.66	1459.69	534.54	175.63	nd	153.42	nd	10.90	nd

naphtalene										
Fluorene	69.76	976.30	2790.01	638.15	3368.02	176.58	270.05	12.3	nd	4.7
Phenanthrene	294.83	1906.43	2209.00	1707.91	2681.09	334.12	374.67	127.8	122.35	nd
Anthracene	73.95	966.59	278.74	227.26	386.69	102.73	110.64	83.93	62.13	1.03
2- Methyl phenanthrene	625.39	2396.33	1939.82	2960.44	1127.79	1152.4	824.04	157.77	436.00	143.33
1- Methyl phenanthrene	453.44	133.55	589.52	725.44	814.20	124.81	182.03	311.47	46.05	1105.85
3,6 Dimethyl phenanthrene	420.16	857.46	1277.49	718.75	1350.47	449.63	42.24	78.21	58.04	227.81
Fluoranthrene	199.87	1020.24	127.90	120.77	1113.48	952.74	42.51	360.87	65.02	168.11
Pyrene	389.46	3576.01	1718.46	1227.78	1342.15	1769.54	132.16	357.79	77.39	197.02
1- Methyl pyrene	170.04	535.08	178.72	5.67	94.47	249.61	27.52	485.87	12.26	586.69
Chrysene	361.86	705.12	942.55	245.91	1131.06	294.03	2.73	739.57	17.71	1682.20
Perylene	1615.38	1059.48	869.31	5211.14	563.17	3759.96	254.79	16.9	244.71	176.85
ΣPAHs (ng/l)	4830.01	14944.91	15409.9	14612.4	14211.3	9409.8	2424.16	2745.3	1180.63	4293.6
Fluora/Pyrene	0.51	0.29	0.07	0.1	0.83	0.54	0.32	1.01	0.84	0.85



الشكل (13): التراكيز الكلية لمركبات (Σ PAHs μg/l) في المحطة (2) St.

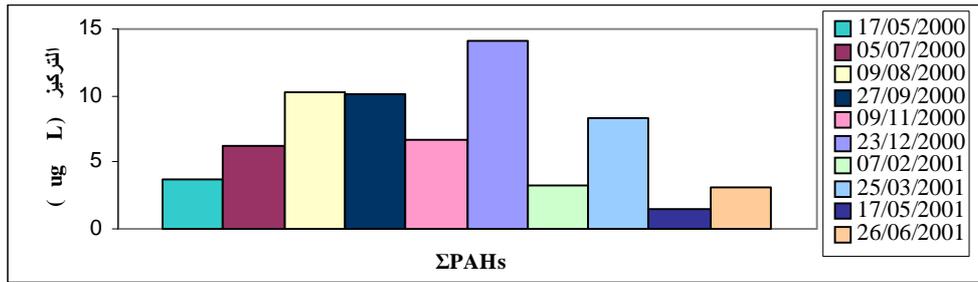
3-2-2- الفبيات (3) St:

جرى الكشف في هذه المحطة عن 19 مركب من مركبات الـ (PAHs)، وتراوحت تراكيزها الكلية ما بين 1.49mg/l في ربيع 2001 و14.11mg/l في شتاء 2000، وبقيمة متوسطة بلغت 6.735μg/l، ويبين الشكل (14) التراكيز الكلية لمركبات الـ (PAHs) خلال فترة الدراسة، إلى جانب الانخفاض الواضح في تراكيزها خلال عام 2001 بالمقارنة مع مثيلاتها في عام 2000، ويلاحظ من الجدول (8) تواجد ضعيف إلى معدوم للمركبات أحادية وثنائية الحلقة، حيث سجل مركب 1-Ethylnaphtalene أعلى تركيز ضمن هذه المجموعة وبلغ 217.5ng/l في مطلع خريف 2000. في حين لوحظ انتشار واسع للمركبات ثلاثية الحلقة تراوحت ما بين (nd-326.5ng/l) و(41.7-473.1ng/l) لكل من الـ Fluorene والـ Anthracene على الترتيب إلى جانب سيطرة واضحة لعائلة الـ Phenanthrene حيث سجلت تراكيزها قيماً تراوحت ما بين (8.5-2714.5ng/l) و(109.6-1683.2ng/l) و(nd-670.9ng/l) لكل من الـ 2- Methyl Phenanthrene و الـ 1- Methyl Phenanthrene و Phenanthrene و 3,6-Dimethyl Phenanthrene، أما المركبات رباعية الحلقة مثل الـ Pyrene و-14.2 Methyl Pyrene فسجلت تراكيزها قيماً أخفض من سابقتها تراوحت ما بين (29.2-948.3ng/l) و(718.5ng/l) على الترتيب. مقابل تراكيز أعلى لكل من الـ Chrysene و Fluoranthene تراوحت ما بين (nd-

والذي سجلت له تراكيز تراوحت ما بين (39.0-5094.2ng/l) وهو أعلى تركيز بالمقارنة مع المحطات الأخرى. كذلك الأمر بالنسبة لمركب Perylene خماسي الحلقة و (2244.6ng/l) و (14.2-5492.2ng/l) على التوالي.

الجدول (8): تراكيز مركبات الـ (PAHs ng/l) في مياه المحطة (3) St .

PAHs	17/5/00	5/7/00	9/8/00	27/9/00	9/11/00	23/12/00	7/2/01	25/3/01	17/5/01	26/6/01
Naphtalene	nd	nd	Nd	nd	nd	nd	nd	10.9	6.3	nd
1,2,4Triethyl benzene	48.5	nd	Nd	nd	nd	nd	nd	nd	6.5	nd
1,3,5 Triethyl benzene	28.3	nd	Nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd
1- Methyl naphtalene	70.9	nd	Nd	nd	nd	nd	nd	5.7	6.3	nd
1-Ethyl naphtalene	91.8	nd	200.7	217.5	29.1	nd	nd	nd	27.8	nd
Acenaphthyl	107.9	nd	Nd	nd	nd	nd	nd	4.4	5.2	nd
Acenaphthen	136.5	388.9	55.1	59.7	nd	nd	nd	5.5	7.4	nd
2,3,6Trimethyl naphtalene	167.6	116.1	59.6	64.6	nd	nd	27.8	nd	15.3	nd
Fluorene	44.4	257.0	273.9	296.8	nd	326.5	nd	nd	14.4	nd
Phenanthrene	300.0	258.9	46.8	50.7	nd	153.7	85.0	nd	113.4	nd
Anthracene	352.6	41.7	436.7	473.1	92.2	148.0	151.0	124.0	110.6	74.4
2- Methyl phenanthrene	1235.8	1754.3	2714.5	1857.4	52.7	1227.9	360.3	76.3	421.3	8.5
1- Methyl phenanthrene	542.0	1329.9	240.5	260.5	1683.2	109.6	743.1	1391.1	124.0	1477.5
3,6 Dimethyl phenanthrene	107.6	327.0	285.0	308.7	nd	670.9	266.5	nd	11.5	16.6
Fluoranthene	13.9	nd	992.1	1074.7	159.0	2244.6	82.6	110.6	37.3	67.9
Pyrene	210.9	858.4	801.7	868.5	209.4	948.3	845.6	122.1	167.9	29.2
1- Methyl pyrene	38.2	77.9	190.4	206.3	718.5	478.0	14.2	377.4	40.1	294.9
Chrysene	14.2	691.3	259.3	281.0	3103.3	2707.3	116.9	5492.2	54.8	1092.7
Perylene	219.1	210.9	3621.0	4022.7	705.8	5094.2	564.1	662.2	319.1	39.0
ΣPAHs (ng/l)	3730.3	6312.3	10177.2	10042.0	6753.1	14108.8	3257.0	8382.4	1489.0	3100.5
Fluora/Pyrene	0.07	—	1.24	1.24	0.76	2.37	0.1	0.91	0.22	2.33



الشكل (14): التراكيز الكلية لمركبات (Σ PAHs μg/l) في المحطة (3) St .

3-2-3- مخرج مياه تبريد المحطة الحرارية (4) St:

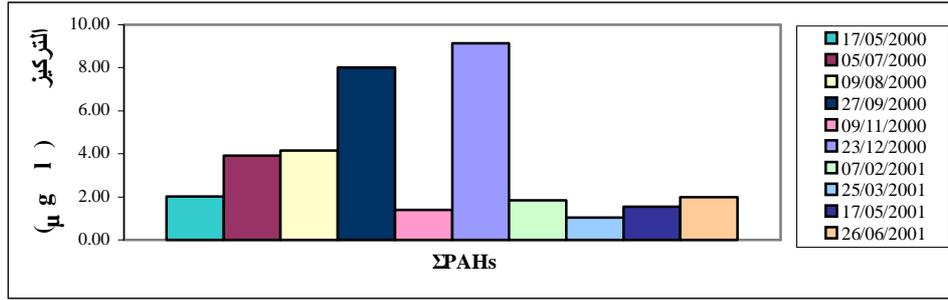
نجد في عينات مياه هذه المحطة أن التراكيز الكلية لـ (PAHs) أخفض بشكل عام بالمقارنة مع التراكيز المسجلة في العينات المائية للمحطتين (2) St و (3) St، وتراوحت تراكيزها ما بين 1.050mg/l في ربيع 2001 و 9.133mg/l في شتاء 2000 وبقيمة متوسطة مقدارها (3.508 mg/l) ، ويبين الشكل (15) التراكيز الكلية لمركبات الـ PAHs خلال فترة الدراسة، وكما هو الحال بالنسبة للمحطتين (2) St و (3) St ، نلاحظ انخفاض

تراكيز مركبات الـ (PAHs) في عينات المياه ، التي تم ائتيانها في عام 2001 بالمقارنة مع مثيلاتها الأخرى في عام 2000.

من خلال نظرة شمولية للجدول (9) نجد تواجد ضعيف لمركبات ألكيل بنزن ومركبات النفثالين ومشتقاته باستثناء مركب 2,3,6-Trimethyl naphtalene الذي وصل تركيزه في مطلع فصل الخريف إلى 1087.4ng/l، وكذلك الأمر بالنسبة لبعض المركبات الثلاثية الحلقة مثل مركب Acenaphthyle و Acenaphthene اللذان يتمتعان بتراكيز منخفضة، بالإضافة إلى وجود تباين واضح في تراكيز بقية المركبات والتي تراوحت ما بين (nd – 315.83ng/l) و (nd – 503.41ng/l) و (nd – 150.3ng/l) و (nd –) و (920.51ng/l) و (437.5ng/l – 115.8) و (nd – 515.03ng/l) لكل من الـ Anthracene و Fluorene و Phenanthrene و 2- Methyl Phenanthrene و 1- Methyl Phenanthrene و 3,6 –Dimethyl phenanthrene على التوالي، في حين أعطت المركبات رباعية الحلقة تراكيزاً تراوحت ما بين (nd – 415.12ng/l) و (26.60-322.91ng/l) لكل من Fluoranthene و 1- methyl Pyrene على الترتيب مقابل تراكيز أعلى لكل من Chrysene و Pyrene تراوحت ما بين (24.8–1057.9ng/l) و (52.9-1295.2ng/l) في حين بلغ أعلى تركيز في هذه المحطة 4650.6ng/l لمركب Perylene الخماسي الحلقة في شتاء 2000 .

الجدول(9):تراكيزمركبات الـ (PAHs ng/l) في مياه المحطة (4) St .

Date	17/5/00	5/7/00	9/8/00	27/9/00	9/11/00	23/12/00	7/2/01	25/3/01	17/5/01	26/6/01
PAHs										
Naphtalene	7.9	nd	nd	5.45	Nd	nd	nd	4.36	nd	nd
1,2,4Triethyl benzene	7.09	nd	nd	6.54	Nd	nd	nd	nd	6.81	nd
1,3,5 Triethyl benzene	4.63	nd	nd	4.14	Nd	nd	nd	nd	3.27	4.63
1- Methyl naphtalene	4.63	nd	nd	3.92	Nd	nd	5.72	nd	6.54	nd
1-Ethyl naphtalene	nd	nd	nd	3.71	Nd	nd	nd	12.26	nd	nd
Acenaphthyle	nd	nd	nd	13.95	Nd	nd	5.72	nd	7.36	nd
Acenaphthene	nd	215.00	198.46	50.14	Nd	nd	nd	nd	4.36	nd
2,3,6Trimethyl naphtalene	5.45	nd	nd	1087.38	Nd	35.15	73.58	nd	5.45	nd
Fluorene	34.88	164.59	151.93	65.84	Nd	315.83	79.03	nd	nd	nd
Phenanthrene	60.77	nd	16.10	13.95	Nd	150.3	66.76	7.09	62.68	nd
Anthracene	42.78	nd	503.41	412.69	205.74	394.58	100.55	38.7	63.49	68.94
2- Methyl phenanthrene	623.48	164.13	151.50	259.80	Nd	308.9	920.51	109.27	142.70	11.45
1- Methyl phenanthrene	281.22	220.18	203.24	437.53	186.66	512.85	143.06	115.79	204.65	251.85
3,6 Dimethyl hphenanthrene	nd	nd	nd	491.81	121.81	515.03	14.72	nd	71.67	2.18
Fluoranthene	8.18	nd	nd	147.41	60.50	415.12	45.24	50.69	36.52	122.08
Pyrene	52.87	1127.88	1041.12	973.59	91.83	1295.19	229.72	123.17	308.74	104.64
1- Methyl pyrene	46.6	322.10	297.32	26.60	116.36	203.83	40.33	141.7	41.42	322.91
Chrysene	246.89	1057.85	976.47	351.20	553.99	335.99	24.8	430.28	26.71	1029.51
Perylene	603.32	661.09	610.23	3653.55	60.77	4650.58	100.28	16.9	549.63	64.58
ΣPAHs (ng/l)	2030.69	3932.817	4149.782	8009.20	1397.66	9133.35	1850.02	1050.21	1542	1982.77
Fluora/Pyrene	0.15	—	—	0.15	0.66	0.32	0.2	0.41	0.12	1.17



الشكل (15): التراكيز الكلية لمركبات (Σ PAHs µg/l) في المحطة (St(4)).

من خلال دراسة علاقات الارتباط المتعددة ما بين التراكيز الكلية لمركبات الـ PAHs للعينات المائية ومجموع العوامل الهيدرولوجية (درجة حرارة المياه السطحية T، نسبة الملوحة Sal، الناقلية Con، الأوكسجين المنحل DO₂ ودرجة الـ PH)، تبين وجود علاقة ارتباط جيدة ما بين ΣPAHs والعوامل المذكورة (R=0.75,0.8,0.78)، في المحطات (St(2)، St(3)، St(4))، على الترتيب، ويتوقع سبب عدم وجود علاقة ارتباط قوية إلى دخول عوامل أخرى لها تأثير محتمل على تفكك أو ترسيب مركبات الـ (PAHs).

4-الإستنتاجات:

1-تلاحظ من خلال النتائج التي تمّ التوصل إليها أنه يوجد تراكم للفحوم الهيدروجينية العطرية في رسوبيات كل المحطات المدروسة وتراوح مجموع 19 نوع من مركبات الـ (PAHs) ما بين (0.313µg/g)، في المحطة (6) St و(3.931µg/g) في المحطة (2) St، في حين تراوح مجموع هذه المركبات في مياه المحطات المدروسة (2) St، (3) St، (4) St ما بين (1.05µg/l) في المحطة (4) St و(15.41µg/l) في المحطة (2) St.

2-ارتفاع تراكيز المركبات العطرية الثقيلة في رسوبيات المحطة (2) St، بالمقارنة مع المحطات الأخرى، وهذا ما يتطابق مع وجود مصب مجرور مصفاة بانياس في تلك المحطة.

3-تواجد ملحوظ للمركبات العطرية الخفيفة والثقيلة في المحطتين (2) St، (3) St بشكل عام بالمقارنة مع المحطات الأخرى نظراً لقربيتها من مصادر التلوث النفطي لمدينة بانياس (2) St ومرفأ الصيد في المحطة (3) St.

4-انخفاض تراكيز المركبات العطرية الخفيفة في المحطات (1) St، (4) St، (5) St، (6) St.

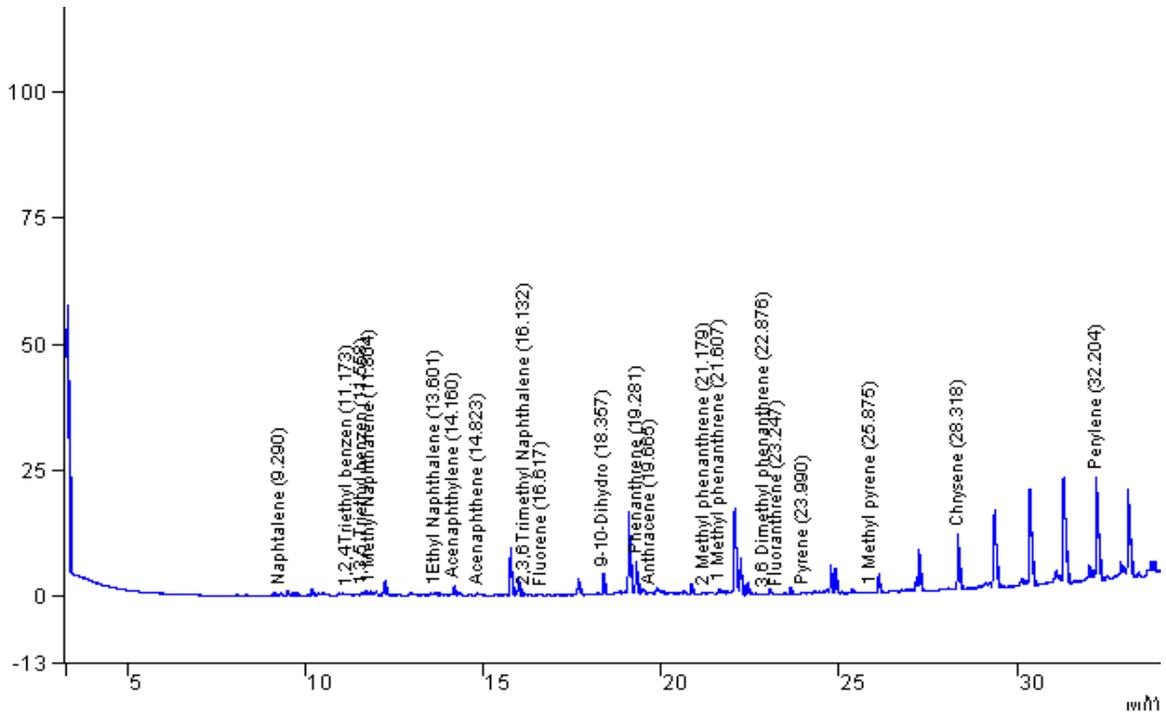
5-ارتفاع تراكيز بعض مشتقات الـ Phenanthrene في جميع المحطات على وجه التقريب بالمقارنة مع مركب Phenanthrene نفسه.

6-انخفاض التراكيز الكلية لمركبات الـ (PAHs) بشكل عام في جميع المحطات المدروسة في عينات المياه التي تم ائتيانها عام 2001 بالمقارنة مع عينات عام 2000.

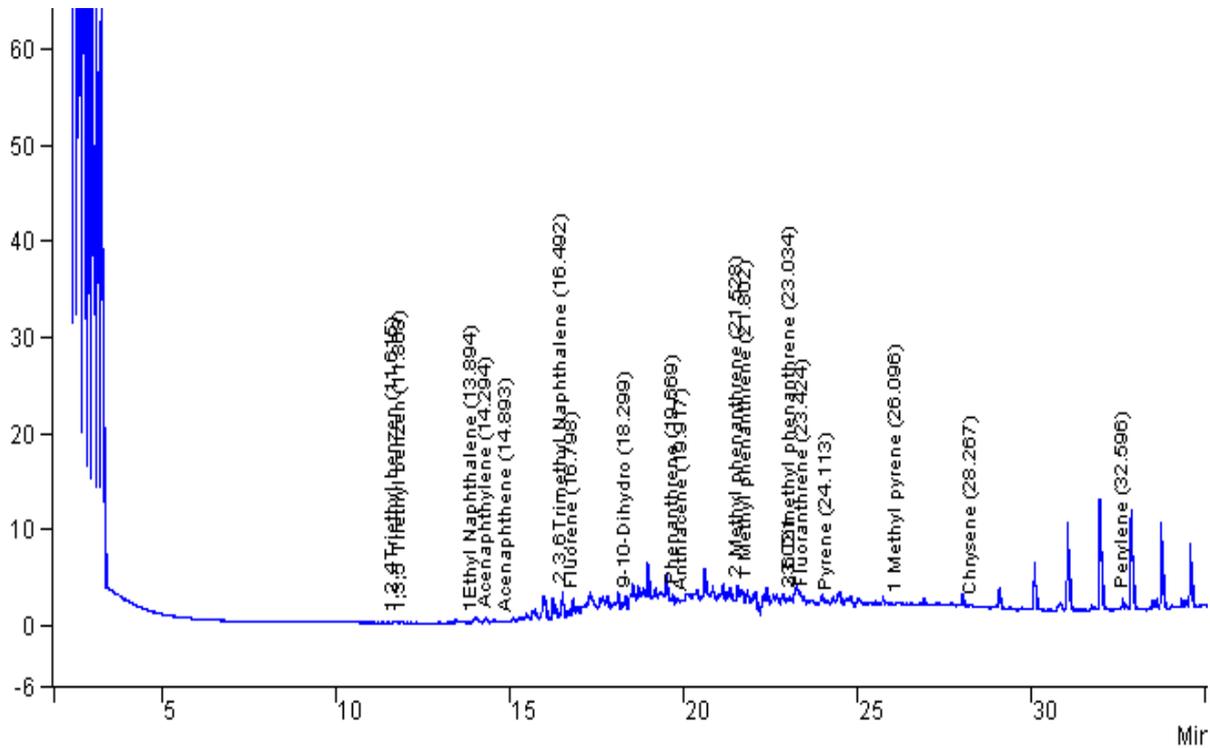
7- انخفاض التراكيز الكلية لمركبات الـ (PAHs) في المحطة (2) St، في العينات المائية والرسوبية التي تم ائتيانها عام 2001 بالمقارنة مع عام 2000.

8- يشير التنوع الحاصل في مركبات الـ (PAHs) والتباين في قيم تراكيزها ما بين المحطات خلال فترة الدراسة إلى احتمال وجود مصادر متعددة لمركبات الـ (PAHs) في هذه المنطقة، تشمل عمليات الاحتراق والتدفق النفطي والنقل بواسطة الهواء الجوي والنشاطات البشرية المتعددة (صرف صحي، مخلفات صناعية ومراكب صيد... إلخ). ويمكن تحديد المصادر المحتملة لمركبات الـ (PAHs) بالاعتماد على نسبها بشكل فرادي. وقد تمّ اعتماد نسبة Fluoranthene/Pyrene كمؤشر نهدف من خلاله الوقوف على حقيقة هذه المركبات، التي تبين أن مصدرها يعود في المحطات (1) St، (2) St، (4) St إلى منشأ نفطي كون النسبة ما بين $1 < \text{Fluo/Pyr}$ في العينات الرسوبية والمائية، في حين يعود في المحطة (5) St إلى منشأ حراري كون النسبة ما بين $1 > \text{Fluo/Pyr}$ [17-16]، أما في المحطتين (3) St، (6) St فلم تكن النسبة واضحة لدرجة نتمكن من خلالها تحديد مصدر التلوث، كون المحطتين المذكورتين تتعرضان لمصادر تلوث مختلفة.

9- تبين النتائج التي تم التوصل إليها، انخفاض في التراكيز الكلية لمركبات (PAHs) في جميع المحطات خلال فترة الدراسة لم تتجاوز القيمة (4000ng/g) وهي القيمة المعيرة عن مجال التأثيرات الضعيفة (ER-L) في العينات الرسوبية الصادرة عن الإدارة الوطنية الأمريكية لمراقبة المحيطات والغلاف الجوي (USNOAA)، وبالتالي فهي لا تشكل لونها خطراً يهدد الأحياء البحرية [18] .



الشكل (16) : يوضح مركبات (PAHs) في رسوبيات المحطة (4) St.



الشكل (17) : يوضح مركبات (PAHs) في مياه المحطة (2) St.

المراجع:

.....

- [1]. Sachs J., Bayana M. J., Raoux c., Albaigés J., (1997) “Spatial, Vertical distribution and budget of poly cyclic aromatic hydrocarbons in the western Mediterranean seawater”. Environ. Sci. technol., 31, p.p. 682-688.
- [2]. Henner, P., schiavon, M., Morel, J. L., lichtfouse, E., (1997). “poly cyclic Aromatic Hydrocarbons (PAHs) occurrence and remediation methods”. Analysis Magazine 25 (9-10), p.p. 56-59.
- [3]. Canton, L., Grimalt, J. O., (1992). “Gas chromatographic – mass spectrometric characterization of polycyclic aromatic hydrocarbons mixtures in polluted coastal sediments”. J. Chromatogr. 607, p.p.279-286.
- [4]. Kowalewska, G., Konat, J., (1997). “Distribution of polynuclear aromatic hydrocarbons

- (PAHs) in sediments of the southern Balti sea”. *Oceanologia* 39(1), p.p. 83-104.
- [5]. Gripps, G. C., (1992). “Natural and anthropogenic hydrocarbons in the Antarctic Marine Environment”. *Mar. Pollut. Bull.* 25 (9-12), p.p. 266-273.
- [6]. Munoz, M., Gilano, M. (1997). “Long term Evaluation of petroleum Bio-Markers in mangrove soil”. *Marine pollution Bulletin* Vol. (34), No. (11), p.p. (868-874).
- [7]. Soclo, H. H., Garrigues, P., Ewald, M., (2000). “Origin of polycyclic Aromatic hydrocarbons (PAHs) in coastal marine sediments: case studeis in cotonou (Benin) and Aquitaine (France) areas”. *Mar. Pollut. Bull.* 40 (5), p.p. 387-396.
- [8]. E. Magi, R. Bianco, C. Ianni, M. Di carro (2002). “Distribution of polycyclic aromatic hydrocarbons in the sediments of the Adriatic sea”. *Environ. Pollut.* 119, p.p. 91-98.
- [9]. J. L. Zhou, K. Maskaoui. (2002) “Distribution o f polycyclic aromatic hydrocarbons in water and surface sediments from Daya Bay, china”. *Environ. Pollut.* Accepted 2/4/2002.
- [10]. Gremm, T. J., Frimmel, F. H., (1994). “Application of liquid chromatography particle Beam Mass spectrometry and Gas chromatography – Mass spectrometry for the identification of metabolites of polycyclic Aromatic Hydrocarbons”. *Chromatographia* 38, p.p. 781-788.
- [11]. Libes, M. ,S. ,(1992) “An Introduction to Marine Biochemistry”. John Wiley&Sons, Inc. 1st. ed.(USA) p.p.638.
- [12]. Witt G., Trost E., (1999) “Poly cyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in sediment of the Baltic sea and of the German coastal water”. *Chemosphere*, Vol. 38, No. 7, p.p. 1603- 1614.
- [13]. UNEP (OCA) MED/G (1997) “Oregional site specific temporal Trend Monitoring programme”. p. 9.
- [14]. UNESCO. (1984) “Manual for Monitoring oil and dissolved /dispersed Petroleum Hydrocarbons in marine water and Beaches”., No. 13 p.p. 1-9.
- [15]. IAEA- MESL., (1995)“Training course on the measurement organo chlorines and Petroleum Hydrocarbons in the Environmental samples”. p.p (69-77, 117-121).
- [16]. Benlahcen, K.T., Chaoui, A., Budzinski, H., Garrigues, Ph., (1997) “Distribution and sources of polycyclic aromatic hydrocarbons in some Mediterranean coastal sediments”.

- Marine Pollution Bulletin 34, p.p (298-305).
- [17]. Sicre, M.A., Marty, J.C., Saliot, A., Aparicio, X., Grimalt, J., Albaiges, J. (1987)
“Aliphatic and aromatic hydrocarbons in the Mediterranean aerosol”.
International
Chemistry 29, p.p (73-94).
- [18]. Kim, G.B., Maruya, k,A., Lee, R.F., Lee, J.H., Koh, C.H., Tanabe,S., (1999
“Distribution
and sources of polycyclic aromatic hydrocarbons in sediments from Kyeonggi
Bay,
Korea”. Marine Pollution Bulletin 38, p.p. (7-15).

