

دراسة توزيع المركبات الهيدروكربونية متعددة الحلقات العطرية (PAHs) في رسوبيات ومياه شاطئ مدينة طرطوس باستخدام تقاوتي الاستخلاص والكروموتوغرافيا الغازية

الدكتور محمد ناصر *

الدكتور عماد حويجة*

(تاريخ الإيداع 11 / 1 / 2009. قُبِلَ للنشر في 2009/2/8)

□ الملخص □

جمعت عينات مياه شاطئية من ثلاثة مواقع على شاطئ مدينة طرطوس ، بالإضافة إلى ذلك تم جمع عينات رسوبية شاطئية من سبعة مواقع على شاطئ مدينة طرطوس خلال الفترة الزمنية الممتدة من 1/6/2001 ولغاية 15/6/2002 وجرى استخلاصها ودراستها كميًا ونوعيًا باستخدام تقانة الكروموتوغرافيا الغازية GC-FID من أجل تحديد الفحوم الهيدروجينية متعددة النوى العطرية (PAHs). تراوحت تراكيز الـ (PAHs) في الرسوبيات المدروسة ما بين (264.9 ng/g (dry wt. -nd. سجلت أعلى التراكيز في المحطة st₃ ، وأخفض التراكيز في المحطة St₆ ، أما المحطات st₄ و st₅ و st₁ فكانت تراكيز الـ (PAHs) فيها دون عتبة الكشف. سجلت تراكيز الـ (PAHs) في المياه المدروسة في المجال nd-139.3 ng/l. كانت أعلى التراكيز في المحطة الواقعة داخل مرفأ أرواد ومرفأ الصيد البحري. وأخفضها في المحطة المقابلة لمصب نهر الحصين.

الكلمات المفتاحية: توزع، فحوم هيدروجينية عطرية متعددة الحلقات، بيئة بحرية، مصدر حيوي ، مصدر بشري ، رسوبيات، كروموتوغرافيا غازية.

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

Distribution Study of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons(Pahs) in Water and Surface Sediments of Tartous City Coast Using Extraction and GC Technique.

Dr. Mohammad Nasser*

Dr. Imad Hwejh*

(Received 11 / 11 / 2008. Accepted 9/5/2009)

□ ABSTRACT □

Coastal waters from three sites and samples of tidal sediments from seven sites of Tartous city coast were collected during the period (1/6/2001-15/6/2002). The samples were extracted to determine their content of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (PAHs) qualitatively and quantitatively by using GC-FID technique. The concentration of (PAHs) ranged between *nd* and 264.9 ng/g (dry wt.). The highest concentration was reported in st₃, while the lowest concentration was reported in St₆. The values of (PAHs) reported in st₄, st₅, and st₁ were lower than of the detected threshold. The concentration of (PAHs) ranged between *nd* and 139.3 ng/l. The highest concentration was reported in Aroad port and fishing port, while the lowest concentration was reported in the station opposite the discharging point Al-Hesein river.

Key words: Distribution of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons , marine environment, biogenic source, anthropogenic source, sediments,GC.

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

مقدمة:

يعد تلوث البيئة البحرية لحوض البحر الأبيض المتوسط بالفحوم الهيدروجينية من المشكلات الرئيسية التي نالت اهتمام الباحثين في الفترة الأخيرة وقد تم وضع برامج من أجل دراسة ورصد هذه الملوثات لما تشكله من خطر حقيقي على البيئة البحرية.

تعود الفحوم الهيدروجينية في البيئة البحرية بمصادرها إلى: مصادر حيوية *biogenic sources*، ومصادر بشرية *anthropogenic sources* [1]. تفوق الفحوم الهيدروجينية ذات المصدر الحيوي في بعض المناطق الفحوم الهيدروجينية ذات المصدر البترولي وتخضع بسهولة لعملية التفكك الحيوي نظراً لطبيعتها الأليفاتية. تكون الملوثات الحقيقية للنفت عبارة عن فحوم هيدروجينية متعددة النوى العطرية (PAHs) وهي صعبة التفكك حيث تشكل الرسوبيات المستقر النهائي لها، كما أنها تتراكم في النسيج الدهنية لتنتقل بعد ذلك عبر السلسلة الغذائية حتى تصل في نهاية المطاف إلى الإنسان [2]. تتكون الـ (PAHs) من حلقتين عطريتين ملتحمتين أو أكثر وتتشكل من عمليات الاحتراق غير التام للوقود.

تصنف الـ (PAHs) تبعاً لصفاتها ووزنها الجزيئي إلى مجموعتين: تضم المجموعة الأولى المركبات التي تتألف من حلقتين وثلاث حلقات عطرية من النفثالين إلى الأنتراسين، أما المجموعة الثانية فتضم المركبات التي تتألف من أربع حلقات إلى ست حلقات من الفلورانتين *fluoranthene* إلى اندينو *indeno(1,2,3-c,d)* *pyrene*. تملك الـ (PAHs) ذات الوزن الجزيئي المنخفض والتي تتكون من حلقتين أو ثلاث حلقات سمية كبيرة جداً، كما تعد بعض المركبات ذات الوزن الجزيئي المرتفع عوامل مسرطنة [3-5]، ويعتقد أن الترسيب الجوي، على أساس التحلل الحراري للوقود الأحفوري، هو المصدر الرئيس للفحوم الهيدروجينية العطرية متعددة الحلقات ذات النشاط البشري، حيث تنتقل مشتقات الـ (PAHs) إلى البحر عن طريق الجو والأنهار [6]، أما المصادر الأخرى للتلوث بهذه المركبات فهي مياه الصرف الصحي الصناعي والمنزلي وتسرب النفط أو المنتجات النفطية من السفن. كما يمكن أن يتم اصطناع الـ (PAHs) بوساطة بعض الكائنات مثل البكتيريا والفطور والطحالب. تكون تراكيز الـ (PAHs) الناتجة عن العمليات الطبيعية منخفضة جداً مقارنة مع تراكيز هذه المركبات الناتجة عن النشاط البشري. تخضع الفحوم الهيدروجينية عند وصولها إلى المياه إلى مجموعة من التحولات الكيميائية مثل الأكسدة الضوئية والتفكك الضوئي والتحلل الجرثومي، وكذلك إلى مجموعة من التحولات الفيزيائية مثل عمليات الادمصاص والتبخر التي تؤثر في توزيع هذه المركبات في المياه وتؤدي إلى تغير في تركيزها [7,8].

يكون تركيز الـ (PAHs) في مياه البحر منخفضاً جداً نتيجة لطبيعتها الهيدروفوبية (الكارهة للماء)، وذلك بسبب انحلاليتها المنخفضة جداً في الماء والتي تتناقص مع ازدياد الوزن الجزيئي، وبالتالي فإن هذه المواد تتجمع بسهولة على المواد العالقة في الماء وترسب فيما بعد على الرسوبيات البحرية.

يحتل تحديد الـ (PAHs) في البيئة البحرية اهتماماً علمياً كبيراً نظراً لأن بعض هذه المركبات لها تأثيرات سمية وبعضها الآخر يعد مسبباً للسرطان، وتجدر الإشارة إلى أنه لا توجد دراسات سابقة تتناول التلوث بالمشتقات النفطية في ساحل مدينة طرطوس، من هنا تأتي أهمية تحديد الفحوم الهيدروجينية متعددة النوى العطرية في الرسوبيات الشاطئية لهذه المدينة ومحاولة تحديد مصادرها. درست في هذا البحث عينات مياه مأخوذة من ثلاثة مواقع وعينات رسوبية مأخوذة من سبعة مواقع على شاطئ مدينة طرطوس من أجل تحديد تراكيز الفحوم الهيدروجينية متعددة النوى العطرية فيها.

هدف البحث وأهميته:

يهدف البحث إلى تحديد بعض الملوثات العضوية (الفحوم الهيدروجينية متعددة النوى العطرية PAHs) في المياه والرسوبيات الشاطئية لمدينة طرطوس، التي تشكل إحدى النقاط الساخنة (Hot spots) على الشاطئ الشرقي للمتوسط استناداً إلى القائمة الصادرة عام 1997 عن الـ [9] UNEP. وهو ضمن أهداف برنامج الأمم المتحدة للبيئة الممثل بالمرحلة الثالثة phase III بغية تقييم واقع تلوث الساحل السوري كجزء من الشاطئ الشرقي للبحر الأبيض المتوسط. يساهم هذا البحث في تقييم جودة مياه الشاطئ ورفع المقترحات المناسبة في حال وجود تلوث للحد منه.

طرائق البحث ومواده:

جمع العينات:

جمعت عينات من المياه الشاطئية لمدينة طرطوس، حيث تم اختيار ثلاث محطات هي:

- المحطة (A): تقع مقابل مصب نهر حصين البحر.
 - المحطة (B): تقع ضمن مرفأ أرواد ومرفأ الصيد البحري.
 - المحطة (C): تقع مقابل مصب نهر الغمقة. جمعت العينات المائية من المحطات المذكورة باستخدام عبوات زجاجية تم تنظيفها مسبقاً بمحلات الاستخلاص، وقد أخذت العينات من عمق حوالي (30-50 cm)، أضيف إلى كل عينة بعد جمعها مباشرة كلوريد الزئبقي Hg_2Cl_2 وذلك تجنباً لحدوث عملية التحلل الجرثومي للهيدروكربونات وتمت عملية الاستخلاص مباشرة بعد الوصول إلى المخبر.
- جمعت عينات من الرسوبيات السطحية الشاطئية لمدينة طرطوس، حيث تم اختيار سبع محطات بدءاً من مصب النفط السوري شمال المدينة وحتى مصب نهر الغمقة في نهاية المدينة من الطرف الجنوبي وهذه المحطات هي:

-المحطة St₁: تقع يسار مصب تصدير النفط السوري باتجاه مدينة طرطوس

-المحطة St₂: تقع مقابل مصب نهر حصين البحر.

-المحطة St_{2a}: تقع ضمن مجرى نهر حصين البحر قريباً من المصب.

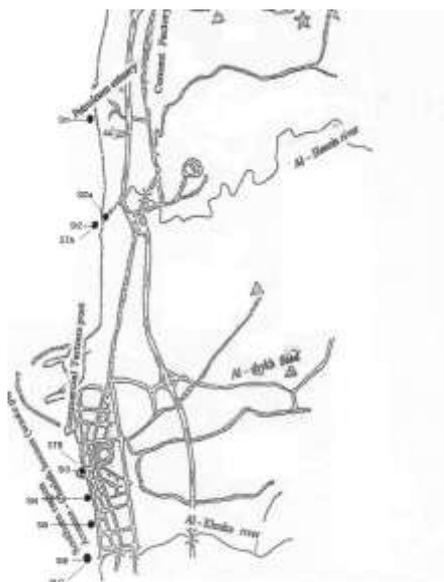
-المحطة St₃: تقع داخل مرفأ أرواد ومرفأ الصيد البحري.

-المحطة St₄: وتقع بجوار مقصف مشوار مقابل اتحاد عمال طرطوس .

-المحطة St₅: تقع مقابل فندق طرطوس الكبير.

-المحطة St₆: مصب نهر الغمقة.

يوضح الشكل (1) مواقع الاعتيان التي تم اختيارها.



الشكل (1) مواقع الاعتيان التي تم اختيارها

امتدت هذه الدراسة من 1 حزيران 2001 وحتى 15 حزيران 2002. تم جمع العينات 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 وضعت العينة في صفيحة من الألمنيوم وحفظت في صندوق مبرد بالتلج. نقلت بعد ذلك إلى المخبر وحفظت في الجمادة عند الدرجة 20°C - لحين استخلاصها وتحليلها.

استخلاص العينات:

استخلصت العينات المائية بعد جمعها مباشرة وذلك تجنباً لحدوث عملية التفكك الجرثومي وتمت معالجة العينات وفصلها وتركيزها وفقاً للإجراءات المرجعية المتبعة من قبل منظمة اليونسكو العالمية الـ UNESCO [10]. في حين استخلصت العينات الرسوبية باستخدام جهاز سكسوليه بعد ذلك تركيز الخلاصة وتعالج بواسطة الزئبق للتخلص من الكبريت وتصبح الخلاصة بذلك جاهزة للتحليل اللاحق (تنظيف وفصل وتحليل على جهاز الكروماتوغرافيا الغازية GC) [11 , 12].

تنظيف المستخلصات وتجزئتها:

أجريت هذه العملية لإبعاد الشوائب وإقصاء الفحوم الهيدروجينية الكلورية ، وبالتالي تهيئة المستخلصات للحقن على جهاز الكروماتوغرافيا الغازية GC بهدف تحليلها ودراسة مكوناتها. اعتمدنا لهذه الغاية مبدأ الكروماتوغرافيا الامتزازية على السيليكاجيل. لقد استخدمنا عموداً زجاجياً عبارة عن سحاحة زجاجية سعتها 50 ml وقطرها الداخلي 1 cm ومجهزة بصنوبر. جرى تجهيزه بالطريقة الرطبة بالترتيب التالي: وضعت في أسفله قطعة من الصوف الزجاجي وملئ بـن-هكسان وبعدها أضيف 10 ml من السيليكاجيل ، ثم 10 ml من الألومينا وأخيراً أضيف 1 ml من Na_2SO_4 اللامائية لمنع تشوه سطح العمود [10]. جرى تنظيف وتنقية 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 فتم تجفيفها عند الدرجة 60°C لطرد المذيب ونشطت قبل الاستخدام عند الدرجة 200°C لمدة 4 ساعات، يتبع ذلك تخمير بالماء (5 % من وزنها ماء)، حيث تصبح جاهزة للاستخدام في حشوة العمود . جرى تحميل المستخلص على الطبقة العلوية ضمن عمود التجزئة الكروموتوغرافي ، ثم جرى تمليص الفحم الهيدروجينية باستخدام ن-هكسان + ثنائي كلورميثان كطور متحرك ، حيث جرى فصل ثلاث قطفات هي: القطفة الأولى (F_1) : تضم الفحم الهيدروجينية الأليفاتية وتم الحصول عليها بتمليص العمود بـ 20 ml من ن-هكسان. القطفة الثانية (F_2) : تضم الفحم الهيدروجينية العطرية الخفيفة وتم الحصول عليها بتمليصها من العمود بـ 30 ml من مزيج ن-هكسان + ثنائي كلورميثان وبنسبة (10 : 90). القطفة الثالثة (F_3) : تضم الفحم الهيدروجينية العطرية الثقيلة وتم الحصول عليها بتمليصها من العمود بـ 20 ml من ن-هكسان + ثنائي كلورميثان (50 : 50) . جمع المذيب المملص في القطفتين F_2 و F_3 ، وتم تركيزه بتيار خفيف من النيتروجين الجاف والنقي حتى الحجم 1ml، بهدف تحليله بتقانة الكروموتوغرافيا الغازية.

التقانة المستخدمة في التحليل:

جرى تحليل المستخلصات بتقانة الكروموتوغرافيا الغازية (GC) مستخدمين لهذه الغاية جهازاً من نوع Varian موديل 3800 مزود بكاشف FID يدعى بكاشف تشرد 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 $30\text{ m} \times 0.32\text{ mm. i. d.}$ وتبلغ سماكة الطور السائل $0.25\text{ }\mu\text{m}$ استخدم غاز الأزوت بمثابة الغاز الحامل وبسرعة تدفق قدرها 2 ml/min ، وأجريت عملية الفصل وفق البرنامج الحراري التالي:

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

بلغت درجة حرارة المحقن والكاشف 300°C و 325°C على الترتيب، وقد تم الحقن يدوياً بحقن ميكروئي 2

μl من كل عينة بهدف التحليل.

النتائج والمناقشة:

محتوى العينات الرسوبية والمائية من المواد العضوية:

تم تحديد المادة العضوية القابلة للاستخلاص (Extractable organic matter (E.O.M.) في المياه والرسوبيات المدروسة وذلك بتبخير حجم معلوم من الخلاصة العضوية (فوق $100\text{ }\mu\text{l}$) وحساب وزن البقية بعد تبخير المذيب ، ثم تحسب كمية المادة العضوية القابلة للاستخلاص من العلاقة الآتية:

وزن البقية (μg) \times حجم الخلاصة (ml) $\times 1000$

المادة العضوية القابلة للاستخلاص ($\mu\text{g/g}$) = _____

الحجم المتبخر (μl) \times وزن العينة المستخلصة (g)

تغيرت النسبة المئوية للمادة العضوية القابلة للاستخلاص في الرسوبيات المدروسة تبعاً لوجود عوامل خارجية ترفد المحطات المدروسة وتبعاً لطبيعة الرسوبيات فيها. تميزت رسوبيات المحطات st_2 و st_3 بأنها ذات طبيعة رملية ناعمة جداً وكانت رسوبيات المحطة st_{2a} ذات طبيعة رملية مع وجود طمي ، أما رسوبيات المحطة st_6 فكانت ذات طبيعة رملية خشنة قليلاً وتحتوي بعض الأصداف القليلة ، في حين كانت رسوبيات المحطات st_1 و st_4 و st_5 ذات طبيعة رملية مع الإشارة إلى أنه لا توجد أية روافد خارجية ترفد المحطة st_1 في حين ترفد المحطتين st_4 و st_5 مياه صرف صحي ضعيفة جداً. يوضح الجدول (1) كمية المادة العضوية القابلة للاستخلاص (E.O.M.) في الرسوبيات والمياه المدروسة.

الجدول (1) كمية المادة العضوية القابلة للاستخلاص (E.O.M.) في الرسوبيات (mg/g dry wt.) وفي المياه (mg/l) المدروسة

المحطة الجولة	st_1	st_2	st_{2a}	st_3	st_4	st_5	st_6	$St(A)$	$St(B)$	$St(C)$
01/06/2001	0.9 4	5.66	3.92	7.33	0.73	0.63	5.02	0.6	0.9	0.78
01/08/2001	1.0 4	5.02	3.5	7.82	0.79	0.62	4.96	1.1	0.8	1.4
18/09/2001	0.9 6	7.36	3.3	7.51	0.81	0.59	4.62	1.5	2.3	2.8
01/11/2001	0.9 5	4.11	3.1	7.38	0.78	0.56	4.35	2.4	2.1	4.2
30/12/2001	1.0 5	5.33	3.67	6.42	0.8	0.57	4.78	5.4	3	6.3
06/02/2002	1.2 2	4.47	3.55	9.05	0.88	0.62	4.58	5.6	7.1	5.4
21/03/2002	1.0 3	4.82	3.87	7.15	0.79	0.54	4.44	4.3	5.4	4.8
11/05/2002	1.1 4	4.05	3.6	8.34	0.73	0.56	4.79	3.2	4.2	3.9
15/06/2002	0.7 4	4.93	4.08	6.31	0.73	0.52	5.12	1.8	2.2	2.7

*-عينات مائية

النتائج والمناقشة:

سمحت الدراسة والأعمال المخبرية المنفذة على العينات المدروسة بتحديد هوية الفحوم الهيدروجينية متعددة النوى العطرية وتحديد تراكيزها.

تبدى تراكيز الـ (PAHs) في الرسوبيات المختلفة تغيرات واسعة تبعاً لنوع الرسوبيات، حيث تتجمع هذه المواد بشكل رئيس مع المادة العضوية في الرسوبيات [13-14] يظهر الجدول (1) أن التراكيز العالية من

ال PAHs تظهر بشكل رئيسي في الرسوبيات التي تحتوي كمية عالية من (E.O.M.). وفقاً لذلك وجدت التراكيز العالية من ال PAHs في المحطة St₃ جدول (2) التي تميزت رسوبياتها بأنها ناعمة جداً وتحتوي كمية كبيرة من المادة العضوية المستخلصة.

الجدول (2) تراكيز مركبات ال (PAHs ng/g dry wt.) في رسوبيات المحطة St₃

تاريخ الاعتيان	1/06/2001	1/08/2001	18/09/2001	1/11/2001	30/12/2001	6/02/2002	21/03/2002	11/05/2002	15/06/2002
اسم المركب									
Naphthalene	11.	13.	12.	12.1	12.3	13.2	12.2	12.7	11.5
1-Ethyl-naphthalene	14.	16.	15.	15.4	15.6	16.8	12.5	16.1	14.6
Acenaphthylene	26.	22.	21.	26.2	21.4	23.2	21.3	22.2	20.1
2,3,6-	17.	19.	18.	18.3	18.4	19.9	18.4	19.1	17.3
Fluorene	48.	43.	40.	39.7	40.1	43.3	39.9	41.4	37.7
Phenanthrene	23.	25.	24.	23.6	23.7	23.7	23.7	24.6	22.3
Anthracene	15.	16.	15.	15.4	15.5	16.7	15.4	16.0	14.6
2-	12.	13.	12.	12.3	12.4	13.4	12.4	13.2	11.7
1,3,5-	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd
9,10-	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd
3,6-	24.	26.	25.	24.5	24.8	26.7	30.6	25.6	23.2
Fluoronathrene	24.	26.	25.	24.9	25.2	27.2	25.1	26.0	23.6
Pyrene	22.	25.	24.	23.4	23.7	25.5	23.5	24.4	22.2
1-	13.	14.	13.	13.3	13.4	14.5	13.4	13.8	12.6
Chrysene	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd
ΣPAHs (ng/g)	254	262	250	249.	247.	264.	248.	255.	232.

تراوحت التراكيز الكلية للفحوم الهيدروجينية متعددة النوى العطرية بين 232.1 ng/g في 15/6/2002 و 264.9 ng/g في 6/2/2002 من الوزن الجاف في هذه المحطة وقد يعود سبب ذلك إلى الترسيب المستمر لل PAHs التي قد يكون مصدرها المخلفات الناتجة عن سفن الصيد البحري الصغيرة والسفن الصغيرة لنقل الركاب إلى جزيرة أرواد بالإضافة إلى ورودها إلى هذه المحطة عن طريق مصارف مياه الأمطار ، كما أن تأثير المؤثرات الخارجية في هذه المنطقة ضعيف ، وهذا ما يؤكد التغير الطفيف في التراكيز المسجلة في تلك المحطة كما هو موضح في الشكل (2) . يشير ظهور قمم لبعض المكونات المستقلة كمركبات الكيل نفتالين متضمنة مركبات الكيلية ذات حلقات ملتحمة تحتوي على حلقتين عطريتين بأنها ذات منشأ نفطي ، لاسيما أن الهيدروكربونات العطرية تعد مؤشرات جيدة للنفط كونه لا يوجد أي من الهيدروكربونات العطرية البترولية ذات منشأ حيوي وبتراكيز يؤخذ

بالحسبان ، كما أن وجود الفينانترينات و الفلورينات و البيرين والكرايزين يعد مؤشرات جيدة للنفط [15]. تراوحت التراكيز المسجلة في المحطتين st_2 و st_{2a} بين 81.51 – 105.3 ng/g و 52.63 – 86.96 ng/g على الترتيب كما هو موضح في الجدولين (3) و (4).

الجدول (3) تراكيز مركبات الـ (PAHs ng/g dry wt.) في رسوبيات المحطة St_2

تاريخ الاعتيان اسم المركب	1/06/2001	1/08/2001	18/09/2001	1/11/2001	30/12/2001	6/02/2002	21/03/2002	11/05/2002	15/06/2002
Naphthalene	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd
1-Ethyl-naphthalene	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd
Acenaphthylene	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd
2,3,6-	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd
Fluorene	18.75	17.02	15.91	15.03	17.75	17.15	17.72	17.33	19.69
Phenanthrene	15.95	14.77	13.53	12.73	15.09	14.58	15.07	14.73	16.74
Anthracene	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd
2-Methylphenanthrene	13.41	12.17	11.43	10.7	12.7	12.27	12.68	12.39	14.08
1,3,5-	31.1	23.34	23.69	22.28	26.43	25.54	26.39	25.8	29.28
9,10-	26.08	23.66	22.12	20.78	24.68	23.85	24.64	24.09	27.38
3,6-	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd
Fluoronathrene	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd
Pyrene	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd
1-methylphenanthrene	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd
Chrysene	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd
Σ PAHs(ng/g)	105.3	90.66	86.68	81.52	96.65	93.39	96.5	94.35	107.2

الجدول (4) تراكيز مركبات الـ (PAHs ng/g dry wt.) في رسوبيات المحطة St_{2a}

تاريخ الاعتيان اسم المركب	1/06/2001	1/08/2001	18/09/2001	1/11/2001	30/12/2001	6/02/2002	21/03/2002	11/05/2002	15/06/2002
Naphthalene	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd
1-Ethyl-naphthalene	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd
Acenaphthylene	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd
2,3,6-	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd
Fluorene	18.03	15.99	23.54	16.66	16.61	14.24	16.68	16.06	15.7

Phenanthrene	nd								
Anthracene	nd								
2-Methylphenanthrene	nd								
1,3,5-	19.95	23.8	34.88	24.8	24.73	21.2	25.28	23.19	23.36
9,10-	21.76	19.29	28.27	20.11	20.05	17.18	20.49	19.39	18.94
3,6-	nd								
Fluoronathrene	nd								
Pyrene	nd								
1-methylhenanthrene	nd								
Chrysene	nd								
ΣPAHs(ng/g)	59.74	59.05	86.96	61.57	61.39	52.63	62.57	56.34	58

كانت التراكيز الكلية لـ PAHs في المحطة st₂ أعلى قليلاً منها في المحطة st_{2a}، وهناك ثلاثة مركبات تم تحديدها في المحطتين st₂ و st_{2a} وهذه المركبات هي الفلورين و 5,3,1- ثلاثي إيثيل نفتالين و 10,9-ثنائي هيدرو انتراسين الأمر الذي يقود للاعتقاد بأن مصدرها يعود إلى منشأ نفطي، مما يعكس دور نهر حصين البحر في حمل هذه الملوثات وترسبها في رسوبيات هاتين المحطتين كما هو موضح في الشكلين (3) و (4). يوضح الجدول (5) تراكيز الـ PAHs في المحطة st₆ التي تراوحت بين 130.6 – 117.1 ng/g. حيث سجلت قيم متوسطة للتراكيز كما هو موضح في الشكل (5)، ويحتمل أن تعود هذه المركبات بمصادرها إلى عوامل ناتجة عن احتراق الوقود والنشاطات البشرية المتنوعة مثل الصرف الصحي والمخلفات الصناعية التي تنتقل إلى رسوبيات هذه المحطة نظراً لوجود روافد خارجية متمثلة بمياه نهر الغمقة وما قد يحمله من مخلفات إضافة إلى وجود بعض سفن الصيد الصغيرة التي تدخل ضمن مجرى النهر أحياناً.

الجدول (5) تراكيز مركبات الـ (PAHs ng/g dry wt.) في رسوبيات المحطة st₆

تاريخ الاعتيان اسم المركب	1/06/2001	1/08/2001	18/09/2001	1/11/2001	30/12/2001	6/02/2002	21/03/2002	11/05/2002	15/06/2002
Naphthalene	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd
1-Ethyl-naphthalene	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd
Acenaphthylene	18.6	18.2	17.1	19.0	17.2	17.0	14.6	17.9	19.0
2,3,6-	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd
Fluorene	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd
Phenanthrene	22.7	22.3	20.9	23.2	21.0	20.8	21.6	21.9	23,2
Anthracene	Nd	nd	Nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd
2-Methylphenanthrene	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd
1,3,5-	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd
9,10-	56.0	54.9	51.6	57.1	51.7	51.3	53.1	54.0	57.2
3,6-	13.5	13.2	12.4	13.7	12.4	12.3	12.8	13.0	13.8

Fluoronathrene	nd								
Pyrene	nd								
1-methylhenanthrene	nd								
Chrysene	16.8	16.5	15.5	17.2	15.5	15.4	16,0	16.2	17.2
ΣPAHs(ng/g)	127.	125.	117.	130.	118	117.	118.	118.	130.

تكون الفحوم الهيدروجينية متعددة النوى العطرية ذات الوزن الجزيئي المرتفع والكارهة للماء مسيطرة في الرسوبيات نتيجة مقاومتها العالية للتفكك [14] ، كما تشير النتائج التجريبية أن المركبات العطرية ذات الوزن الجزيئي المرتفع تمتاز لدرجة كبيرة بواسطة المادة العضوية وتتوضع على الرسوبيات [5]. تراوحت تراكيز المركبات العطرية التي تملك أربع حلقات بين 25.59 ng/g - nd ، أما مركب الكرايزين فكان تركيزه في المجال 15.57 - 17.25 ng/g ، في حين تراوحت تراكيز المركبات العطرية ذات الوزن الجزيئي المنخفض والتي تملك حلقتين وثلاث حلقات بين 11.55 ng/g و 57.24 ng/g وسجلت أعلى التراكيز للمركبين 10,9-ثنائي هيدرو انتراسين والفلورين.

أما تراكيز الفحوم الهيدروجينية متعددة النوى العطرية في مياه المحطات المدروسة (A) و (B) و (C) فكانت (nd-92.1 ng/l) ، (nd-139.3 ng/l) ، (nd-121 ng/l) علنا لترتيب كما هو موضح في الجداول (6) و (7) و (8) ويلاحظ من هذه الجداول بأن تراكيز البيرين والفلورين والفلورانثين والفينانترين ومشتقاته كانت مرتفعة مقارنة مع تراكيز النفثالين ومشتقاته ويشير ظهور هذه المركبات في فصلي الربيع والشتاء إلى تأثير مصارف مياه الأمطار على حمل هذه الملوثات إلى مياه المناطق المدروسة. والميزة الأكثر بروزاً هي ارتفاع تراكيز الـ PAHs في مياه المحطة (B) في الشتاء. يوضح الشكل (6) تغيرات تراكيز المركبات في عينات المياه المدروسة.

تبدى الـ PAHs مقاومة للتحلل لفترة طويلة الأمر الذي يشير إلى وجود دليل هام لتقييم حالة التلوث، وتعد الفحوم الهيدروجينية متعددة الحلقات مثل البيرين والفينانترين أكثر أهمية من النفثالين ومشتقاته لأن الفحوم الهيدروجينية متعددة النوى أكثر مقاومة للتحلل الحيوي من المركبات العطرية ثنائية وأحادية الحلقة. على الرغم من أن النفثالين ومشتقاته أكثر شيوعاً من الفينانترين ومشتقاته والمركبات الأخرى المتعددة الحلقات ، إلا أن تراكيزه أقل من تركيز الفحوم الهيدروجينية الأخرى نتيجة التحلل الحيوي والأكسدة، كما أن تغير الظروف في الربيع (ارتفاع درجات الحرارة وتزايد النشاطات الجرثومية) يزيد عمليات التحلل الحيوي والأكسدة والتي تؤدي إلى تناقص التراكيز في الربيع عنها في الشتاء. لقد تم اعتماد النسبة Fluoronathrene/Pyrene كمؤشر للوقوف على حقيقة هذه المركبات، التي تبين أن مصدرها يعود إلى منشأ حراري كون النسبة (Fluo./Pyr. >1) [25-26].

الجدول (6) تراكيز مركبات الـ (PAHs ng/l) في مياه المحطة (A) St

تاريخ الاعتيان	1/06/2001	1/08/2001	18/09/2001	1/11/2001	30/12/2001	6/02/2002	21/03/2002	11/05/2002	15/06/2002
compound									
Naphthalene	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd
1-Methylnaphthalene	nd	nd	5.3	5.6	6.6	6.8	2.5	nd	nd
1-Ethyl naphthalene	nd	nd	5.8	5	4.7	8.2	9.5	nd	nd
Acenaphthylene	nd	nd	1.2	4.2	8.4	7.3	6.2	nd	nd

2,3,6-	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd
Fluorene	nd	nd	3.2	6.3	12.8	22.5	11.9	nd	nd
Phenanthrene	nd	nd	3.5	4.6	6.7	6.9	4.9	nd	nd
Anthracene	nd	nd	4.5	3.8	8.2	6.4	4.8	nd	nd
1-Methylphenanthrene	nd	nd	4.5	8.8	6.4	8.9	10.6	nd	nd
2-Methylphenanthrene	nd	nd	2.6	9.2	11.9	8.6	3.7	nd	nd
3,6-	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd
9,10-	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd
Fluoronathrene	nd	nd	5.6	9.1	6.9	9.2	11.7	nd	nd
Pyrene	nd	nd	1.8	7.6	6.7	7.3	7.9	nd	nd
1-methyl Pyrene	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd
Chrysene	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd
ΣPAHs(ng/l)	nd	nd	38	64.2	79.3	92.1	73.7	nd	nd
Fluor. / pyr.			3.11	1.19	1.02	1.26	1.48		

الجدول (7) تراكيز مركبات الـ (PAHs ng/l) في مياه المحطة St(B)

تاريخ الاعتيان	1/06/2001	1/08/2001	18/09/2001	1/11/2001	30/12/2001	6/02/2002	21/03/2002	11/05/2002	15/06/2002
compound									
Naphthalene	nd	nd	nd	3.7	3.2	4.8	1.8	nd	nd
1-Methylnaphthalene	nd	nd	2.2	3	4.4	4.6	2.4	nd	nd
1-Ethlylnaphthalene	nd	nd	3.8	5	7.6	5.8	3.8	nd	nd
Acenaphthylene	nd	nd	2.7	6.2	11.4	13.2	2.8	nd	nd
2,3,6-Trimethylnaphthalene	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd
Fluorene	nd	nd	7.7	9.7	21.7	33.8	6.6	nd	nd
Phenanthrene	nd	nd	4.6	3.6	12.7	15.7	4.3	nd	nd
Anthracene	nd	nd	5.7	9.4	14.5	13.7	5.2	nd	nd
1-Methylphenanthrene	nd	nd	2.3	9.8	11.3	8.9	4.3	nd	nd
2-Methylphenanthrene	nd	nd	2.6	13.7	14.9	18.4	4.5	nd	nd
3,6-Dimethylphenanthrene	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd
9,10-Dihydroanthracene	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd
Fluoronathrene	nd	nd	5.5	14.9	20.2	20.4	5.8	nd	nd
Pyrene	nd	nd	4.3	13.7	15.8	18.9	3.7	nd	nd
1-methyl Pyrene	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd
Chrysene	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd

ΣPAHs(ng/l)	nd	nd	37.1	92.7	137.	139.	45.2	nd	nd
Fluor. / pyr.			1.29	1.08	1.27	1.07	1.56		

الجدول (8) تراكيز مركبات الـ (PAHs ng/l) في مياه المحطة (St(C)

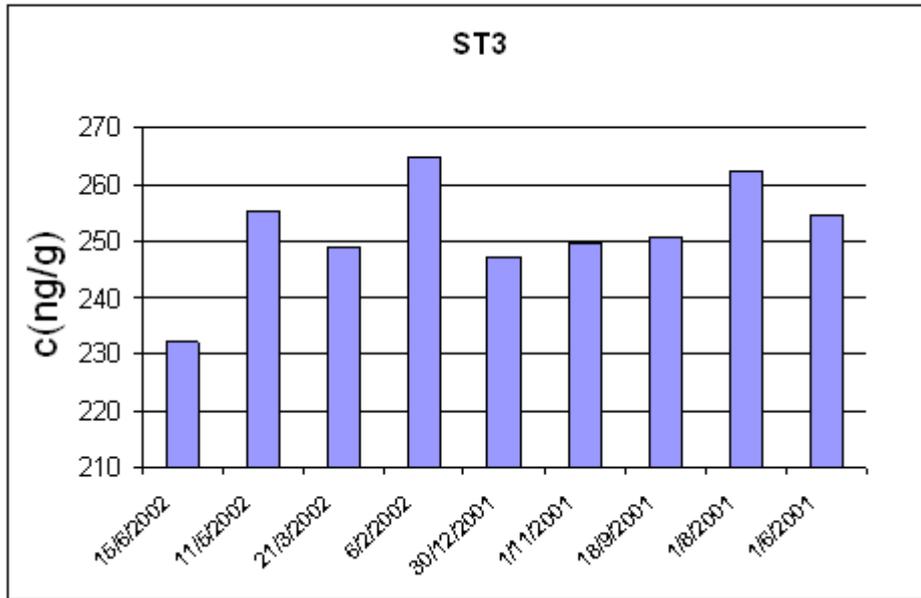
تاريخ الاعتيان compound	1/06/2001	1/08/2001	18/09/2001	1/11/2001	30/12/2001	6/02/2002	21/03/2002	11/05/2002	15/06/2002
Naphthalene	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd
1-Methylnaphthalene	nd	nd	6.3	3.6	8.6	6.8	1.5	nd	nd
1-Ethylnaphthalene	nd	nd	6.8	3	6.7	8.2	4.5	nd	nd
Acenaphthylene	nd	nd	2.2	2.2	10.4	10.3	2.2	nd	nd
2,3,6-Trimethylnaphthalene	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd
Fluorene	nd	nd	4.2	2.3	16.8	21.5	9.9	nd	nd
Phenanthrene	nd	nd	45	1.6	10.7	7.9	6.3	nd	nd
Anthracene	nd	nd	7.4	1.8	10.3	6.5	4.6	nd	nd
1-Methylphenanthrene	nd	nd	4.3	3.8	13.3	8.4	9.3	nd	nd
2-Methylphenanthrene	nd	nd	4.4	7.7	17.6	13.2	6.4	nd	nd
3,6-Dimethylphenanthrene	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd
9,10-Dihydroanthracene	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd
Fluoronathrene	nd	nd	4.4	7.9	15.3	8.6	10.4	nd	nd
Pyrene	nd	nd	3.3	5.8	13.3	7.9	9.4	nd	nd
1-methyl Pyrene	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd
Chrysene	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd
ΣPAHs(ng/l)	nd	nd	47.8	111.3	123	99.3	68.5	nd	nd
Fluor. / pyr.			1.33	1.36	1.09	1.08	1.1		

بمقارنة هذه النتائج مع تراكيز الفحم الهيدروجينية متعددة النوى العطرية في رسوبيات مناطق أخرى من حوض المتوسط وبعض مناطق العالم نجد أن التراكيز المسجلة في هذه الدراسة أخفض بكثير من التراكيز المسجلة في شواطئ استراليا ومصر وتركيا وإيطاليا ولكنها متقاربة مع التراكيز المسجلة على شاطئ مدينة بانياس واللاذقية وبحر البلطيق وشواطئ المانيا ولكنها أعلى من التراكيز المسجلة في مينا الفحل في سلطنة عمان، في حين كانت تراكيز الـ PAHs في مياه المناطق المدروسة أخفض بكثير من التراكيز المسجلة في المياه الساحلية السعودية على البحر الأحمر وفي خليج عمان ولكنها أعلى من التراكيز المسجلة في المحيط الجنوبي الجدول (9).

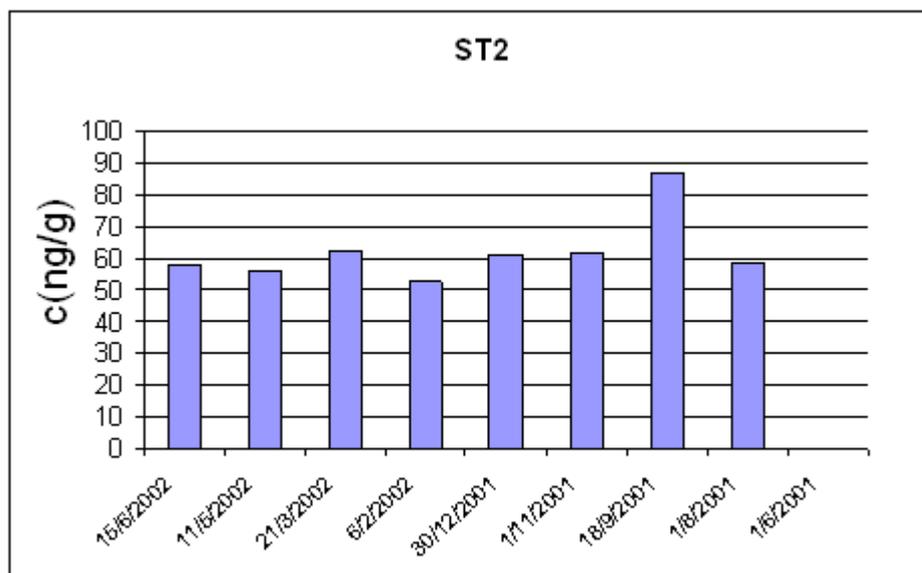
الجدول (9) تراكيز مركبات الـ (PAHs ng/g dry wt.) في بعض مناطق حوض المتوسط ومناطق أخرى من العالم

المرجع	تراكيز PHCs (ng/g)	الموقع	المنطقة
[16]	398.38-787.63	Mina al Fahal	سلطنة عمان
[17]	88 - 6338	على طول شاطئ مصر المتوسطي	مصر
[18]	20 – 6800	Estuaries of south-eastren Australia	استراليا

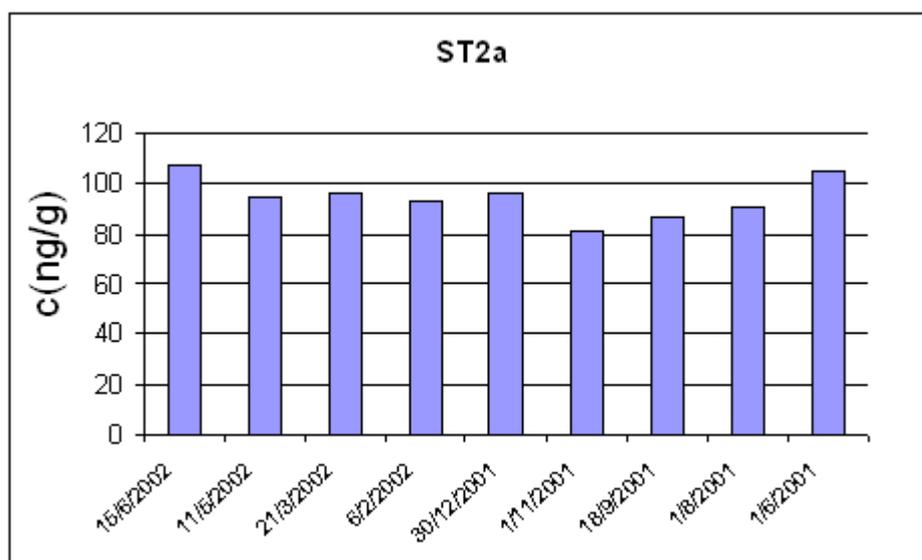
[19]	9.53 – 1871.37	Belt Sea and Arkona Sea	بحر البلطيق وشواطئ ألمانيا
[20]	22800 - 427900	Strait of Istanbul (Bosphorus)	تركيا
[21]	74 – 5755	Ganzirri and Faro marine coastal lagoons in Messina	ايطاليا
[22]	473.12 – 3930.79	مصفاة بانياس	سوريا
[23]	11.6 – 562.67	اللاذقية	سوريا
[27]	(272.8-391.8 ng/l)	Saudian Red Sea coastal waters	السعودية
[28]	(721 ng/l)	Gulf of Oman	سلطنة عمان
[29]	(21,5 ng/l)	The southern Ocean	المحيط الجنوبي



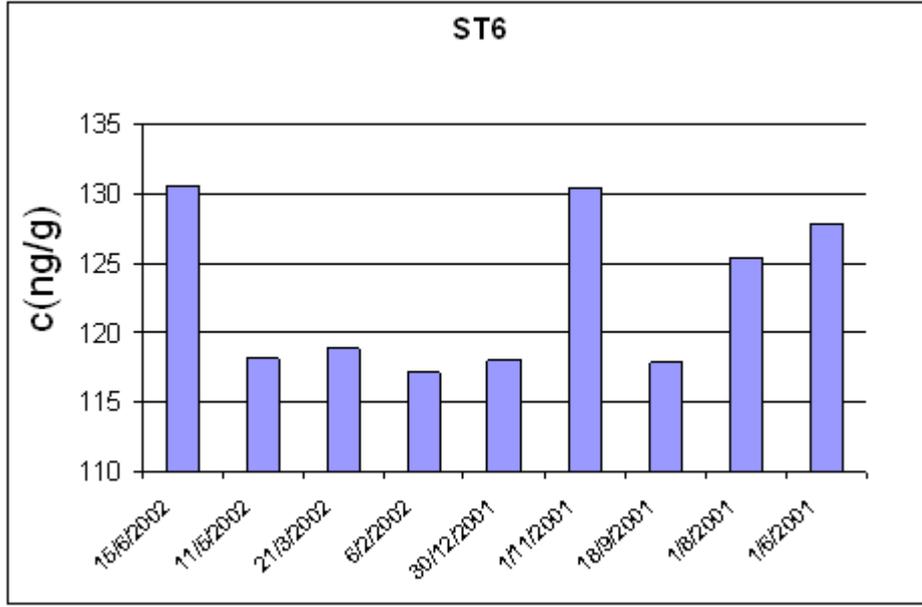
الشكل (2) توزيع الـ PAHs في رسوبيات المحطة st₃ (ng/g من الوزن الجاف)



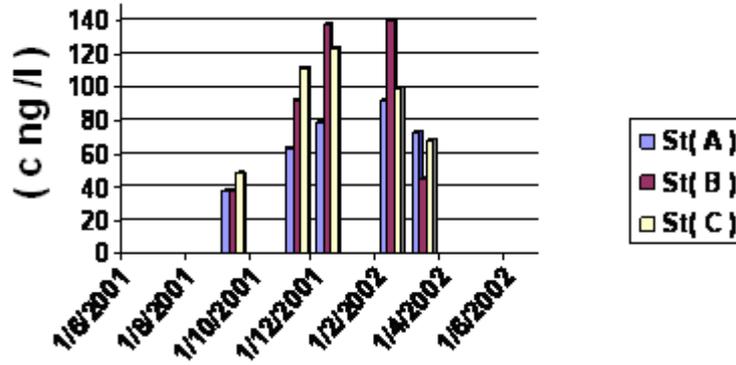
الشكل (3) توزيع الـ PAHs في رسوبيات المحطة st_2 (من الوزن الجاف)



الشكل (4) توزيع الـ PAHs في رسوبيات المحطة st_{2a} (من الوزن الجاف)



الشكل (5) توزيع الـ PAHs في رسوبيات المحطة st₆ (ng/g من الوزن الجاف)



الشكل (6) توزيع الـ PAHs في مياه المحطات St(A) و St(B) و St(C) (ng/l)

الاستنتاجات والتوصيات:

- 1- نلاحظ من خلال النتائج التي تم التوصل إليها أنه يوجد تراكم للفحوم الهيدروجينية متعددة النوى العطرية في رسوبيات المحطات st₂ و st_{2a} و st₃ و st₆ وتراوح تراكيز هذه المركبات في المحطات st₂ و st_{2a} و st₃ و st₆ على 52,63-86.96 ng/g و 81.52-107.2 ng/g و 232.1-264.9 ng/g و 117.1-130.64 ng/g على الترتيب ، في حين كانت تراكيز الـ PAHs في المحطات st₁ و st₄ و st₅ دون حدود عتبة الكشف.
- 2- يلاحظ ارتفاع تراكيز هذه المركبات في رسوبيات المحطة st₃ بالمقارنة مع المحطات الأخرى وهذا مايتطابق مع ازدياد حركة النشاط البشري نتيجة وجود سفن الصيد البحري وسفن النقل إلى أرواد مع احتمال ورود هذه الملوثات مع مياه الأمطار.
- 3- يشير وجود مركبات الكيل نفتالين متضمنة مركبات الكيلية ذات حلقات ملتحمة والتي تحتوي على حلقتين عطريتين بأنها ذات منشأ نفطي، لأنه لا يوجد أي من الهيدروكربونات العطرية البترولية ذات تركيز يؤخذ بالحسبان

تشكلها من منشأ حيوي، كما أن وجود الفينانترينات و الفلورينات و البيرين والكرابزين تعد مؤشرات جيدة لوجود للنفت [15] .

- 4- يشير غياب الـ PAHs في المحطات st_1 و st_4 و st_5 إلى ضعف المؤثرات الخارجية فيها .
- 5- تظهر التراكيز العالية من الـ PAHs بشكل رئيس في الرسوبيات التي تحتوي كمية عالية من المادة العضوية القابلة للاستخلاص (E.O.M)، وهذا ما لوحظ في المحطة st_3 التي تميزت رسوبياتها بأنها ناعمة جداً وتحتوي كمية كبيرة من المادة العضوية القابلة للاستخلاص.
- 6- يلاحظ أن تراكيز الـ PAHs في مياه المحطات المدروسة يكون في الشتاء أعلى منه في الربيع الأمر الذي قد يشير إلى ازدياد عمليات التحلل الحيوي والأكسدة في الربيع بسبب ارتفاع درجات الحرارة وتزايد النشاطات الجرثومية والذي يؤدي إلى تناقص تراكيز هذه المركبات. وقد يعود مصدر هذه المركبات إلى منشأ حراري كون النسبة $(Fluo./Pyr. > 1)$.
- 7- بينت النتائج التي تم التوصل إليها إلى انخفاض التراكيز الكلية لمركبات الـ PAHs في جميع المحطات المدروسة خلال فترة الدراسة والتي لم تتجاوز القيمة (4000 ng/g) وهي القيمة المعبرة عن مجال التأثيرات الضعيفة (ER-L) الصادرة عن الإدارة الوطنية الأمريكية لمراقبة المحيطات والغلاف الجوي (USNOAA) ، وبالتالي فهي لا تشكل لوجودها خطراً يهدد الأحياء البحرية [24].

المراجع:

- 1-SALIOT, A *National hydrocarbons in seawater*, In: Marine organic chemistry (Dursma, E. K. and DaWSON, R. ,eds.),Amsterdam,1981, 327-384.
- 2- DACKER, J. C. *Potential health hazards of toxic residues in sludge*, In: Sludge-health risks of land application. Ann. Arbon. Sci. publ.Inc.,1981, 85-102.
- 3- NEFF, J. M. *Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in the Aquatic Environment*, Applied Science , London , UK, 1979.
- 4- VARANSI, U. *Metabolism of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in the Aquatic Environment* ,CRC Press, Boca Raton, FL, USA,1989.
- 5- WITT, G , *Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in Water and Sediment of the Baltic Sea* , Marine pollution Bulletin, Great Britain, V. 31, N. 4-12 1995, 237-248.
- 6- LIPIATOU, E. & ALBAIGES, J. *Atmospheric deposition of hydrophobic organic chemicals in the northwestern Mediterranean Sea: comprarison with the Rhone river input*, Mar. Chem. 46, 1994, 153-164.
- 7- LEE, R. F. & RYAN, C. *Microbial and photochemical degradation of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in estuarine waters and sediments*. Can. J. Fish. Aquat. Sci. 40,2, 1983, 86-94.
- 8- READMAN, J. W. ; MANTOURA, R. F. C. & RHEAD, M. M. *The physico-chemical specification of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons(PAH) in the aquatic system*. Fres. Z. Anal. Chem. , 319, 1984, 126-131.
- 9- UNEP (OCA) MED/G , *A regional site specific temporal trend monitoring programme* , 1997, 9.
- 10-UNESCO. *Manual for monitoring oil and dissolved/dispersed petroleum hydrocarbons in marine water and beaches*, № 13, 1984, 1-9.
- 11- IAEA-MEL/MESL. *Training course on the measurements organochlorines and petroleum hydrocarbons in the environmental samples*, 1995, 117-121.

- 12- UNEP, *Determination of petroleum hydrocarbons in sediments*. Ref. meth. , Mar. pollut. Stud. № 20 , Nairobi , Kenya, 1992.
- 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- WARNER, J. S. *Determination of Aliphatic and aromatic hydrocarbons in marine organisms*. Analytical Chemistry, Vol. 48, 3 , 1976, 578-583.
- 16- BADAWEY, 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.
- 17- 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.
- 18- BAGG, J. ; SMITH, D. and MAHER, W. A. *Distribution of polycyclic Aromatic Hydrocarbons in Sediments of Estuaries of south-eastren Australia* ,Australian Journal of Marine and Freshwater Research 32,1,1981, 65-73.
- 19- WITT,G. ; TROST, E. *polycyclic Aromatic Hydrocarbons(PAHs) in Sediments of the Baltic Sea and of the German coastal Waters* , Chemosphere , Vol. 38 , № 7 ,1999 , 1603-1614.
- 20- -NLÜ, S. ; ONGAN , D. , ALPAR , B. *PAH contamination sources in the sediments of the Strait of Istanbul (Bosphorus)*, *Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology*, Vol. 72, № 3, 2004, 514-521.
- 21- GIACALONE, A. ; GIANGUZZA, A. ; MANNINO, M. R. ; ORECCHIO, S. ; PIAZZESE, D. *Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in Sediments distribution and Sources of marine coastal lagoons in Messina ,Italy: extraction and GC/MS analysis, distribution and Sources*, *Polycyclic Aromatic Compound*, Vol. 24, № 2 , 2004, 135-149.
- 22- محمد، عصام ؛ علاء الدين، فاتن ؛ محفوظ، هند ، مساهمة في دراسة توزيع المركبات الهيدروكربونية العطرية (PAHs) في رسوبيات ومياه شاطئ مدينة بانياس. مجلة جامعة تشرين للدراسات والبحوث العلمية-سلسلة العلوم الاساسية، 2003 ، المجلد 25 ، العدد 14 ، 115-137.
- 23- محمد، عصام؛ حويجة، عماد ؛ أغيورلي، محمد أمير ، مساهمة في دراسة واقع المركبات الهيدروكربونية العطرية متعددة النوى العطرية (PAHs) في رسوبيات شاطئ مدينة اللاذقية. مجلة جامعة تشرين للدراسات والبحوث العلمية-سلسلة العلوم الاساسية، 2004 ، المجلد 26 ، العدد 3 ، 91-110.
- 24- KIM, G. ,B. ;MARUYA, K. A.; LEE, R. F. ; LEE, J. H.; KOH, C. H.; TANABE, S. *Distribution and sources of polycyclic aromatic hydrocarbons in sediments from Kyeonggi Bay, Korea*, Marine Pollution Bulletin 38,1999, 7-15.
- 25- BENLAHCEN,K.T. ; CHAOUI,A.; BUDZINSKI,H.; GARRIGUES, Ph. *Distribution and sources polycyclic aromatic hydrocarbons in some Mediterranean coastal sediments* , Marine Pollution Bulletin 34, 1997, 297-305.
- 26- SICRE,M. A. ; MARTY,K .A .; SALIOT,A. ; APARICIO,X. ; GRIMALT,J. ;ALBAIGES,J. *Aliphatic and aromatic hydrocarbons in the Mediterranean aerosol*.International Chemistry 29, 1987, 73-94.

- 27- AWAD,H. ,*Survey of some persistent polyaromatic hydrocarbons in Saudian Red Sea coastal waters.*Bull. Nat. Inst. Oceanogr. Fish. ,ARE,16, 1990,41-50.
- 28- AWAD,H. ;AL Eissa, S. ,A., and AL Moharamy, M. , A., *Oil pollution in waters, fish and sediments in Gulf of Oman environment.* J. K. A. U. Mar. Sci.,Vol. 1,1990, 9-16.
- 29- GRIPPS, G. C.,*Baseline levels of hydrocarbons in Seawaterof southern Ocean.Natural Variability and regional patterns.* Marine Pollution Bulletin, 24,1992,109-114.