

تقدير مركبات LABs في بعض عينات المنظفات من الأسواق السورية

الدكتور نبيل طعمة*
الدكتور أحمد قرّة علي**
لبينة الرحية***

(قبل للنشر في 2004/3/29)

□ الملخص □

تصطنع ألكيلات البنزن الخطية LABs ذات سلاسل الألكيل C10-C14 وتستخدم كمادة أولية في صناعة المواد الفعالة سطحياً من نوع سلفونات ألكيل البنزن الخطية (LASs). تتشكل مركبات LASs لدى سلفنة LABs تحت تأثير H₂SO₄ أو SO₃. عموماً ، يبقى قسماً من جزيئات LABs ، بمثابة جزيئات شائبة غير مسلفنة ، مع ناتج التفاعل LASs ، على الرغم من ارتفاع مردود عملية السلفنة. وبالتالي ستظهر مركبات LABs في المساحيق المنظفة المعتمدة على LASs .

درس في هذا البحث مجموعة عينات من مساحيق المنظفات المحضرة ، جمعت من الأسواق المحلية بهدف تقدير نسبة ما تشكله مأكبات LABs فيها. تراوحت نسبة مأكبات LABs في المنظفات المدروسة بين 0.2149-0.13312 μg/g.

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

** مخبر البيئة - مديرية البيئة في اللاذقية - اللاذقية - سورية.

*** طالبة ماجستير في قسم الكيمياء - كلية العلوم - جامعة تشرين - اللاذقية - سورية.

Estimation of Linear Alkylbenzenes Labs in Some of Detergents in the Syrian Market

Dr. Nabil Taam*
Dr. Ahmad Kara

Ali**

Lobainah Alrahih ***

(Accepted 29/3/2004)

□ ABSTRACT □

Linear Alkylbenzenes LABs with alkyl carbon numbers of 10 – 14 are manufactured as raw materials of Linear Alkylbenzenesulfonates LASs surfactants.

LASs are synthesized by sulfonation of alkylbenzene with H₂SO₄ or SO₃. In spite of the fact that the yield of sulfonation is generally high, some of LABs remain unsulfonated and appear as contaminant in the detergents depending on LASs.

In this research, we studied samples of detergents taken from the local market in order to estimate the percentage of LABs which existed in them .

The concentration of LABs compounds detected in the samples of detergents were between 13312.33- 2149.02 µg/g .

*Teacher – Department Of Chemistry - Faculty Of Science - Tishreen University – Lattakia- Syria.

**The Environment Laboratory -Quarter Of Environment -Lattakia

***Graduate Student – Department Of Chemistry - Faculty Of Science - Tishreen University - Lattakia- Syria.

مقدمة:

تطورت صناعة المنظفات وتقدمت خلال العقود الأخرين وكان من أهداف هذا التقدم الصناعي ضرورة امتلاك المنظفات صفات تكنولوجية عالية في التنظيف وتأثيراً أقل على البيئة.

تعد المشتقات الخطية لأكيل البنزن المسلفنة LASS من أهم المواد العضوية ذات الفعالية السطحية المستخدمة في صناعة المنظفات. فقد اصطنعت مركبات سلفونات ألكيل البنزن في العديد من البلدان منذ العام 1960 ، لتحل محل مركبات رباعي بروبيلين بنزن سلفونات ، غير القابلة للتفكك الحيوي (استعمل في البداية مزائج من الفحوم الهيدروجينية من رتبة C16-C18. لكن مع تطور الدراسات العلمية الصناعية، استبدلت هذه المركبات بمزائج من الفحوم الهيدروجينية من رتبة C10-C14 ، التي تعطي عدداً أقل من الماكبات). تتميز هذه المركبات بأنها ذات قدرة تنظيفية أعلى ، إضافة لكون معظمها مواداً قابلة للتفكك الحيوي [1]. يتراوح نصف عمر هذه المشتقات الخفيفة في الأوساط البيئية ما بين يومين وعشرين يوماً [2]. بلغ الإنتاج العالمي من المشتقات المسلفنة عام 1995 نحو 2.8 مليون طن [3].

تشير الأبحاث العلمية [4، 5]، إلى أن قسماً من مركبات LASS ، وخاصة الماكبات غير الخطية ، يبقى في البيئة على حاله دون تفكك ، في حين تبقى المستويات الملاحظة من مماكبات ال LASS ضعيفة التفكك ونواتج استقلابها ، فترة طويلة في البيئة وبشكل خاص في المياه العذبة ، خاصة عندما تنتقل مياه الصرف الصناعي والمنزلي إلى البيئة المائية دون أن تخضع للمعالجة [6].

يعتمد توزع الملوثات العضوية من مركبات (LASS، LABS) ذات الوزن الجزيئي المرتفع وانتشارها في الأوساط البيئية المختلفة ، على الخصائص الفيزيائية والكيميائية التي تتميز بها هذه المركبات [7]. فمركبات ألكيل البنزن الخطية LABS ،المادة الأولية المستخدمة في تصنيع LASS ، ترافق منتجات ال LASS كمادة شائبة غير مفيدة [8]. تعد مركبات LABS من المواد المستقرة في البيئة نظراً لانخفاض انحلاليتها في الوسط المائي، ولضعف قابليتها للتحلل الحيوي، لذلك فهي تتجه لتتراكم في الرسوبيات القريبة من مصبات الصرف الصحي المحلي. من جهة أخرى، إن مقاومة مركبات LABS للتحلل الحيوي في البيئة المائية، بالمقارنة مع مثيلاتها الأنثروبية LASS، يجعلها مؤشراً جزيئياً ممتازاً للملوثات الناجمة عن المنظفات الاصطناعية في مياه الصرف الصحي [5].

يعرف عن الفحوم الهيدروجينية ومركبات LABS، تأثيرها التراكمي في الرسوبيات وأنسجة الأحياء التي تعيش في بيئة ملوثة بمثل هذه المركبات. فهي ذات تأثير سمي على العديد من الأحياء البحرية ، و لا سيما القشريات. فهي تتراكم في الكبد وتعرقل انتقال السيالة العصبية ، من خلال تأثيرها على النبضات الكهربائية في جسم الإنسان [9] ، وتعد نواتج استقلابها مركبات معطلة لعمل الغدد الصماء ، الأمر الذي يعدل الوظيفة الطبيعية التي تؤثر بها هرمونات هذه الغدد في العضوية مما ينعكس سلباً على الوضع الفيزيولوجي للكائن الحي [6].

نظراً للاستهلاك الكبير لمواد التنظيف الاصطناعية، توجه الاهتمام في البحوث ليس بالمنتج والمواد الأولية فحسب، بل وبمصير هذا المنتج بعد استعماله وطرحه في مياه الصرف الصحي، وما يسببه ذلك من مشكلات بيئية لاحقة من حيث تراكمه في البيئة، أو إمكانية تفككه إلى مواد غير مضرّة أو حيادية. لذا تلقى دراسة تلوث المسطحات المائية بخافضات التوتر السطحي، اهتمام العديد من الباحثين، نظراً لتعاظم استهلاكها في العديد

من الصناعات (دباغة، نسيج، منظفات)، وغيرها من الأنشطة البشرية المختلفة ولما تسببه من مخاطر بيئية مقلقة تؤثر على نمو وتكاثر الكائنات الحية في المياه العذبة كالأنهار [10] ، والكائنات البحرية [11] ، وعلى متعضيات التربة الزراعية [12] .

ما تزال الدراسات التي تلقي الضوء على نسبة ألكيلات البنزن الخطية LABs في المنظفات المحلية باعتبارها من الفحوم الهيدروجينية غير المسلّفة، التي ترافق المادة الفعالة الأنيونية كمادة شائبة ، والتي تؤثر على القدرة التنظيفية للمنظف، غير متوفرة ، خاصة وأن هذه المواد تتمتع بآثار سلبية ، قد تصل إلى البيئة لدى رميها في قنوات الصرف الصحي (المنزلي والصناعي). لذا أجريت هذه الدراسة لتقدير هذه المركبات في عدد من المساحيق المنظفة، الأكثر شيوعاً في الأسواق المحلية .

المواد والطرائق:

اختير للاختبار من الأسواق المحلية مجموعة من المنظفات الأكثر شيوعاً، بهيئة مساحيق، سنشير إليها اختصاراً بالرموز التالية :

det1:Ma, det2:Pe, det3:Sa, det4:Su, det5:Mk, det6:Af, det7:Bo, det8:Na,

استخلاص وتجزئة مأكبات LABs: det9:Ca.

يؤخذ 0.1 g من عينة المنظف الجافة الممثلة للعينة المدروسة ، يضاف إليها 30ml من حمض كلور الماء 3N ، مع 10ml من n-هكسان، تثبت الجملة في حمام مائي مزود بمنظومة الأمواج فوق الصوتية Ultrasonic ، يعرض محلول العينة لهذه الأمواج لمدة ساعة، بغية إذابتها وتماص استخلاصها. تفصل طبقة المذيب العضوي بواسطة المنقلة (10min, 2000rpm) ، ثم تبخر الخلاصة العضوية بتيار من الأتوت النقي حتى الحجم 1 ml. تمرر الخلاصة فيما بعد عبر عمود من السيليكاجل (0.5x18cm) المتوازن مع n-هكسان { جرى تنشيط السيليكاجل في الدرجة 55 C لمدة 4.5 h، ثم خمل قليلاً بإضافة 0.5 ml من الماء المقطر [15] } بهدف إبعاد المركبات العضوية مثل PAH والمركبات الأليفاتية الخفيفة. تملص العينة أولاً بـ 5 ml من n-هكسان لتمليص المركبات الأليفاتية الخفيفة التي تبعد عن العينة في حال وجودها. ثم يتابع تمليص مكونات العينة بإمرار 13 ml من n-هكسان لإخراج الجزء المطلوب الذي يتضمن مركبات (LABs). يعزل هذا الجزء ويبخر بتيار من الأتوت النقي حتى الجفاف ، ويذاب المتبقي بـ 1 ml من الايزو أوكتان. بذلك تصبح العينة جاهزة لعمليات الفصل الكروماتوغرافي اللاحقة بتقانة الكروماتوغرافيا الغازية GC المزودة بمكشاف تأين اللهب FID. جرى الفصل باستخدام عمود شعري محمل بـ DB-5 (طوله m 50 وقطره الداخلي 0.32mm وسماكة الطور الساكن 0.25µm). تغيرت درجة حرارة الفرن حيث العمود وفق البرنامج الحراري التالي: الانطلاق من الدرجة 120° C بمعدل 3 درجات في الدقيقة حتى الدرجة 290° C واستمر التمليص على هذه الدرجة لمدة عشرين دقيقة لتتمام تمليص مكونات العينة من الفحوم الهيدروجينية. كانت درجة حرارة الحاقن 220° C، و درجة حرارة المكشاف 300° C .

عينت مكونات العينة من مركبات LABs بمقارنة أزمنة احتفاظها مع أزمنة احتفاظ مثيلاتها من مأكبات LABs في المحاليل العيارية التي حضرت لهذه الغاية من المركب التجاري الوارد من إحدى الشركات الإيطالية. ومقارنتها مع ما هو معروف في الدوريات [14,13]

استخلاص وتجزئة مماكبات LASs:

يؤخذ 0.1 g من عينة المنظف الجافة الممثلة للعينة المدروسة، وتستخلص بمزيج حجمه 150 ml من مزيج بنزن -ميثانول بنسبة (6: 4) بواسطة جهاز سوكسليه لمدة 18 h ، تيخر الخلاصة الناتجة بتيار من الأزوت النقي حتى الجفاف، و يذاب الراسب بـ 20 ml من الماء ثنائي التقطير. يضاف 1 ml من محلول أزرق الميتلين 0.025% ، لتشكيل معقد أزرق الميتلين-LASs . يستخلص المعقد المتشكل بكمية مناسبة من الكلورفورم ، و تعاد هذه العملية ثلاث مرات ،بعدها تجمع الخلاصة العضوية ، ويطرد منها المذيب بتيار من الأزوت النقي حتى الجفاف. يذاب المتبقي بكمية مناسبة من الإيثانول ، بغية أمرارها على عمود تبادل ايوني من النوع الكاتيوني من الدووكس) (Dowex,50w-x8,50-100mesh,1x5cm) ، لإزاحة أزرق الميتلين عن مركبات LASs. تملص العينة بالإيثانول وتجمع الـ 10 ml الأولى من الإيثانول المملص المحتوي على مركبات LASs ، و تبخر حتى الجفاف ، ثم تذاب بـ 20 ml من الماء ثنائي التقطير ويستخلص الناتج بـ 10ml من الكلورفورم لعدة مرات ،للتأكد من إزاحة كامل جزيئات أزرق الميتلين. يركز المحلول المائي الذي يحتوي على مركبات LAS حتى 1ml ، لتصبح الخلاصة جاهزة لعمليات الفصل الكروماتوغرافي اللاحقة بتقانة الكروماتوغرافيا السائلة ذات الأداء العالي HPLC بالطور العكوس (Reversed-Phase) يمرر من الخلاصة 10µl عبر العمود الكروماتوغرافي من نوع (Lichrosorb RP-18) (أبعاده) 5µm, 250x4mm (يتألف الطور المتحرك من ماء :أسيتو نتريل (45:55)، الذي يحتوي على 1% من بير كلورات الصوديوم ، يمرر هذا الطور عبر العمود بتدفق 1ml/min ويسجل القياس باستخدام مكشاف UV عند طول الموجة 220nm .

حددت مكونات العينة من مركبات LASs بمقارنة أزمنة احتفاظها مع أزمنة احتفاظ مثيلاتها من مركبات LASs التجارية الواردة للقطر من شركة فرنسية بعد تحضير محاليل عيارية منها لهذه الغاية، ومقارنتها مع ما هو معروف في الدوريات [15،8] .

النتائج والمناقشة

اختير للدراسة مجموعة عينات من المنظفات ، جرى تحضيرها في المنشآت الوطنية، من مواد أولية مستوردة ، بهدف تقدير الفحوم الهيدروجينية الشائبة ، المصاحبة للمواد الأولية المستخدمة في التصنيع ، وبشكل خاص مركبات ألكيل البنزن الخطية . LABs التي يقدرها بعض الباحثين بـ 1- 3% [1]. عادة، يجري اصطناع سلفونات ألكيل البنزن الخطية LAS ، انطلاقاً من أكلة البنزن بجزيئات من الفحوم الهيدروجينية C10-C14 عبر تفاعل فريدل- كرافت. فتظهر في الوسط التفاعلي منتجات متنوعة من ألكيلات البنزن الخطية LABs ، التي تختلف فيما بينها بطول السلسلة الألكيلية وبموقع ارتباطها بحلقة البنزن. تخضع جزيئات ألكيلات البنزن فيما بعد، لعملية سلفنة لاحقة في الحلقة البنزينية بواسطة الأوليوم المدخن أو بواسطة SO3 في مفاعل ذي طبقة رقيقة. يعرف عن تفاعل السلفنة أنه من التفاعلات التي تجري بمرود مرتفع، ينتج عن هذه العملية حموض ألكيل بنزالسلفونيك LASs ،بمثابة منتج أساسي ، بالإضافة إلى منتجات ثانوية من الفحوم الهيدروجينية ومن جزيئات ألكيلات البنزن الخطية LABs غير المسلفنة كمواد شائبة. يراعى في هذا الاصطناع، أن تكون تفاعلات السلفنة المتعددة للجزيئة ضعيفة [16] ، لان الصفات التنظيفية للمشتقات ثنائية السلفونيك قليلة الشأن ، إضافة إلى تجنب التفاعلات الثانوية التي تؤدي إلى تلون المنتج أو تكسبه روائح غير مقبولة .

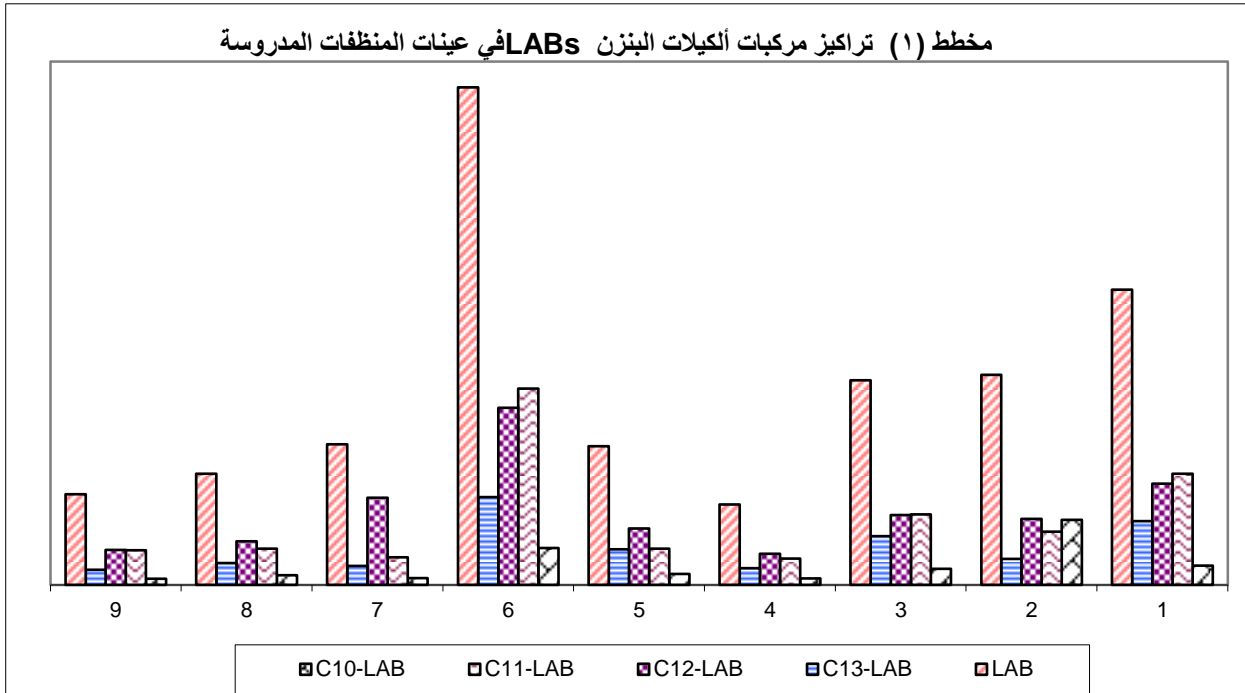
دراسة توزيع مراكبات ال LAB في العينات المدروسة

تفيد دراسة العينات المختارة في البحث، في التعرف على جودة المواد الأولية المستخدمة في التصنيع. فقد تبين وجود تراكيز لأبأس بها من مراكبات LABs ، نوضحها فيما يلي :

أظهرت نتائج تحليل عينات المنظفات حضوراً ملحوظاً لمركبات LABs في معظم العينات المدروسة بالأخص المنظف Det-6 التي تجاوزت فيه نسبة مركبات LABs 13.3 mg/g ، في حين تراوحت تراكيز مركبات LABs في بقية المنظفات المدروسة ما بين 2.15-7.9 mg/g . نورد في الجدول (1) نسب مركبات LABs عينات المنظفات المدروسة .

الجدول (1) متوسط تراكيز مركبات ألكيلات البنزن الخطية LABs في عينات المنظفات المدروسة

Det-9 µg/g	Det-8 µg/g	Det-7 µg/g	Det-6 µg/g	Det-5 µg/g	Det-4 µg/g	Det-3 µg/g	Det-2 µg/g	Det-1 µg/g	compound
161.83	254.61	182.19	982.47	289.70	166.92	424.89	1742.18	511.23	C10-LAB
922.68	965.53	736.36	5246.54	963.19	703.80	1881.19	1422.39	2972.62	C11-LAB
933.42	1167.81	2332.70	4734.47	1503.13	833.09	1866.50	1760.76	2706.80	C12-LAB
401.30	583.21	508.36	2348.85	948.49	445.21	1302.41	696.21	1706.46	C13-LAB
2419.23	2971.16	3759.61	13312.33	3704.51	2149.02	5474.99	5621.54	7897.11	LAB



لقد تم الكشف عن مزيج معقد من ألكيلات البنزن الخطية في العينات التجارية للمنظفات السورية المدروسة إذ تراوحت أطوال سلاسل الألكيل الخطية في مركبات (LABs) الملاحظة في المنظفات المدروسة بين C10-C13 مع غياب مركبات C14-LAB . يبدو جلياً من الجدول جدول (1) والمخطط (1)، توافر مركبات C11-LAB, C12-LAB في المنظفات المدروسة مع تفوق لمركبات C12 ، في حين تأتي مركبات C13-LAB في المرتبة الثالثة و C10-LAB في المرتبة الرابعة .

لدى مقارنة النتائج المبينة في الجدول (1) مع مثيلاتها من البحوث المنشورة عن المنظفات يلاحظ وجود قيم مرتفعة لتراكيز مماكبات الـ LAB في المنظفات المدروسة ، مقارنةً مع المنظفات اليابانية ، التي تراوحت قيم تراكيز LAB فيها ما بين $95-700 \mu\text{g/g}$ لأجل اثنتا عشر عينة منظف ، تنتمي لشركات يابانية مختلفة [5]، وفي دراسة أخرى تراوحت هذه القيم بين $20-5040 \mu\text{g/g}$ لأجل ثلاث عشر عينة منظف تنتمي لشركات أمريكية مختلفة [16]. من جهة أخرى لوحظت كميات مرتفعة لكافة مماكبات LAB في المنظفات المدروسة، إذ تراوحت هذه القيم لمماكبات C10 $161.83-1742.18 \mu\text{g/g}$ ، ولمماكبات C11 $703.8-5246.54 \mu\text{g/g}$ ، ولمماكبات C12 $833.09-4734.47 \mu\text{g/g}$ ، و لمماكبات C13 $401.3-2348.85 \mu\text{g/g}$. لدى مقارنة هذه النتائج مع نتائج الأبحاث العلمية التي أجريت في هذا المجال [5] ، والتي أظهرت كميات منخفضة لمماكبات C12، C13 ، وصلت إلى $37 \mu\text{g/g}$ لمماكبات C12 ، و $45 \mu\text{g/g}$ لمماكبات C13. يتبين أن المنظفات المدروسة تحتوي على تراكيز كبيرة من هذه المماكبات تفوق مثيلاتها في المنظفات اليابانية والأمريكية.

يبين في الجدول (2) النتائج التحليلية لمماكبات LAB في العينات المحللة. فقد تم التعرف عملياً على 20 مماكبات من هذه المركبات (n-CmLAB) حيث تشير n إلى موقع ارتباط زمرة الفينيل بذرة الكربون في السلسلة الألكيلية و m إلى عدد ذرات الكربون في السلسلة الألكيلية. تدل النتائج التحليلية التي تم الحصول عليها من دراسة المواد الأولية المستوردة والمستخدمة في تحضير LASs ، على عدم الكشف عن مماكبات C14-LAB ، وهذا يبدو جلياً في الشكل (1) الذي يمثل كروماتوغرام العينة العيارية LABs المستخدمة في تصنيع الـ LASs الأمر الذي يتوافق مع غياب المماكبات C14-LAB في عينات المنظفات المدروسة (الشكل (2)).

من جهة أخرى لاحظ باحثون [13] وجود 26 مماكبات في المنظفات المستخدمة في اليابان ، و أمريكا [17] إذ تراوحت أطوال السلاسل الألكيلية فيها بين C10-LAB-C14-LAB ، وبلغت تراكيز مماكبات C14-LAB الملاحظة في العينات التجارية للمنظفات اليابانية / $0-23 \mu\text{g/g}$ [5] ، ووصلت إلى 0.2% في دراسة أخرى [18] .

الجدول (2) متوسط تراكيز مماكبات ألكيلات البنزن الخطبة LABs في بعض عينات المنظفات المدروسة

Det-9 $\mu\text{g/g}$	Det-8 $\mu\text{g/g}$	Det-7 $\mu\text{g/g}$	Det-6 $\mu\text{g/g}$	Det-5 $\mu\text{g/g}$	Det-4 $\mu\text{g/g}$	Det-3 $\mu\text{g/g}$	Det-2 $\mu\text{g/g}$	Det-1 $\mu\text{g/g}$	compound
45.04	74.27	49.32	2.11	80.94	47.18	122.40	1413.89	197.15	5-c10-LAB
35.85	58.82	40.17	250.35	65.88	38.40	97.67	105.72	141.00	4-C10-LAB
38.42	59.12	43.57	293.68	68.10	40.18	100.13	111.93	166.36	3-C10-LAB
42.52	62.40	49.13	436.33	74.78	41.16	104.69	110.64	6.72	2-C10-LAB
96.13	1.20	16.41	396.50	8.63	32.08	14.74	15.84	355.32	6-C11-LAB
275.38	129.81	110.30	1818.52	149.34	161.89	609.45	236.82	839.73	5-C11-LAB
185.60	367.99	191.14	977.74	263.32	162.09	401.19	396.57	583.62	4-C11-LAB
176.00	241.17	211.81	1029.38	264.89	164.07	380.92	375.60	593.21	3-C11-LAB
189.57	225.36	206.70	1024.40	277.01	183.67	474.89	397.56	600.74	2-C11-LAB
215.64	214.90	223.51	1122.68	305	197.92	452.73	419.00	660.32	6-C12-LAB
220.83	259.75	229.04	1173.00	310.85	197.73	460.57	416.55	664.33	5-C12-LAB
161.35	269.05	163.88	825.77	221.63	155.96	341.81	301.44	485.04	4-C12-LAB
188.59	193.06	1343.66	814.78	214.74	139.89	310.54	357.26	440.26	3-C12-LAB
147.01	231.05	372.61	798.24	450.70	141.59	300.85	266.51	456.85	2-C12-LAB
148.73	179.71	169.81	775.14	573.28	150.77	410.46	228.44	488.53	6+7-C13-

									LAB
90.61	157.97	116.37	507.80	105.78	90.52	261.73	142.18	287.58	5-C13-LAB
88.31	94.69	94.39	436.01	121.47	95.41	273.95	137.06	232.78	4-C13-LAB
62.50	87.43	63.69	333.03	79.21	65.14	216.31	104.80	270.25	3-C13-LAB
11.15	63.41	64.10	296.87	68.75	43.37	139.96	83.73	427.32	2-C13-LAB
2419.23	2971.16	3759.61	13312.33	3704.51	2149.02	5474.99	5621.54	7897.11	LAB

نلاحظ من قيم n-Cm-LAB (الجدول (2))، تباين تراكيز الماكبات في العينات المدروسة، مع العلم أن ظهور مماكبات LAB في العينات المنظفة، يعود لعملية السلفنة غير الكاملة للمادة الأولية، أثناء تصنيع المشتقات السلفونية المادة الفعالة في المنظفات [4].

في دراسة لتقدير نسبة مماكبات LAB في عينة من معجون حمض ألكيل بنزالسلفونيك (المعروفة تجارياً بالزفتة)، أخذت عينة من إحدى الورش الصناعية التي تعمل في مجال تصنيع المنظفات وعينة أخرى واردة إلى القطر بقصد التصنيع، جرى استخلاص مركبات (LABs) منهما، بنفس أسلوب الاستخلاص المتبع لعينات المسحوق المنظف.

تراوحت نسبة مماكبات LAB في عينة الزفتة ما بين % 11-13 كما هو مبين في الجدول (3)، الأمر الذي يشير إلى خلل في عملية السلفنة الجارية على ال LAB، مما ينعكس سلباً على نوعية المادة الأولية المستخدمة في تحضير المنظفات المحلية. وهذا ما يبرر ظهور القيمة المرتفعة لمركبات LAB في عينات المنظفات المدروسة.

الجدول (3) متوسط قيم تراكيز مماكبات ألكيلات البنزن الخطية LABs في عينتين من الزفتة

C(ug/g)	C(ug/g)	compound
2369.74	1877.56	5-c10-LAB
9740.55	1885.49	4-C10-LAB
3346.80	334.68	3-C10-LAB
3731.43	7664.65	2-C10-LAB
19188.52	11762.39	C10-LAB
610.95	93044.55	6-C11-LAB
10766.52	9236.20	5-C11-LAB
660.92	1322.66	4-C11-LAB
4156.27	2504.68	3-C11-LAB
3768.69	731.71	2-C11-LAB
19963.35	106839.80	C11-LAB
5762.38	576.24	6-C12-LAB
624.76	1253.55	5-C12-LAB
13157.41	1045.53	4-C12-LAB
10123.16	1721.30	3-C12-LAB
7767.57	1588.17	2-C12-LAB
37435.28	6184.79	C12-LAB

1615.14	1621.38	6+7-C13-LAB
2600.93	1672.78	5-C13-LAB
10268.34	1783.31	4-C13-LAB
10917.78	1775.49	3-C13-LAB
14812.30	118.15	2-C13-LAB
40214.49	6971.11	C13-LAB
116801.60	131758.10	LAB

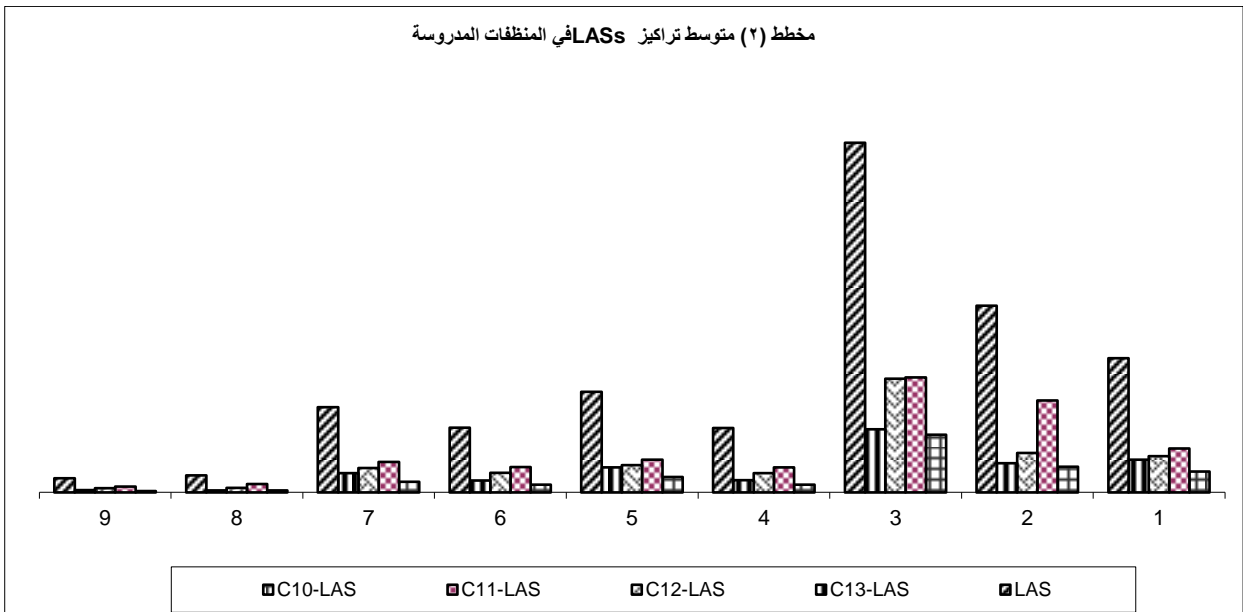
دراسة توزيع LAS في العينات المدروسة

درست عينات المنظفات بغية التعرف على ما تحتويه من مركبات سلفونات ألكيل البنزن الخطية LASs إحدى المواد الفعالة في المنظفات المدروسة، والتي تقدر نسبتها إلى جانب المواد الفعالة غير الشاردية وفق المواصفات القياسية السورية ب 12 % كحد أدنى. تختلف مركبات LAS -Cm -n فيما بينها بموقع ارتباط حلقة البنزن في السلسلة الألكيلية (n) ، وبأطوال السلاسل الهيدروكربونية المؤلفة لها (m). يوضح الجدول (4) متوسط تراكيز مأكبات LAS التي تم التعرف عليها :

الجدول (4) متوسط تراكيز مركبات سلفونات ألكيل البنزن الخطية LAS في مجموعة عينات من المنظفات السورية

Det-9	Det-8	Det-7	Det-6	Det-5	Det-4	Det-3	Det-2	Det-1	compound
μ g/g	μ g/g	μ g/g	μ g/g	μ g/g	μ g/g	μ g/g	μ g/g	μ g/g	
724.68	998.50	4996.98	3640.57	7321.21	3692.30	27088.40	12132.94	9886.27	C10-LAS
2830.09	3892.18	14396.71	11950.89	15368.72	11731.68	54038.40	43224.44	20697.09	C11-LAS
2015.13	2133.76	11522.17	9249.76	12819.96	9138.64	53441.00	18543.38	17044.42	C12-LAS
1055.03	991.95	9134.40	5547.40	11746.85	5762.58	29618.10	13700.00	15369.99	C13-LAS
6624.93	8016.39	40050.26	30388.62	47256.74	30325.20	164185.90	87600.76	62997.77	LAS

مخطط (٢) متوسط تراكيز LASs في المنظفات المدروسة



تظهر النتائج التحليلية المعروضة في الجدول (4) ، احتواء المنظفات المدروسة على مجموعة من مأكبات LAS s تضمنت المأكبات من C10LAS إلى C13LAS ، وتشير النتائج إلى تباين قيم تراكيز مركبات LAS [C13,C12,C11,C10] ، فهي على الترتيب 0.73 mg/g-27.09 mg/g، 2.83-54.04 mg/g، 2.01-53.44 mg/g، 1-29.62 mg/g، كما نلاحظ من المخطط (2) تراكيز ملحوظة لمأكبات C11- C13 في كل العينات المحللة. لدى تفحص النتائج السابقة ، نجد أن محتوى المنظفين det-8,det-9 من LAS s متدني نسبياً بالمقارنة مع بقية العينات ، في حين كانت مرتفعة في عينة المنظف det-3 . بشكل عام ، يلاحظ تباين في تراكيز مركبات LAS s ، التي تتضمنها عينات المنظفات المدروسة ، حيث تراوحت هذه القيم بين 6.62-164.19 mg/g. إن هذه القيم منخفضة نسبياً ، مقارنةً مع قيم تراكيز LASs في 12 عينة منظف ، تنتمي لشركات أمريكية [16] ويابانية مختلفة [5] ، حيث تراوحت بين 63-368.

يعود التباين في قيم LAS الملاحظة في المنظفات ، إلى المزايج الخاصة التي تحضرها الشركات ، والتي تميز بها منتجاتها .

الجدول (5) تراكيز مأكبات سلفونات ألكيل البنزن الخطية LAS s في مجموعة عينات من المنظفات السورية

Det-9	Det-8	Det-7	Det-6	Det-5	Det-4	Det-3	Det-2	Det-1	compound
μ g/g	μ g/g	μ g/g	μ g/g	μ g/g	μ g/g	μ g/g	μ g/g	μ g/g	
246.32	280.06	1487.19	1074.19	1946.47	1128.89	9327.00	3088.68	2615.09	5-c10-LAS
182.55	208.34	1165.48	840.82	1620.82	806.60	6301.00	2626.53	2138.69	4-C10-LAS
152.39	215.14	1126.78	802.23	1728.04	830.78	5996.60	3091.08	2402.19	3-C10-LAS
143.42	294.96	1217.53	923.33	2025.88	926.03	5463.80	3326.65	2730.30	2-C10-LAS
1395.73	1546.85	6227.18	4977.63	5650.45	5033.35	30787.00	17775.07	7673.67	6+5C11-LAS
595.90	759.56	2962.58	2461.59	3030.20	2392.38	1426.60	9055.76	4093.67	4-C11-LAS
493.15	916.54	2630.93	2303.07	3106.83	2179.81	11966.30	8240.96	4141.67	3-C11-LAS
345.31	669.23	2576.02	2208.60	3581.24	2126.14	9858.50	8152.65	4788.08	2-C11-LAS
1257.97	1227.41	5936.86	4786.59	5698.69	4676.40	29691.20	3839.76	7679.42	6+5C12-LAS
362.28	374.67	1995.11	1677.80	2204.01	1623.09	9342.90	5466.10	2884.56	4-C12-LAS
258.60	265.47	1761.31	1443.43	2201.03	1408.65	7695.20	4753.44	2915.49	3-C12-LAS
136.28	266.21	1828.89	1341.94	2716.23	1430.50	6711.70	4484.08	3564.95	2-C12-LAS
489.30	365.11	3468.20	2137.66	3788.82	2209.32	11851.50	5666.65	5017.93	6+7-C13-LAS
230.43	208.90	1990.85	1152.93	2330.87	1186.53	6694.30	3335.91	3006.40	5-C13-LAS
151.42	140.07	1421.12	863.37	1821.87	894.12	4352.60	2455.82	2391.38	4-C13-LAS
107.44	128.07	1184.84	726.39	1782.47	763.21	3487.60	1095.26	2326.69	3-C13-LAS
76.44	149.80	1069.39	667.05	2022.82	709.40	3232.10	1146.36	2627.59	2-C13-LAS
6624.93	8016.39	40050.26	30388.62	47256.74	30325.20	16418.59	87600.76	62997.77	LAS

يبين الجدول (5) ، النتائج التحليلية لمأكبات سلفونات ألكيل البنزن الخطية LAS s في مجموعة عينات من المنظفات السورية. فقد تم الكشف عن 20 مأكبات ، تراوحت أطوال السلاسل الألكيلية الخطية في مأكبات LAS الملاحظة في العينات المنظفة المدروسة ما بين C10-C13 ، وغياب مأكبات C14-LAS بصورة مشابهة لمركبات LABs الملاحظة. نعرض في الشكل (3) كرماتوغرام الذي يعود لإحدى العينات جرى فصل مكوناتها بتقانة HPLC بالطور العكوس. إذ يلاحظ من هذا الشكل غياب مأكبات C14-LAS

الأمر الذي يتوافق مع النتائج التحليلية التي تم الحصول عليها من دراسة المواد الأولية لمركبات سلفونات ألكيل البنزن الخطية LAS ، المستخدمة في تصنيع المنظفات المحلية الشكل (4).
تخضع المواد الفعالة سطحياً، التي تحتويها المنظفات لدى طرحها في البيئة عبر قنوات الصرف الصحي لعمليات التفكك الحيوي ، وخاصة مركبات سلفونات ألكيل البنزن الخطية LASs. في حين تبقى المواد الشائبة المرافقة لها مثل ألكيل البنزن الخطية LABs متمزة على الدقائق (الجسيمات) العضوية العالقة [4].

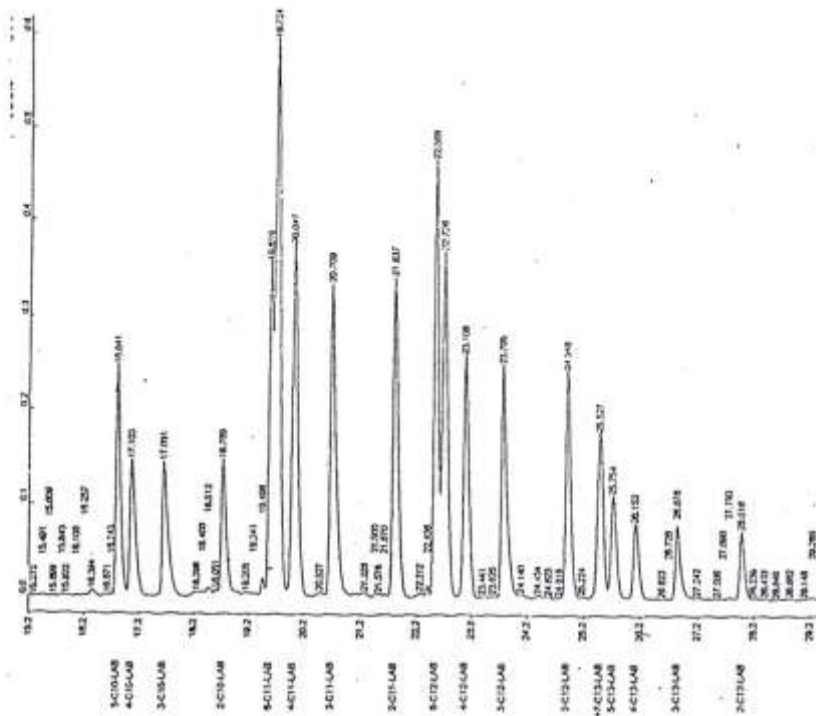
في دراسة لتقدير درجة تفكك مأكبات LAB [5,16] في المنظفات الاصطناعية من الوجهة النظرية تعتمد النسبة I/E لتقدير درجة التفكك المتوقعة للمنتج الصناعي { حيث تشير I إلى مجموع المأكبات الداخلية لدودييسيل البنزن الخطية (LAB +5-C12- LAB +6-C12- I) وتشير E إلى مجموع المأكبات الخارجية لدودييسيل البنزن الخطية (LAS+2-C12- LAB +3-C12- LAB +4-C12- E) }. يدل الاختلاف في قيم النسبة I/E بين العينات المدروسة على إمكانية هذا المنظف أو ذاك التفكك أو التحلل لدى طرحه في مياه الصرف الصحي ، إذ يخضع حينئذٍ لعمليات تحلل حيوية انتقائية ، تقوم بها أنواعاً خاصة من الأحياء الدقيقة. يعرف عن هذا الجانب ، سهولة تحلل المأكبات الخارجية E بالمقارنة مع المأكبات الداخلية I وفق Eganhouse, et al. [19,20] وآخرين [6,12]. نعرض في الجدول (6) قيم النسبة I/E للمنظفات المدروسة ، التي تراوحت بين 0.24-0.96 لمأكبات LAB في المنظفات المدروسة.

الجدول (6) مؤشرات التفكك الحيوي LAS s و LABs في مجموعة عينات من المنظفات السورية

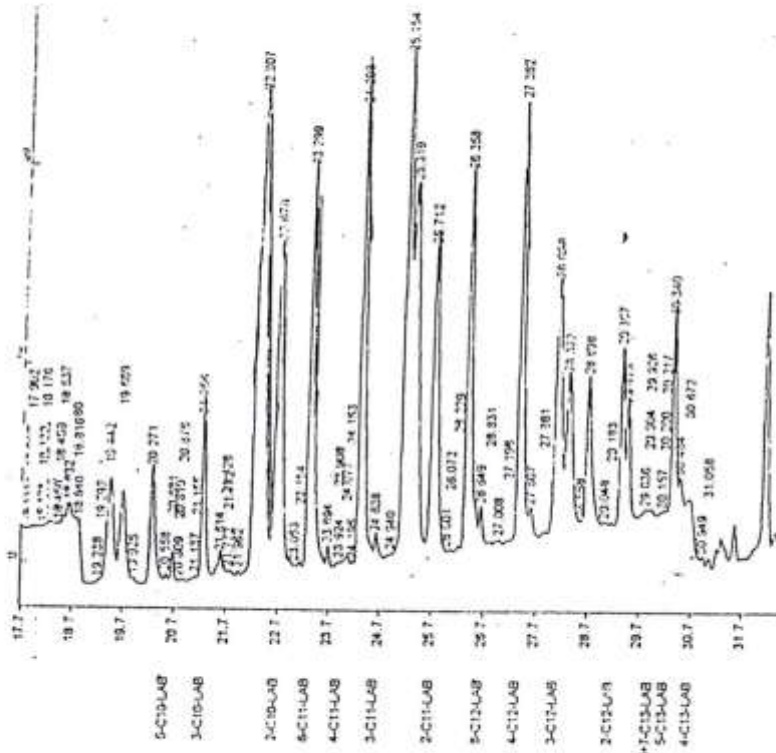
Det-9	Det-8	Det-7	Det-6	Det-5	Det-4	Det-3	Det-2	Det-1	compound
436.47	474.65	452.55	2295.68	616.06	395.65	913.30	835.55	1324.65	I
496.95	693.16	1880.15	2438.79	887.07	437.44	953.20	925.21	1382.15	E
2419.23	2971.16	3759.61	13312.33	3704.51	2149.02	5474.99	5621.54	7897.11	LAB
0.88	0.68	0.24	0.94	0.69	0.90	0.96	0.90	0.96	I/E

لدى مقارنة قيم I/E نلاحظ : أن المنظفات التي تتميز بقيم منخفضة ، هي تلك المتوقع خضوعها لعمليات التفكك الحيوي لدى طرحها في البيئة عبر قنوات الصرف الصحي ، بصورة أسرع من تلك التي تتميز بقيم مرتفعة. نظراً لكون المأكبات الخارجية أكثر تحسناً للتفكك الحيوي الميكروبي من المأكبات الداخلية [19]. مما سبق نجد أن المنظفات det-3 ، det-1 ، قد تميزت بقيمة مرتفعة للنسبة I/E الأمر الذي يدل على إمكانية تراكم المركبات الشائبة المرافقة للمنظف في البيئة. بالمقابل نجد أن المنظف det-7 قد تميز بقيمة منخفضة للنسبة I/E مما ينعكس إيجاباً على إمكانية تفكك المركبات الشائبة من LAB في هذا المنظف بشكل أسرع لكونها أكثر تحسناً لتأثير العضويات الدقيقة من تلك الملاحظة في det-3 و det-1 ، وعلى علاقة وثيقة بنوعية المواد الأولية المستخدمة في تصنيع هذه المنظفات .

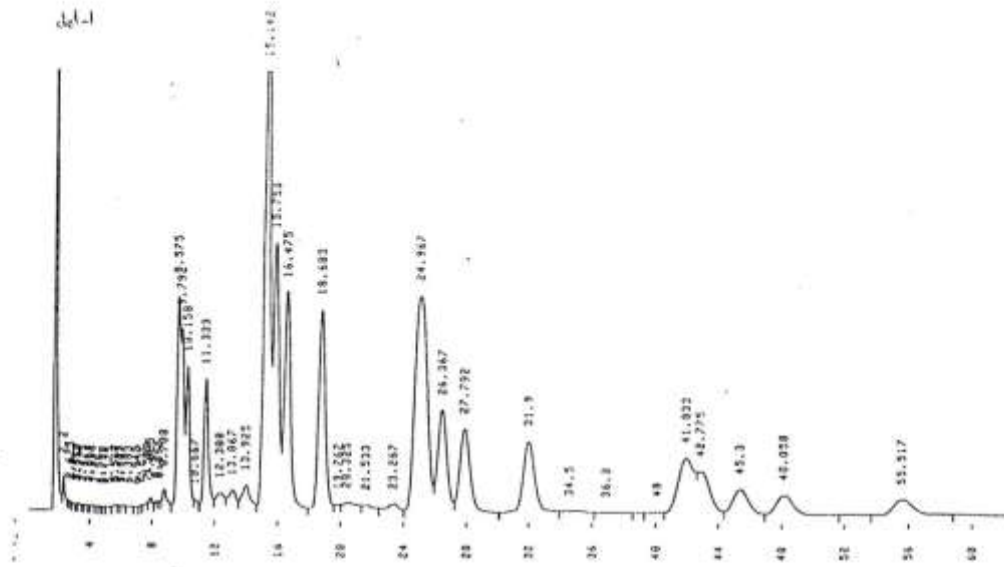
إن التراكيز المرتفعة لألكيلات البنزن الخطية LABs الملاحظة في عينات المنظفات المدروسة ، تلقي الضوء على المواد الأولية المستخدمة في التصنيع ، لما في ذلك من خطورة لدى تراكم هذه الملوثات في البيئة وإمكانية انتقالها عبر السلسلة الغذائية إلى الكائنات العليا.



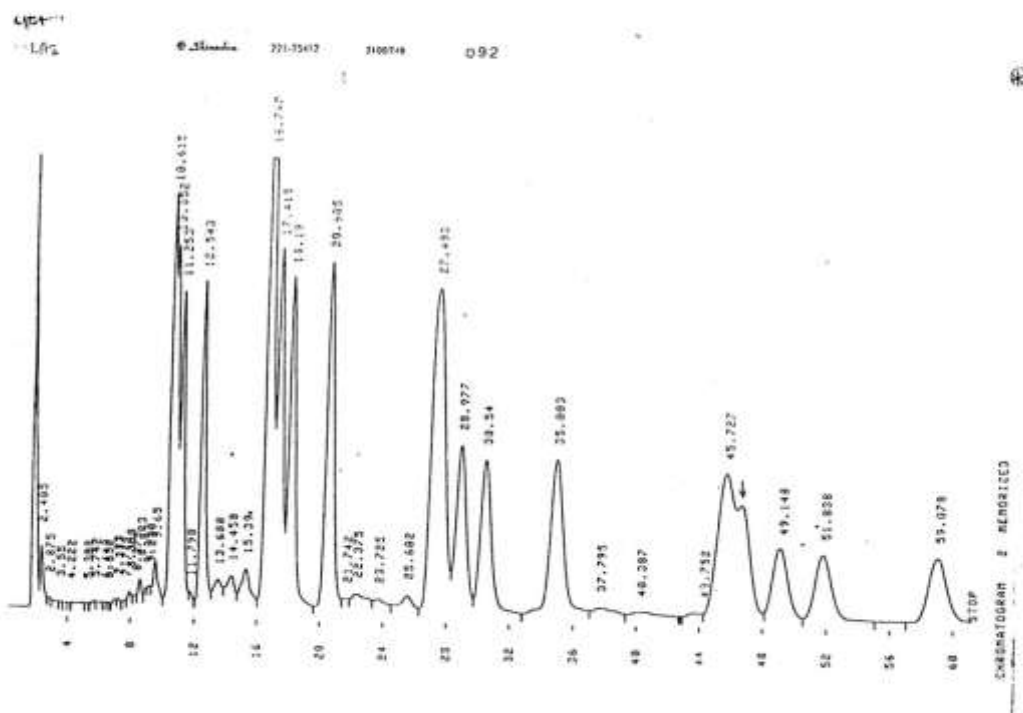
الشكل (1) كروماتوغرام لعينة صيادية من LABs فصلت مكوناتها بتقانة GC (شروط الفصل وارادة في ورقة العمل)



الشكل (2) كروماتوغرام لعينة منخلف dc1-6 فصلت مكونات LABs بتقانة GC (شروط الفصل وارادة في ورقة العمل)



الشكل (3) كروماتوغرام لعينة منظف det-1 فصلت مكونات LASS بنقلية HPLC { شروط الفصل وارادة في ورقة العمل }



الشكل (4) كروماتوغرام لعينة عيارية من LASS فصلت مكوناتها بنقلية HPLC { شروط الفصل وارادة في ورقة العمل }

.....

- 1- G ledhill,W.E.;Saeger,v.w.;Trehy,M.L.;**1991**; An Aquatic Environmental safety Assessment of linear Alkyl benzene (LAB_s) ; *Environmental Toxicology and chemistry* ; vol.10;pp.169-178
- 2-Corcia.A.D.;cassassa .F.; Crescenzi.C.; Marcomini.A.; and Samperi.R.; **1999**; Investigation of the fate of Linear Alkybenzene sulfonates and co products in laboratory Biodegradion test by using Liquid chromatography / Mass Spectrometry ; *Environ.Sci.Technol*;33;22;4112-4118.
- 3-Nielsen.A.M.;Beall.C.E.;McCormick.T.P; and Russell.G.L.;**1997**; Biodegradion of co products of commercial Linear Alkybenzene sulfonates ; *Environ.Sci. Technol*;31;12;3397-3404.
- 4- Takada .H.; Ishiwatari .R.; and Orgura.N.;**1992**;Distribution of Linear Alkylbenzenes (LABs) and Linear Alkybenzenesulfonates (LASs) in Tokyo Bay sediments ;*Coastal and Shelf Science* ;35;141-159.
- 5-Takada.H.;and Ishiwatra.R.;**1987**; Linear Alkylbenzenes in Urban Riverine Environment in Tokyo ,Distribution, Source ,and Behavior; *Environ.Sci.Technol*; Vol.21;No.9;PP.875-883.
- 6-Petrovic,M.; and Barcelo, D.; **2000** ; Determination of Anionic and Nonionic Surfactants, their Degradation Products, and Endocrine – Disrupting compounds in sewage sludge by liquid chromatography / Mass spectrometry ; *Analytical Chemistry*; vol. 72 ; No. 19 ; pp. 4560 – 4567
- 7-Sherblom.P.M.;Gschwend.P.M.;and Eganhouse. R.P.;**1992**; Aqueous solubilities, vapor pressures,and 1-Octanol-water partition coefficients for C9-C14 Linear Alkylbenzenes ;*J.of Chemical and Engineering DATA* ;37;4;112-120
- 8-Hartmann.P.C.;Qutinn.J.G.;king .J.W.; Tsutsumi.S.; and Takada.H.; **2000**; Intercalibration of LABs in marine sediment SRM1941a and their application as a molecular marker in Narragansett bay sediments; *Environ.Sci.Technol*; 34;6;900-906.
- 9-Chaloux.N.;Mayond.J.M.;Enkatesan.M.I.V.;andAlbaiges.J.;**1992**; Distribution of surfactants markers in sediments from Santa Monica basin southern California; *Marin Pollution* ;Vol.24;No.8;PP.403-407.
- 10-ledhill,W.E.;Saeger,v.w.;Trehy,M.L.;**1991**; AnAquatic Environmental safety Assessment of linear Alkylbenzene (LAB_s) ; *Environmental Toxicology and chemistry* ; vol.10;pp.169-178 .

- 11-Reiser .R.; Toljander.H.O.; and Giger.W.;**1997**; Determination of Alkybenzenesulfonates in Recent sediments by Gas Chromatography/ Mass Spectrometry; *Anal. Chem*;Vol.67;No.23;PP.4923-4930.
- 12 -Linear Alkybenzene sulfonates (LASs) Risk Assessment for sludge Amended soils-STP work hopin co-ordination with the Danish. *Copenhagen 19/20 April 1999* .
- 13-Tabor.C.F.;and Barber.L.B.;**1996**;Fate of Linear Alkybenzene sulfonates in the Mississippi River;*Environ.Sci.Technol*;Vol.30; No. ;PP.161-171.
- 14-Gonzalez-Mazo.E.;and Forja.M.J.;**1998**;Fate and Distribution of Linear Alkybenzene- sulfonates (LASs) in the Litoral environment; *Environ.Sci.Technol*; 32;11;1636-1641.
- 15- Hood. D.W.;Blumer.M.;**1970**;Dissolved Organic compounds in sea water :saturated and olefinic hydrocarbons and single branch fatty acid .In organic matter in natural waters ;*Inst.Mar.Sci.*; Alaska occas .Publ.;1;153-167.
- 16-Takada. H .; Ishiwatari .R.; **1990** ;Biodegradation Experiments of Linear Alkybenzene (LABs) :Isomeric composition of C12LAB as Indicator of the Degree of LAB Degradation in the Aquatic Environment ; *Environ.Sci.Technol*;24 ;86-91
- 17- Eganhouse.R.P.;Ruth.E.C.; and Kaplan.I.R.;**1983**; Determination of Long Alkybenzene in Environmental sample by argentation thin –layer Chromatography /High-Resolution Gas Chromatography and Gas Chromatography /Mass Spectrometry ;*Anal.Chem.*;13;15;2119-2126 .
- 18-Gonzalez-Mazo.E.;and Forja.M.J.;**1998**;Fate and Distribution of Linear Alkybenzene- sulfonates (LASs) in the Littoral environment; ; *Environ.Sci. Technol*; 32;11;1636-1641.
- 19- Eganhouse.R.P.; Blumfield.D.L .; Kaplan.I.R.; **1983** ; *Environ.Sci.Technol*;17 ;523-530.
- 20- Eganhouse.R.P. ;Ruth.E.C.; and Kaplan.I.R.;**1983**; *Anal.Chem.*;55;2120-2126.