

دراسة التغيرات الموقعية والموسمية لتراكيز الهيدروكربونات الكلية وأصل الألكانات الأعتيادية في مياه أهوار العراق الجنوبية

عمار عطيه طلال* ، عبد الحسين العضب* و حامد طالب السعد
*قسم علوم الحياة ، كلية العلوم ، جامعة البصرة

الخلاصة

في الدراسة الحالية تم دراسة التراكيز الكلية وأصل الألكانات الأعتيادية ونوعها في الجزئين الذائب و العالق لعينات المياه وقد تم جمع العينات على مدى (15) شهرا ابتداء من كانون الثاني (2006) الى شباط (2007). في هذه الدراسة تم قياس التركيز الكلي للهيدروكربونات الذائبة والعالقة باستخدام جهاز اللف (Spectrofluorophotometer) واستعملت تقنية الكروماتوغرافية الغازية Gaschromatography للتعرف على منشأ الألكانات الأعتيادية . جمعت العينات من ثلاث مناطق من أهوار العراق الجنوبية، محطة البركة ، محطة الجبايش ومحطة الحمار. في الجزء الذائب من عينات الماء تراوح التركيز الكلي للهيدروكربونات من (0.220) مايكغم/لتر في محطة البركة صيفا الى (0.430) مايكغم/لتر في محطة الجبايش شتاء. أما في الجزء العالق للمركبات الهيدروكربونية في عمود الماء فقد تراوح التركيز الكلي من (0.191) مايكغم/غم وزن جاف وسجل في محطة البركة في صيف (2006) الى (0.394) مايكغم/غم وزن جاف وسجل في محطة الجبايش لشتاء (2006) أذ لوحظ وجود تباين فصلي وموقعي في التراكيز الكلية للمركبات الهيدروكربونية فقد سجلت محطة الجبايش أعلى المعدلات في حين سجلت محطة البركة أقل المعدلات، أما التباين الموسمي فقد سجل فصل شتاء (2006) أعلى المعدلات في حين سجل الصيف أقل المعدلات. وقد تراوح تركيز الألكانات الأعتيادية في عينات الماء بين (3.13) مايكغم/لتر في الجزء الذائب وسجل في محطة الجبايش لشتاء (2006) الى (2.41) مايكغم/لتر وسجل في محطة البركة لصيف نفس العام. أما في الجزء العالق فقد تراوح التركيز بين (0.51) مايكغم/غم وزن جاف في محطة الألبركة صيفا الى (1.99) مايكغم/غم وزن جاف في محطة الحمار للفصل نفسه. كذلك تم دراسة قيم البرستان والفابتان ومعامل تفضيل الكربون CPI والتي دلت على الأصل الحياتي للمركبات الهيدروكربونية.

1- المقدمة

المؤثرات المركبات الهيدروكربونية Hydrocarbon
compounds والتي تؤثر على المياه بجزئها الذائب
والعالق Dissolved and Particulate phase وتؤثر
على الكائنات الحية والرواسب (Albaiges,1989; AI-
Saad,1983;1996) والمركبات الهيدروكربونية هي
مركبات كيميائية تتركب أساسا من عنصرى الكربون (C)
والهيدروجين (H) وتشكل هذه المركبات المكون الأساسي
للنفط ويشكل عنصر الكربون (80-87%) من تركيب
المركبات الهيدروكربونية (NRC,1985) وتصل
المركبات الهيدروكربونية الى البيئة المائية عن طريق
المصادر الحياتية Biogenic sources اذ تنتجها الكائنات
الحية في داخل أجسامها أو تحصل عليها أثناء التغذية

ان لأهوار الجنوب العراقي أهمية كبرى في توفير
الغطائين النباتي (flora) والحيواني (fauna) مع دعم
وجود أجزاء السلسلة الغذائية من قاعدة الهرم مرورا
بأكلات الأعشاب ، الأسماك ، الطيور وغيرها من
الحيوانات غير الأليفة كما تمثل الأهوار حاضنات طبيعية
للأسماك والطيور (UNEP,2001) كذلك تلعب الأهوار
دورا هاما في تنقية المياه من المركبات السامة التي تخرج
من المصانع والمدن بسبب وجود الغطاء النباتي الكثيف
(Bedair et al,2005; Price and Shipard,1991) ان
الأهوار هي عبارة عن نظام مائي متقاطع يؤثر ويتأثر
بالعديد من القوى الطبيعية والنشاطات الأنسانية و من هذه

(Cajeravelli,etal,1995) والمصدر الأخر للمركبات الهيدروكاربونية هو النفط ومشتقاته واذ تشكل المركبات الهيدروكاربونية (50-98%) من التركيب الكلي للنفط وتعد المصادر النفطية الأهم اذ تضيف ما بين (1.7-8.8) مليون طن في السنة الواحدة (NRC,1985;UNEP,1993) ويصل النفط الخام الى البيئة المائية اما بصورة طبيعية مثل النضح الطبيعي أو من مصادر صناعية مثل مخلفات المصانع أو حوادث غرق ناقلات النفط (Al-Saad,1983)، ويتأثر النفط الواصل الى البيئة المائية بمجموعة من العوامل الفيزيائية والكيميائية والتي تؤدي الى تبخر بعض مركبات الكربون ذات الأوزان الجزيئية الواطئة أو ذوبان مركبات أخرى أو استحلابها Emulsification أو ترسيبها Precipitation، كما تتأثر المركبات النفطية بالتحلل الميكروبي Biodegradation بواسطة بعض أنواع الجراثيم والفطريات (Leahy and Colwell,1990;GESAMP,1993) ان تأثير المركبات الهيدروكاربونية على الكائنات الحية يكون باتجاهين الاتجاه الأول ناتج عن التأثير المباشر على الكائنات الحية في منطقة الأنسكاب النفطي Acute Toxicity مما يؤدي الى الموت أو حدوث سرطانات أو حدوث الحريق(GESAMP,1993) والاتجاه الثاني هو أخذ الكائنات الحية للمركبات الهيدروكاربونية من البيئة المحيطة و تقوم بتركيزها في داخل أنسجتها الدهنية بتركيز أعلى من البيئة المحيطة وهذه الظاهرة تعرف باسم التراكم الحيوي Bioaccumelaion وينتج عنها اثار ضارة مثل حدوث سرطانات في المستويات الغذائية العالية مثل الإنسان أو قتل المستويات الواطئة مثل اليافاعات الحيوانية أو البادرات النباتية (Cajeravelli,1995; GESAMP,1993) ونتيجة للأهمية الجغرافية و الأقتصادية لأهوار العراق الجنوبية والتي تعد أكبر مسطح مائي في منطقة الشرق الأوسط وتأثيرها على المخزون السمكي والغطاء النباتي والتنوع الحيوي للطيور والأسماك ولدورها الفعال في التأثير على البيئة لذلك أجريت هذه الدراسة لتحديد مدى التلوث بالمركبات الهيدروكاربونية في مياه أهوار الجنوب العراقي بجزئها الذائب والعالق لتأثير المياه المباشر على الكائنات الحية.

2- المواد وطرائق العمل :-

جمعت العينات المائية بواسطة فئاني معتمة سعة (5) لتر بواقع ثلاث عينات لكل موسم و ثلاثة مكررات لكل عينة على مدى (15) شهرا وتم أخذ العينة بعد انزال القنينة بواسطة حبل الى عمق (1) م ثم نقلت العينة الى المختبر حيث تم ترشيحها بواسطة أوراق ترشيح Whatman Gff (45Mm)، فالجزء النازل يمثل الجزء الذائب، أما المتبقي على سطوح أوراق الترشيح فتمثل الجزء العالق.

وتم استخلاص المواد الهيدروكاربونية الذائبة في الماء حسب طريقة (UNEP (1989)، اذتم استخلاص العينة المائية مع رابع كلوريد الكربون بعدها جمعت طبقة CCl4 وركزت بواسطة المبخر الدوار Rotary evaporator ثم أضيف لها (5) مل من الهكسان الأعتيادي ثم نقلت الى عمود الفصل للتخلص من المواد غير الهيدروكاربونية ثم أضيف لها (5) مل بنزين لغرض الحصول على الجزء الأروماتي والذي نقل الى جهاز اللصف Spectrofluorophotometer من نوع Shimadzu RF-540، ثم أضيف (5) مل من الهكسان لغرض الحصول على الجزء الأليفاي الذي نقل الى جهاز الكروماتوغرافية الغازية Gaschromatography من نوع Sigma 300 –Perkin Elmer للتعرف على نوع ومنشأ المركبات الأليفايية .

جمعت عينات الماء من ثلاث محطات على امتداد أهوار العراق الجنوبية ، المحطة 1 (البركة) وتقع الى الغرب من كرمة علي باتجاه هور السناف . المحطة (2) الجبايش ، وتقع على بعد (2) كم غرب مركز قضاء الجبايش . المحطة (3) الحمار وتقع على بعد (500) متر شرق ناحية الحمار وكما هو موضح على الخارطة (شكل 1)

3- النتائج والمناقشة :

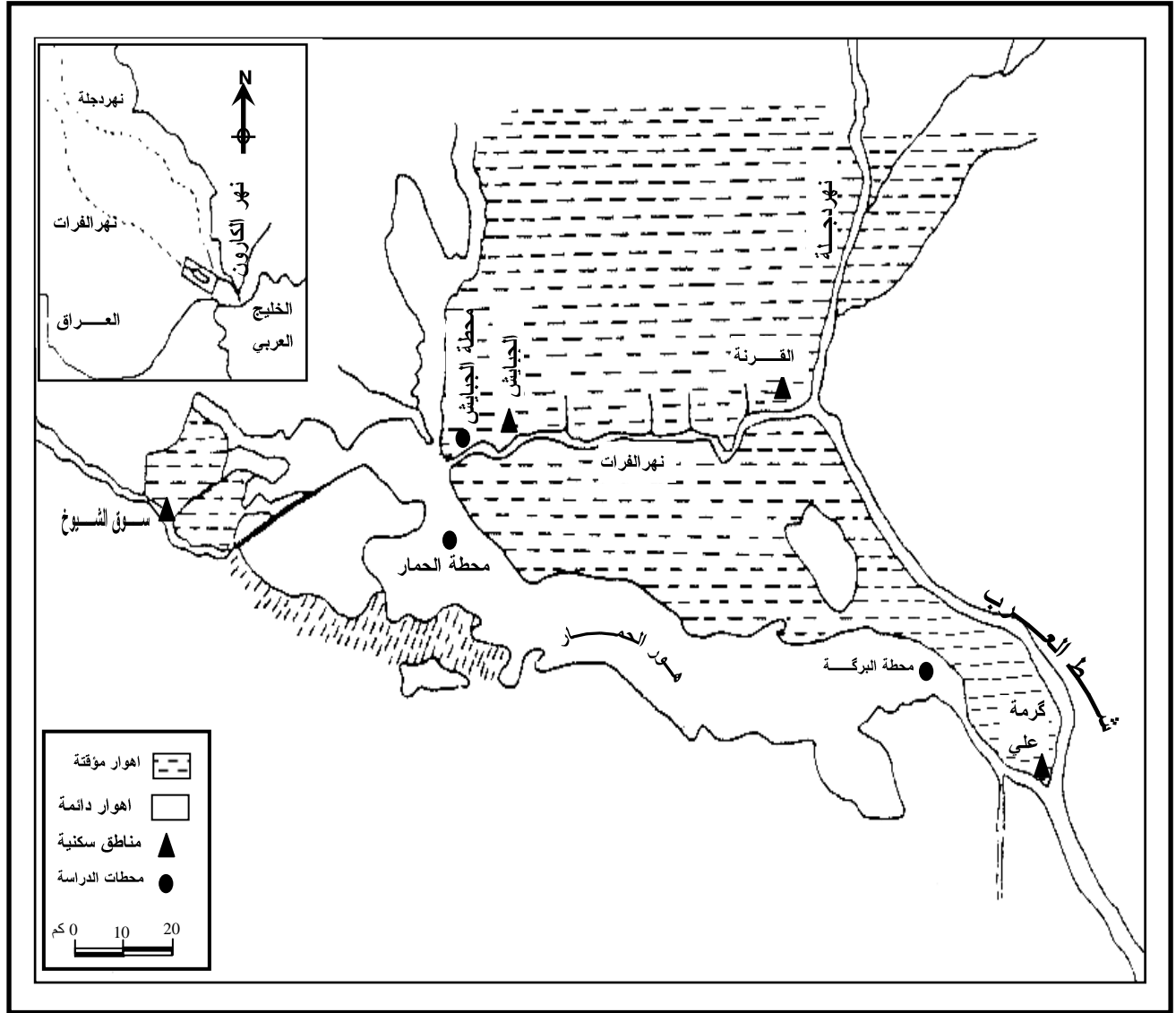
يوضح الجدول (1-2) معدلات تراكيز الهيدروكاربونات المقاسة بطريقة التفلور في الجزئين الذائب و العالق في عينات الماء لمحطات الدراسة. اذ تم قياس التراكيز الكلية على مدى خمسة مواسم ، ففي الجزء الذائب من عينات الماء Dissolved phase تراوح مدى التركيز الكلي من (0.220) مايكغم/لتر وسجل في محطة

Biogenic source الحياتي للمركبات الهيدروكاربونية والأقل من (1) تدل على وجود المصادر اللاحياتية Abiogenic sources للمركبات الهيدروكاربونية (Law,1981)

Particulate phase أما بالنسبة للجزء العالق فنلاحظ من جدول (4) تراوح التركيز للمركبات الألكانية بين (0.51) مايكغم/غم وزن جاف في محطة البركة لفصل الصيف إلى (1.99) مايكغم/غم وزن جاف في محطة الحمار للفصل نفسه . أما نسب البرستان :الفايتان و CPI فقد كانت أعلى من (1) . نلاحظ من جداول (3-4) أن الترايز الكلية للألكانات الاعتيادية هي أقل من الترايز التي سجلها (Al-Saad, 1996). كذلك نلاحظ سيادة مركبات الكاربون ذات الأعداد الفردية مثل C21, C19, C21 والتي تنتج من تحلل الطحالب (Goutex and Saliot, 1980) كما يدل وجود مركبات الكاربون ذات الأعداد بين C20-C28 مع سيادة مركبات C23 على وجود البكتريا (Grimalt and Albaiges, 1990) ويدل وجود مركبات الكاربون ذات الأعداد الفردية العالية (C25-C33) على تحلل النباتات الراقية (Simoneit, 1993). كما ينتج مركب البرستان Pristane من تحلل الهائمات الحيوانية والطحالب والفايتان Phytane والذي ينتج من عدة أنواع من البكتريا وأنواع من الطحالب (Simoneit, 1993) نسب C17: البرستان و C18: الفاييتان بالأمكان أن تعطينا فكرة عن الأصل الحياتي Biotic والغير حياتي Abiotic للهيدروكاربونات في المنطقة . ومن خلال الجداول نلاحظ أن النسب السابقة هي أعلى من (1) وهي دليل على الأصل الحياتي Biotic للمركبات الألكانية في المنطقة كما يستعمل دليل تفضيل الكاربون (CPI) وهو نسبة مجموع ترايز مركبات الكاربون الفردية إلى مجموع ترايز مركبات الكاربون الزوجية إذ تشير الجداول السابقة إلى نسب أعلى من (1) غالبا وهو دليل الأصل الحياتي لهذه المركبات. كذلك نلاحظ من الجداول السابقة ارتفاع ترايز C17, C15 في مياه هور الحمار إذ ينتج C17 من حدوث ازدهار للهائمات الحيوانية و C15 ناتج من الترايز العالية للكوروفيل في النباتات الخضراء. (Al-Saad, 1996).

البركة صيفا إلى (0.430) مايكغم/لتر في محطة الجبايش شتاء وقد أظهر شتاء (2006) أعلى معدل وقد بلغ (0.383) مايكغم/لتر .

وبيين جدول (2) معدلات ترايز الهيدروكاربونات الكلية في الجزء العالق من عينات الماء لمحطات الدراسة إذ تراوح التركيز الكلي من (0.191) مايكغم/غم وزن جاف وسجل في محطة البركة في صيف (2006) إلى (0.394) مايكغم/غم وزن جاف وسجل في محطة الجبايش في شتاء (2006) وقد سجل شتاء (2007) أعلى المعدلات وقد بلغ (0.355) مايكغم/غم وزن جاف. استخدمت في الدراسة الحالية تقنية النفلور للتعرف على الترايز الكلية للمركبات الهيدروكاربونية ودراسة آثار التباين الموسمي والموقعي Seasonal and Regional variation إذ أن التباين الموسمي هو عبارة عن التأثيرات المشتركة للطرح وإزالة المركبات من البيئة المائية إذ تتأثر ترايز المركبات الهيدروكاربونية بالتغير في درجات الحرارة إذ يؤدي ارتفاع درجات الحرارة إلى تبخر مركبات الكاربون ذات الأوزان الجزيئية الواطئة فضلا عن تجزئة مركبات الكاربون ذات الأوزان الجزيئية العالية (Law, 1981) والسبب الآخر هو زيادة النشاط الأنزيمي للأحياء المجهرية المكسرة للنفط والتي تستعمل الكاربون العضوي كمصدر أساسي للحصول على الكاربون العضوي (Shamshoom et al, 1990). أما بالنسبة للتباين الموقعي فإن أهوار العراق تستلم معظم مياهها من نهري دجلة والفرات مما يؤدي إلى تأثرها بما يطرح بها من مخلفات للمصانع والفضلات المنزلية والزراعية وكذلك تؤثر الكثافة السكانية على مديات التلوث في المنطقة (Al-Imarah et al, 2006) . كما توضح الجداول (3-4) أصل و منشأ الألكانات الاعتيادية في عينات الدراسة. إذ سجلت محطة الجبايش أعلى تركيز والذي بلغ (3.13) مايكغم/لتر وسجل في فصل الشتاء أما أقل مجموع فقد بلغ (2.41) مايكغم/لتر وسجل في محطة البركة لصيف العام ذاته. وقد أظهرت نسبة CPI (معامل تفضيل الكاربون) ونسبة البرستان :الفايتان و C17: البرستان و C18: الفاييتان نسبا أعلى من (1) ماعدا شتاء 2006 إذ تدل القيم أعلى من (1) على الأصل



شكل (1) خارطة تمثل مناطق جمع العينات

جدول (1) معدلات تراكيز الهيدروكربونات النفطية المقاسة بطريقة التفلور في الجزء الذائب من عينات مياه هور الحمار (مايكغم/ لتر)

معدل تركيز الموسم	المعدل	مدى التركيز	محطة	الموسم
0.383	0.374	0.372 – 0.331	البركة	شتاء 2006
	0.406	0.430 – 0.392	الجبايش	
	0.395	0.410 – 0.384	الحمار	
0.314	0.290	0.300 – 0.280	البركة	ربيع 2006
	0.342	0.350 – 0.330	الجبايش	
	0.308	0.315 – 0.302	الحمار	
0.269	0.231	0.240 – 0.220	البركة	صيف 2006
	0.280	0.290 – 0.268	الجبايش	
	0.294	0.310 – 0.271	الحمار	
0.294	0.297	0.320 – 0.270	البركة	خريف 2006
	0.310	0.331 – 0.292	الجبايش	
	0.275	0.280 – 0.264	الحمار	
0.373	0.360	0.370 – 0.350	البركة	شتاء 2007
	0.398	0.410 – 0.390	الجبايش	
	0.361	0.380 – 0.332	الحمار	

جدول (2) معدلات تراكيز الهيدروكاربونات النفطية المقاسة بطريقة التفلور في الجزء العالق من عينات مياه هور الحمار (مايكغم/غم) وزن جاف

معدل تركيز الموسم	المعدل	مدى التركيز	محطة	الموسم
0.343	0.310	0.322-0.300	البركة	شتاء 2006
	0.380	0.394-0.372	الجبايش	
	0.340	0.351-0.331	الحمار	
0.276	0.230	0.242-0.224	البركة	ربيع 2006
	0.270	0.281-0.261	الجبايش	
	0.280	0.291-0.274	الحمار	
0.230	0.200	0.212-0.191	البركة	صيف 2006
	0.243	0.268-0.224	الجبايش	
	0.243	0.250-0.235	الحمار	
0.245	0.240	0.252-0.231	البركة	خريف 2006
	0.250	0.261-0.243	الجبايش	
	0.246	0.250-0.240	الحمار	
0.355	0.333	0.340-0.321	البركة	شتاء 2007
	0.373	0.384-0.368	الجبايش	
	0.360	0.372-0.352	الحمار	

جدول (3) المجموع الكلي ونوعية الالكانات الاعتيادية في الجزء الذائب في مياه محطات الدراسة خلال فصل الشتاء

محطة الحمار	محطة الجبايش	محطة البركة	الكانات اعتيادية
0.03	0.05	N.d	C13
0.005	0.008	0.03	C14
0.01	0.07	0.01	C15
0.02	0.04	0.03	C16
0.08	0.15	0.13	C17
0.11	0.14	0.10	C18
0.14	0.19	0.15	C19
0.12	0.16	0.12	C20
0.17	0.19	0.14	C21
0.15	0.15	0.13	C22
0.22	0.25	0.23	C23
0.16	0.19	0.17	C24
0.26	0.28	0.25	C25
0.21	0.21	0.19	C26
0.24	0.29	0.27	C27
0.20	0.21	0.19	C28
0.16	0.16	0.14	C29
0.19	0.13	0.11	C30
0.10	0.14	0.12	C31
0.11	0.13	0.10	C32
2.68	3.13	2.80	المجموع الكلي
1.11	1.30	1.05	CPI
0.07	0.10	0.08	البرستان
0.10	0.13	0.09	الفايتان
0.70	0.76	0.88	البرستان: الفايتان
1.14	1.70	1.62	C17: البرستان
1.10	1.15	1.11	C18: الفايتان

جدول (4) المجموع الكلي ونوعية الالكانات الاعتيادية في الجزء العالق لمياه محطات الدراسة خلال فصل الصيف

محطة الحمار	محطة الجبايش	محطة البركة	الكانات اعتيادية
N.d	0.02	N.d	C13
0.03	0.05	0.01	C14
0.05	0.07	0.01	C15
0.03	0.05	0.02	C16
0.19	0.26	0.23	C17
0.15	0.21	0.21	C18
0.09	0.10	0.07	C19
0.10	0.13	0.10	C20
0.12	0.16	0.13	C21
0.13	0.15	0.10	C22
0.23	0.27	0.21	C23
0.16	0.16	0.14	C24
0.24	0.29	0.23	C25
0.11	0.19	0.17	C26
0.21	0.26	0.24	C27
0.16	0.18	0.16	C28
0.12	0.13	0.11	C29
0.10	0.11	0.09	C30
0.11	0.13	0.10	C31
0.10	0.11	0.08	C32
2.43	2.90	2.41	المجموع الكلي
1.27	1.39	1.23	CPI
0.15	0.23	0.21	البرستان
0.13	0.20	0.23	الفايتان
1.15	1.15	0.91	برستان: الفايتان
1.26	1.13	1.09	C17: البرستان
1.15	1.23	0.91	C18: الفايتان

المصادر :-

Al-Imarah, F. G.; Hantoush, A. M.; Nasir, A. M. and Al- Yaseri, S.T. (2006) Seasonal variations of the total petroleum Hydrocarbons in water and sediments of

Albaiges, J. (1989) Marine pollution. Hem. Sere. Publishing cop, New York

- Miditerranean sea. *Mar. chem.* 8: 299-318.
- Grimalt, J.O and Albaiges, J. (1990) Characterization of depositional environments of the Erbo Delte (Western Miditerranean) by the study of sedimentary lipid markers. *Mar. Geology.* 95: (207-224).
- Law (1981) Hydrocarbon concentration in water and sediment from U.K marine water determined by fluorescence spectroscopy. *Mar. pollut. Bull.* 12: 153-157.
- Leahy, J. and Colwell, R. (1990). Microbial degradation of hydrocarbons in the environment. *Microbiological Reviews* 54: 305-315.
- Price, A.R. and Sheppard, C.R (1991) The Gulf: past, Present and possible future state. *Mar. Pollut. Bull.* 22: 222-227.
- Shamshoom, S.M.; Ziara, T.S.; Abdul-Ritha, A.N. and Yacoub, A.E. (1990) Distribution of oil degrading bacteria in North-West Arabian Gulf. *Mar. Pol. Bull.* 21: 38-40.
- NRC (1985) National Research Council. Oil in the sea: Inputs, Fates. National academy press, Washington D. C, PP. 601.
- Simoneit, B. R. (1993). Aqueous high temperature and high pressure organic geochem of hydrothermal vent systems. *Geochimica et Cosmochimica Acta.* 57 – 2231 – 2243.
- Southern Iraqi Marshland after Rehabilitation 2003. *Marsh Bulletin*, 1 (1) (2006). Pp 1-8.
- Al- Saad, H. T. (1983) A base line study on petroleum hydrocarbon pollution in Shatt Al- Arab river. MSc. Thesis, Basrah Univ. 170 p.
- Al- Saad H. T. (1996) Distribution and source of hydrocarbons in Shatt Al- Arab Estuary and North west Arabian Gulf. Ph. D. Thesis, Basrah Univ. 186 P.
- Bedair, H.M; Al- Saad, H. T. and Salman, N. A (2005). Iraq's Southern Marshes, something special to be conserved a case study.
- Cajeravelli, M. ; Robedo, Y.; Etxeberria, M. and Marrgomez, Z. (1995). Cellular biomarkers as useful tools in to biological monitoring of environmental pollution. Molluscan digestive Lysosomes. In "cell biology in the environmental toxicology." M.P, cajeraville, ed), PP 29- 55. Univ. of the Basque country press service, Bilbo.
- GESAMP (1993) IMO/ FAO/ UNESCO/ WHO/ IAEA/ UN/ UNEP. Joint group of Experts on the Scientific Aspect of marine Pollution. (GESAMP) impact of oil and related chemicals and wastes on the marine environment. Reports and studies NO. 50, IMO, London, pp 180.
- Goutex, M. and Saliot, A. (1980) Relationship between dissolved and particulate fatty acids and hydrocarbons chlorophyll a and zooplankton biomass in Villefranche bay.

- Environmental programme. Wairobi, Kenya.
- UNEP (2001) Part II. The Mesopotamian marshlands: Demise of an Ecosystem. Division of early warning and assessment. United Nations Environment programme. Nairobi, Kenya.
- UNEP (1989) Compating oil pollution in the Kuwait Action plan region. UNEP regional seas reports and studies, Vol 44, pp 99- 397.
- UNEP (1993) Guidelines of monitoring chemical contamination in the sea using marine organisms Refrence methods for marine pollution studies. United Nations

Seasonal and Regional variations of hydrocarbon levels and origin of n-alkanes in water of Southern marshes of Iraq

Ammar.A.Talal*,A.Y.Al-Adhub* and H.T.Al-Saad
Dept.of Biology,College of Science,Univ.of Basrah

Summary

Water samples werer collected for the period of (15)months from Jan.(2006) to Feb.(2007).Petroleum hydrocarbons have been studied in the dissolved and particulate phase .Three stations of Iraqi Southern marshes were examined;Al-Bargah,Al-Gebayesh and Al-Hammar station.Total hydrocarbons have been studied Spectrofluometry.In the dissolved phase total petroleum hydrocarbon concentrations ranged between (0.220) $\mu\text{g}\text{l}$ in Al-Bargah during summer season to(0.430) $\mu\text{g}\text{l}$ at Al-Gebayesh during winter (2006).Particulate phase of water samples recorded ranges between (0.191) $\mu\text{g}\text{g}$ dryweight reorded at Al-Bargah during summer to (0.394) $\mu\text{g}\text{g}$ dry weight at Al-Gebayesh station during winter(2006).

Gaschromatography was used to identify the concentration and origin of n-alkanes in the samples .Total n-alkanes in the dissolved phase of water ranged from (3.13) $\mu\text{g}\text{l}$ and recorded at Al-Gebayesh during winter(2006)to (2.41) $\mu\text{g}\text{l}$ and recorded l at Al-Bargah during summer season.Pristane,Pytane and CPI were studied to identify the origin of n-alkanes in the samples which indicated the Biogenic origin of alkane compounds.