تحديد تراكيز و أصل المركبات الهيدروكاربونية الأروماتية متعددة الحلقات PAHs في مياه و رواسب هور الحويزة – جنوب العراق

فراس مصطفى الخطيب * عبد الحسين يوسف العضب * حامد طالب السعد **
*قسم علوم الحياة – كلية العلوم – جامعة البصرة .
** قسم الكيمياء و تلوث البيئة البحرية – مركز علوم البحار – جامعة البصرة .

الخلاصـــة:

استخدم جهاز الغاز – كروماتوغرافي بتقنيات فصل عالية الدقة في هذه الدراسة لتحديد تراكيز وأصل مركبات الهيدروكاربونات الاروماتية متعددة الحلقات PAHs في مياه و رواسب أربع محطات ضمن هور الحويزة جنوب العراق هي (السويب و الترابة وأم الورد وأم النعاج) للفترة من آب 2005 إلى تشرين الأول 2006 .

تراوحت تراكيز المركبات الأروماتية متعددة الحلقات الكلية PAHs في الماء بين (1) نانوغرام/لتر في السويب صيفاً و (50.8) نانوغرام/لتر في أم النعاج شتاءً وقد لوحظ وجود سيادة لمركب Phenanthrene ولمركبات PAHs ذات الأوزان الجزيئية الواطئة على مركبات PAHs ذات الأوزان الجزيئية العالية مما يعطي دليل على إن مصدر مركبات PAHs في الماء هو Petrogenic بالدرجة الرئيسية.

تراوحت تراكيز PAHs الكلية في الرواسب بين (0.1) نانوغرام/غرام وزن جاف في الترابة صيفاً و (145.8) نانوغرام/غرام وزن جاف في أم النعاج شتاءاً.

إن مصدر مركبات PAHs في الرواسب هو مشترك Pyrogenic و Petrogenic إعتماداً على نسبة مركبات PAHs ذات الأوزان الجزيئية الواطئة إلى العالية ونسبة Phenanthrene إلى Anthracene ونسبة Flouranthene إلى Pyrene .

1- المقدمة

تعد أهوار وادي الرافدين من أكبر المسطحات المائية في الشرق الأوسط التي تمتاز بالغطاء النباتي الكثيف والتنوع الإحيائي العالي هذه البيئة الفريدة ذات الصفات الخلابة عانت من إحدى اكبر جرائم العصر ضد البيئة وذلك بتجفيفها خلال تسعينيات القرن الماضي (UNEP, 2001) مما أدى إلى تدمير نظام بيئي فريد من نوعه إذ ما تبقى من هذه الأهوار لا يتجاوز 10 % من حجمها السابق (Khalaf and Almukhtar , 2005) .

أدى عودة المياه مرة ثانية إلى الأهوار بداية(2003) إلى عودة الحياة فيها مما دعت الحاجة إلى إجراء دراسات واسعة حول البيئة الجديدة لتقييم مقدار الضرر الذي لحق بها و ركزت الدراسة الحالية على تحديد تراكيز و أصل المركبات الهيدروكاربونية الأروماتية متعددة الحلقات PAHs في مياه و رواسب هور الحويزة لما لهذه المركبات من أهمية بيئية كبيرة بسبب سميتها العالية للكائنات الحية وصعوبة تحللها في البيئة (Zhu *et al.*, 2001) وكذلك بسبب كونها مركبات مسرطنة خطرة (NRC,2003) ، و ميلها الشديد للتراكم داخل أنسجة الكائنات الحية (Deb *et al.*,2000) و وتسبب المخاطر المباشرة والكبيرة على الإنسان والأحياء الأخرى (Dahle *et al.*, .2003) ، و يعتبر تلوث البيئة بالـ PAHs مرتبط بشكل أساسي مع الفعاليات البشرية Anthropogenic التي تمثل المصدر الرئيسي لها في البيئة المائية مقارنة بالمصادر الطبيعية (Zakaria *et al.*, 2002) ، وتعتبر عملية التساقط من الجو على شكل مواد دقائقية ناتجة من عمليات حرق الوقود والفحم هي المصدر الرئيسي لمركبات PAHs في البيئة المائية إضافة إلى الأمطار وما تحمله معها من أبخرة وملوثات من المدن (Kucklick and Bidleman, 1994) ، وكذلك تعتبر دراسة الرواسب مهمة في الدراسات للتلوث البيئي في البيئة المائية (Al-Khatib, 1998) إذ تعطي الرواسب دليل جيد على حالة تلوث الماء وهي

مخــزن رئيسي للملوثات التي تدخل للبيئة المائية (GESAMP,1993) ، لذا ركزت الدراسة الحالية على تحديد تراكيز و أصل المركبات الهيدروكاربونية الأروماتية متعددة الحلقات PAHs في مياه و رواسب هور الحويزة علماً أنها الدراسة الأولى من نوعها التي أجريت في هور الحويزة ولم تجرى أي دراسة مماثلة سابقة لها .

المواد و طرق العمل:

جمعت العينات للفترة من أب 2005 إلى تشرين الأول 2006 ومن أربع محطات في هور الحويزة (السويب ، الترابة ، أم الورد ، أم النعاج). الشكل (1)

جمعت عينات الماء بواسطة قناني زجاجية ذات لون بني غامق سعة 5 لتر وقد أضيف لها 25 مل من رابع كلوريد الكاربون (CCl_4) وتم جمع العينات على عمق 1 متر . أما عينات الرواسب فقد جمعت بواسطة جهاز جامع العينات Van veen grab sample و حفظت العينات في رقائق من الألمنيوم ووضعت داخل صندوق مبرد لحين الوصول للمختبر ، ثم جففت عينات الرواسب باستخدام جهاز التجفيد Freeze dryer ثم طحنت العينات باستخدام مطحنة ميكانيكية ثم نخلت بمنخل معدني قطر فتحاته (63) مايكرو متر ، ثم وضعت في عبوات زجاجية لتصبح جاهزة للاستخلاص .

1 – استخلاص الهيدروكاربونات النفطية من الماء

اعتمدت الطريقة المستخدمة من قبل برنامج الأمم المتحدة لحماية البيئة (UNEP,1989) في استخلاص الهيدروكاربونات النفطية من الماء بإضافة رابع كلوريد الكاربون CCl_4 إلى الماء ، ثم ترج العينة جيداً باستخدام الخلاط الكهربائي بعدها نقلت المحتويات إلى قمع فصل وتركت للاستقرار لفترة من الزمن ، حيث تفصل الطبقة العضوية وتمرر بعدها على عمود (Column) يحوي على صوف زجاج في الأسفل تعلوه طبقة من كبريتات الصوديوم اللامائية (Na_2SO_4) ، بعد ذلك بخرت العينات إلى الجفاف باستخدام المبخر الدوار Rotary evaporator ، ثم أذيبت المركبات الهيدروكاربونية النفطية في 50 مل من الهكسان الاعتيادي ومررت العينة على عمود فصل كروماتوغرافي في أسفله صوف الزجاج وتعلوه طبقة من جل السليكا ثم طبقة من Na_2SO_4 ، ثم أضيف 50 مل من الهكسان الاعتيادي n-hexane للحصول على الجزء الأليفاتي ومن ثم مرر 50 مل من البنزين Benzene للحصول على الجزء الأروماتي .

2 – استخلاص الهيدروكاربونات النفطية من الرواسب

اعتمدت الطريقة المتبعة من قبل IOC/WMO (1982) في استخلاص الهيدروكاربونات النفطية من الرواسب

أخذ وزن 20 غم من الرواسب المجففة والمطحونة والمنخولة ووضعت في كشتبان الاستخلاص ، وأجريت عملية استخلاص بطريقة الاستخلاص المتقطع Soxhlet extraction) (Intermittent باستخدام مزيج من الميثانول : بنزين بنسبة (1:1) لمدة 24 – 36 بدرجة حرارة لا تزيد عن (40 ^{o}م) ثم أجريت عملية صوبنه(Saponification) للمستخلص لمدة ساعتين بإضافة (20 ml) من KOH) ، بعدها ترك المستخلص لكي يبرد ثم نقلت المحتويات إلى قمع فصل ورجت جيدا و تركت للاستقرار ، لوحظ تكون طبقتين . أخذت الطبقة غير المصوبنة الحاويــة على الهيدروكاربونــات ثم ركزت العينة بجهاز المبخر الدوار(Rotary evaporator) ، مررت العينة بعد ذلك على عمود فصل كروماتوغرافي يحتوي في أسفله على صوف الزجاج (Glass wool) ثم طبقة من السليكا جل و طبقة من الالومينا و طبقة من كبريتات الصوديوم اللامائية . مرر 25 مل من الهكسان الاعتيادي للحصول على الجزء الأليفاتي ، بعد ذلك أضيف 25 مل من البنزين للحصول على الجزء الأروماتي ، بخر الأخير للجفاف أضيف بعد ذلك 5 مل من الهكسان الاعتيادي لتصبح العينة جاهزة للقياس.

استخدم جهاز الغاز كروماتوغرافي المتطور في مختبرات كلية علوم الأرض والدراسات البيئية في جامعة واترلو في كندا لتحديد تراكيز ونوعية الهيدروكاربونات الأروماتية (PAHs) وقد استخدم جهاز نوع Hp-Hewlett Packard – 5890 Capillary Gas chromatography

شكل(1): خارطة تمثل مواقع جمع العينات

النتائج و المناقشة :

تم تحديد تراكيز 19 مركب مختلف من المركبات الاروماتية متعددة الحلقات (PAHs) صنفت 10 منها كمركبات PAHs ذات وزن جزيئي واطيء مكون ة من حلقتين او ثلاث حلقات والقسم الثاني هي مركبات PAHs ذات وزن جزيئي عالي مكونة من 4 حلقات فما فوق وهي 9 مركبات

الهيدروكاربونات الاروماتية متعددة الحلقات في الماء:

أظهرت النتائج أن معظم مركبات PAHs المسجلة هي ذات الاوزان الجزيئية الواطئة جدول (1) ، تراوحت تراكيز PAHs الكلية في فصل الصيف بين (1) نانوغرام / لتر في محطة السويب و (16.04) نانوغرام / لتر في ام النعاج واكثر المركبات المسجلة تواجداً ه و مركب Phenanthrene ، أما في فصل الشتاء فكانت معظم PAHs التي تم تسجيلها هي ذات الاوزان الجزيئية الواطئة و تراوحت تراكي ز PAHs الكلية بين (2) نانوغرام / لتر في السويب و (50.8) نانوغرام / لتر في ام النعاج و ان اكثر المركبات المسجلة ترددا هي phenanthrene و indole –2-methylnaphthalene.

من الواضح أن تراكيز PAHs الكلية صيفا هي أقل من تراكيزها الكلية شتاءاً وبكثير ولجميع المحطات أن السبب في ذلك يعود إلى أن مناخ العراق الحار صيفاً ودرجات الحرارة العالية تساعد على تبخر PAHs من الماء (Al-Saad *et al.*, 1998) وتحفز درجات الحرارة العالية الأحياء المجهرية على تكسير مركبات PAHs وخاصة ذات الأوزان الجزيئية الواطئة (Al-Timari, 2000a) إضافة إلى عملية الأكسدة الضوئية التي تلعب دوراً مهماً في منطقتنا بسبب طول فترات سطوع الشمس وشدة الإشعاع الشمسي (Ehrhardt and Burns, 1993;Al-Timari *et al.*, 2003)

في حين أن مدخلات الـ PAHs التي تطرح إلى البيئة هي أعلى في فصل الشتاء مقارنة بالصيف (Al-Saad, 1995) ، إذ تحصل زيادة في عمليات حرق الوقود والخشب والفحم والقصب والبردي المستخدم في تدفئة المنازل شتاءا وزيادة ترسبات المواد العالقة في الجو وما تصحبه الأمطار من أبخرة ومركبات عالقة إلى البيئة المائية (Zhu *et al.*, 2004) ، إضافة إلى قلة عمليات تبخر الـ PAHs شتاءاً وتراجع فعالية الأحياء المجهرية في تكسير الـ PAHs مع انخفاض درجات الحرارة (Al-Timari *et al.*, 2003) , لوحظ من النتائج أن معظم الـ PAHs المسجلة هي من

المركبات ذات الأوزان الجزيئية الواطئة وعليه فان نسبة الـ PAHs ذات الأوزان الجزيئية الواطئة إلى الأوزان الجزيئية العالية هي أكبر من العدد (1) وهي تشير إلى مصادر Petrogenic (Doong and Lin, 2004) . سجل مركب Phenanthrene كأكثر الـ PAHs تواجداً وتركيزاً كذلك مركبات 1+2 melhyl naphthalene و مركب naphthalene التي يشير وجودها إلى مصادر Petrogenic ، إذ توجد هذه المركبات بتراكيز عالية في النفط الخام ومشتقاته (Vrana *et al*., 2001) ، فيما تشير نسبة مركب Flouranthene إلى مركب Pyrene الأكبر من العدد (1) إلى مصادر Pyrogenic ناتجة من عمليات حرق الوقود (Budzinsky *et al*., 1997) .ومن النتائج المسجلة يتضح أن مصدر ال PAHs في مياه هور الحويزة هي مشتركة نفطية Petrogenic مع Pyrogenic ناتجة من حرق الوقود وحرق القصب و البردي ، وعند مقارنة نتائج الدراسة الحالية في مياه هور الحويزة مع نتائج دراسات أخرى من المنطقة والعالم نجد أن التراكيز المسجلة في هور الحويزة هي ضمن التراكيز المسجلة في مناطق كثيرة من العالم وتعتبر من المناطق الغير ملوثة (جدول 2) .

الهيدروكاربونات الاروماتية متعددة الحلقات في الرواسب

:أظهرت النتائج ان معظم PAH s المسجلة صيفاً هي ذات الاوزان الجزيئية الواطئة ، جدول (3) تراوحت تراكيز PAHs الكلية المسجلة بين (0.1) نانوغرام / غرام وزن جاف في محطة الترابيو (40.4) نانوغرام / غرام وزن جاف في ام النعاج سجل اكثر تردد لمركب 1-methyl-naphthaleneفي حين أظهرت النتائج ان معظم مركبات PAHs المسجلة شتاءاً هي ذات الاوزان الجزيئية العالية و تراوح تركيز الـ PAHs الكلي بين (18.5)نانو غرام / غرام وزن جاف في السويب و (145.8) نانوغرام / غرام وزن جاف في محطة ام النعاج و أن اكثر مركبات PAHs ترددا هو : Anthracenو Flouranthene .

دلت النتائج وبشكل واضح جداً أن تراكيز PAHs الكلية في فصل الصيف أقل بكثير من تراكيزها الكلية في فصل الشتاء ويعود السبب في ذلك إلى درجات الحرارة العالية في فصل الصيف في العراق وتأثيرها على مركبات PAHs وتحفيز عملية التكسير الميكروبي (Al-Saad and Al-Timari,1989) بينما في فصل الشتاء فان درجات الحرارة المنخفضة تؤثر سلباً على فعالية الأحياء المجهرية بالإضافة إلى الاستعمال المتزايد لأشكال الوقود وحرقه شتاءاً (Mohammed, 2007;2004 .(Zhu *et al*

لوحظ أيضا من النتائج إن التراكيز PAHs الكلية ذات الأوزان الجزيئية العالية كانت كبيرة بسبب الذائبية القليلة في الماء لهذه المركبات إضافة إلى مقاومتها للتكسير الميكروبي والأكسدة الضوئية (Zhou *et al*., 2000) ، ولغرض معرفة مصدر PAHs في الرواسب حسبت نسبة تراكيز PAHs ذات الأوزان الجزيئية الواطئة إلى الأوزان الجزيئية العالية وكانت النتيجة أقل من العدد واحد مما يعطي دليل على أن مصدر PAHs في الرواسب Pyrogenic ناتج من عمليات حرق الوقود من النفط ومشتقاته والقصب والبردي إضافة إلى مخلفات زيوت وأبخرة عوادم زوارق الصيد ومخلفات المصانع والمعامل التي تطرح إلى الأنهار والتي تصل إلى الرواسب (Doong and Lin, 2004;Mohammed, 2007) ، في ما كانت قيمة نسبة مركب Phenanthrene إلى مركب Anthracene الأصغر من العدد (10) مما يشير إلى أن مصدرها في الرواسب هو Pyrogenic .

كذلك فأن نسبة مركب Flouranthene إلى Pyrene والأكبر من العدد (1) تشير إلى مصادر Pyrogenic (Zakaria *et al*., 2002)، فيما يشير وجود تراكيز عالية من مركبات Flouranthene , Anthracene , Carbazole إلى مصادر Pyrogenic ناتجة من عمليات حرق الوقود بأشكاله (Budzinsky *et al*.,1997). في حين أشار وجود تراكيز عالية من مركبات naphthalene و 1+2- methyl naphthalene و Fluorene و Pyrene الى وجود مصادر Petrogenic ، إذ توجد هذه المركبات في النفط الخام ومشتقاته بصورة أكبر (Vrana *et al*., 2001)، ومن ذلك يتضح إن مصادر مركبات PAHs في رواسب هور الحويزة هو مشترك Pyrogenic بنسبة كبيرة مع Petrogenic بنسبة قليلة.

عند مقارنة نتائج الدراسة الحالية في رواسب هور الحويزة مع نتائج دراسات أخرى في المنطقة والعالم نجد أنها تقع ضمن التراكيز المسجلة في العالم للمناطق غير الملوثة أو قليلة التلوث إلى حد ما (جدول 4) .

الجدول (1) تراكيز المركبات الاروماتية متعددة الحلقات في الماء (نانوغرام/ لتر) في محطات الدراسة خلال فصلي الصيف و الشتاء (2005 – 2006)

المركبات الاروماتية PAH	الصيف				الشتاء				المجموع
	السويب	الترابة	أم الورد	أم النعاج	السويب	الترابة	أم الورد	أم النعاج	
Naphthalene	1			1.67	2				4.67
indole+2-methyl naphthalene						0.42	1.9	2.2	4.52
1-methyl naphthalene				3.5			1.8		5.3
Biphenyl									
Acenaphthylene									
Acenaphthene									
Dibenzofuran								3	3
Fiuorene								0.8	0.8
Phenanthrene		1.7	1.17	5.35		6.32	27.4	21.8	63.74
Anthracene									
Carbazole									
Fluoranthene								12.5	12.5
Pyrene								10.5	10.5
B(A)anthacene									
Chrysene									
B(b+k)fluoranthene									
B(a)pyrene									
indeno(1,2,3,,c,d)pyrene+dibenzo				5.52					5.52
benzo(g,h,i)perylene									
المجموع الكلي PAH	1	1.7	1.17	16.04	2	6.74	31.1	50.8	110.55

الجدول (2): مقارنة بين تراكيز المركبات الأروماتية متعددة الحلقات الكلية (PAHs) في مياه هور الحويزة مع مثيلاتها في المنطقة والعالم .

المنطقة	التركيز نانوغم/لتر	المصدر
شط العرب وشمال غرب الخليج العربي	3.08 – 14.37	Al-Saad, 1995
شط العرب وشمال غرب الخليج العربي	3.1 – 21	Al-Saad *et al*., 1998
شط العرب	21 – 55	Al-Timari, 2000
البحر المتوسط	49 – 51	Ehrhardt and Patrick, 1993
المنطقة القطبية	7 – 204	Cripps, 1992
الولايات المتحدة / كارولاينا	2.9	Kucklick and Bidleman,1994
شواطئ الاسكندرية / مصر	13.2 – 119.9	El-Nemr and Abdallah, 2003
أنهار في الصين	8.6 – 60.24	Zhu *et al*., 2004
المياه الاقليمية حول بريطانيا	0.001 – 2.48	Law *et al*., 1999
نهر الفرات / العراق	4.75 – 7.73	Mohammad, 2007
هور الحويزة / العراق	1- 50.8	الدراسة الحالية

الجدول (3) تراكيز المركبات الاروماتية متعددة الحلقات في الرواسب (نانوغرام/غرام) وزن جاف في محطات الدراسة خلال فصلي الصيف و الشتاء (2005 – 2006)

المركبات الاروماتية PAH	الصيف				الشتاء				المجموع
	السويب	الترابة	أم الورد	أم النعاج	السويب	الترابة	أم الورد	أم النعاج	
Naphthalene	3.3		1.1			1.21		2.3	7.91
indole+2-methyl naphthalene				12.3				10.7	23
1-methyl naphthalene	1.5		0.5	3.5				6.6	12.1
Biphenyl									
Acenaphthylene									
Acenaphthene									
Dibenzofuran									
Fiuorene		0.1		7.3		1.1		3	11.5
Phenanthrene				8.7		5.39		9.7	23.79
Anthracene					0.9	8.71	2.8	35.4	47.81
Carbazole					5.2		15.7	49.6	70.5
Fluoranthene					5.4	14.4	16.3	4.7	40.8
Pyrene					7		21	6.7	34.7
B(A)anthacene				8.6					8.6
Chrysene								9.7	9.7
B(b+k)fluoranthene								7.4	7.4
B(a)pyrene									
indeno(1,2,3,,c,d)pyrene+dibenzo									
benzo(g,h,i)perylene									
المجموع الكلي PAH	4.8	0.1	1.6	40.4	18.5	30.81	55.8	145.8	297.81

الجدول (4): مقارنة بين تراكيز المركبات الأروماتية متعددة الحلقات في رواسب هور الحويزة مع مثيلاتها في المنطقة والعالم .

المنطقة	التركيز نانوغم/غم	المصدر
شط العرب وشمال غرب الخليج العربي	0.2 – 76.25	Al-Saad, 1987
هور الحمار / العراق	0.59 – 2.07	Al-saad and Al-Timari, 1989
خور الزبير / العراق	6.88 – 39.85	Al-Hamdi, 1989
شط العرب وشمال غرب الخليج العربي	42.8 –56.70	Al-Saad , 1995
سواحل الخليج العربي الغربية	1.30 – 751	Fowler *et al*., 1993
نهر كاو–بنك / الصين	8.0 – 356	Doong and Lin,2004
أنهار ماليزيا	4 – 924	Zakaria *et al*., 2002
بحر زيامن / الصين	247 – 480	Zhou *et al*., 2000
خليج باسكاي / اسبانيا	507.2 – 895	Canton and Grimalt, 1992
هور الحويزة / العراق	0.1 – 145.8	الدراسة الحالية

ب الإستنتاجات

1– أظهرت الدراسة الحالية وجود تغايرات فصلية واضحة في تراكيز المركبات الهيدروكاربونية الاروماتية متعددة الحلقات بين فصلي الصيف و الشتاء .

2– لعب عامل درجة الحرارة الدور الرئيسي في تحديد تراكيز الهيدروكاربونات في الماء والرواسب وتغايرها فصلياً بشكل مباشر وغير مباشر وكذلك الأكسدة الضوئية والتكسير الأحيائي.

3– تواجدت المركبات الاروماتية متعددة الحلقات (PAHs) ذات الأوزان الجزيئية الواطئة معظمها في الماء في حين تواجدت المركبات ذات الوزن الجزيئي العالي بشكل كبير في الرواسب بسبب صعوبة تحللها

وميلها إلى الأدمصاص على المواد العالقة و ترسبها إلى القاع .

4- أظهرت الدراسة أن مصدرمركبات PAHs في الماء معظمه Petrogenic وبنسبة قليل Pyrogenic في حين أن مصدر مركبات PAHs بالرواسب معظمه Pyrogenicوبنسبة قليلة Petrogenic .

5- بينت النتائج في الدراسة الحالية إن تراكيز الهيدروكاربونات الأروماتية متعددة الحلقات PAHs في الماء و الرواسب تقع ضمن مدى القيم المسجلة عالمياً للمناطق الغير ملوثة أو قليلة التلوث.

6- أوضحت الدراسة الحالية إن منطقة أم النعاج قد سجلت أعلى التراكيز في مركبات PAHs ولجميع الفصول ، وذلك لكون هذه المنطقة من الأهوار الدائمية في الحويزة وتقع قرب الأنهار التي تصب في هور الحويزة والتي تحمل مياهها الملوثة من المدن والقرى التي تمر عليها إضافة إلى المناطق الصناعية والمعامل .

شكر و تقدير:

أتقدم بالشكر الجزيل إلى الأستاذ الدكتور علي عبد الزهرة دعيبل و الأستاذ الدكتور باري وارنر في جامعة واترلو في كندا وكل من مدَّ لي يد العون في كلية علوم الأرض والدراسات البيئية في تلك الجامعة لاستضافتي وإتاحة الفرصة لي للعمل والتدريب على الأجهزة المتطورة في مختبرات علم الأرض والدراسات البيئية وإتمام بحثي العلمي .

المصادر

Al-Hamdi, M.M.(1989) Hydrocarbon sources and vertical, distribution in sediment from Khor Al-Zubair , N.W. Arabian Gulf. M.Sc. Thesis, Basrah Univ., 131p.

Al-Khatib, F.M. (1998). Distribution of hydrocarbons compound and their sources in sediment cores from Shatt Al-Arab estuary and N.W. Arabian Gulf. M.Sc. thesis, Basrah Univ., 95P.

Al-Saad,H.T. (1987) Distribution of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in surficial sediment from Shutt Al-Arab river and N.W. region of Arabian Gulf. Mar. Pollut. Bull. 18(5): 245 – 251.

Al-Saad, H.T. (1995) Distribution and sources of hydrocarbons in Shatt Al-Arab estuary and N.W. Arabian Gulf. Ph.D., thesis, Basrah Univ. 186P.

Al-Saad, H.T. and Al-Timari, A.A.K. (1989) Distribution of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) is marsh sediment, Iraq. Bull. Environ. Contam. Toxicol. 43: 864 – 869.

Al-Timari, A.A.K. (2000 a). Oil Pollution in Shatt Al-Arab water studying the monthly variation of poly cyclic aromatic hydrocarbons (PAHs). Mar. Mesopot. 15(2): 535 – 548.

Al-Timari, A.A.K.; Hantosh, A.A. and Nasir, A.M.(2003) Petroleum hydrocarbons in southern of Iraq waters Mar. Mesopot. 18(2): 141 – 149.

Budzinsky, H.; jones, I., bellocq,J., Pierard, C. and Garrigues,P. (1997) Evolution of sediment contamination by polycyclic aromatic hydrocarbons in the Gironde Estuary. Mar. chem. 1: 254 – 267.

Canton, L. and Grimalt,J.O.(1992) Gas chromatographic mass spectrometetric characterization of polycyclic aromatic hydrocarbon mixture in polluted coastal sediments. J. Chromatog. 607: 279 – 286.

Cripps, G.C. (1992) Baseline level of hydrocarbon sea water of southern Ocean. Natural variability regional patterns. Mar.Poll.Bull. 241: 109 – 114.

Fowler,S.W.; Readman,J.W.; Oregioni, B,; Villenenve, J.P. and Mckay,k. (1993). Petroleum hydrocarbon and trace metals in near shore Gulf sediments and biota before and after 1991 war: an assessment of temporal and spatial ends. Mar. Pollut. Bull. , 27: 171 – 182.

GESAMP,(1993)IMO/FAO/UNESCO/WHO/ IAEA/UN/UNE Joint Group of Experts on the Scientific Aspect of Marine Pollution.(GESAMP) Impact off all and related chemicals and wastes on the marine environment .Report and studies No. 50, Imo, London. 180 pp.

IOC/WMO (1982) Intergovernmental Oceanographic Commission / World Meteorological Office. Determination of petroleum hydrocarbons in sediments. Manuals and Guides, No.11. UNESCO Paris.

Khalaf, T.A.andAlmukhtar, M.A.(2005) The marshland of Southern Iraq Ecocide and Genocide the cases and impact. Mar. Mesopot. 20(1): 213 – 232.

Kucklick, J.R. and Bidleman, T.F.(1994) Organic contaminants in Winyah bay, south Carolina 1: Pesticides and polycyclic aromatic hydrocarbons in subsurface and micro-layer water. Mar. Envi. Res. 37: 63 – 78.

Law, R.J.; Dawes,V.J.; Woodead, R.J. and Matthiessen, P. (1999) Polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in sea water around England and Wales. Mar. Pollut. Bull. 34: 306 – 322.

Mohammed, A.B. (2007) Studies of some polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) and Limnology of Euphrates river. From Al-Hindiya Barrage to Al-

Deb, Sc.; Avaki, T. and Fukushima, T. (2000) Polycyclic aromatic hydrocarbon in fish organs. Mar. Pollut. Bull. 40(10): 882 – 885.

Dhale, S.; Savinor, V.M.; Matishov, G.G. and Evenset, A. (2003). Polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in bottom sediments of Kara Sea shelf. Gulf of Ob and Yenisei Bay. The Scien. of the Total Environ., 306: 57 – 71.

Doong, R. and Lin, Y. (2004) Characterization and distribution of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in surface sediment and water from Geo – Ping river, Taiwan. Water Research, 38: 1733 - 1744.

Ehrhardt, M. and Burns, K. (1993) Hydrocarbons and related photo oxidation products in Saudia Arabia Gulf costal water and hydrocarbons in underlying sediment and bio-indicators bivalves. Mar. Poll. Bull. 27: 187 – 199.

Ehrhardt, M. and Patrick, G. (1993) On the composition of dissolved and particulate association fossil fuel residence in Mediterranean surface water. Mar. Chem. 42: 57 – 70.

El-Nemr, A. and Abd-Allah, A.M.A. (2003) Contamination of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in micro-layer and subsurface water along Alexandria coast, Egypt. Chemosphere, 52: 1711 – 1716.

Farid, W.A.A. (2007) The use of some species of mollusks from the Shatt Al-Arab river in the toxicity tests, bioaccumulation and monitoring of oil pollution. Ph.D., thesis, Basrah Univ. 198P.

Kifil city. Iraq. Ph.D Thesis. Babylon Univ. , 247PP.

NRC (national Research Council) (1985). Oil in the sea I. Input, fate and effects. National Academic Press. Washington, D.C. 601 pp.

NRC (national Research Council) (2003). Oil in the sea III. Input, fate and effects. National Academic press. Washington, D.C.

UNEP (United Nation Environmental program) (1989). Comparative toxicity test of water accommodated fraction of oils and oil dispersant's to marine organisms. Reference methods for marine pollution No. 45, 21P.

UNEP (United Nation Environmental Program) (2001) The Mesopotamian Marshland: Demise of an ecosystem. early warning and assessment. Technical Report, 46P.

Vrana, B.; Pasch, A. and Popp,P. (2001) Polycyclic aromatic hydrocarbon concentration and patterns in sediments and surface water of Mansfield Region, Saxony. Anhalt, Germany Pub.

Zakaria, M.P., Takada, H.; Tusumi, S.; Ohno; K.; Yamada, J.; Kouno, E. and Kumata. H. (2002) Distribution of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in river and estuaries in Malaysia: A wide Spread input of Petrogenic PAHs. Envi. Sci. and Tech. 36: 107 – 118.

Zhou, J.L.; Hong, H.; Zhang, Z.; Maskaoui, K. and chen, W. (2000) Multi – phase distribution of organic micro pollutants in Xiamen Harbor, China. Water Res., 34: 2132 – 2150.

Zhu, L.; Chen,W.; Wang.J.and Shen, H.(2004) Pollution survey of polycyclic aromatic hydrocarbons in surface water of Hazhou, China. Chemosph. 56: 1085 – 1095.

Zhu, X.; Venesa, A.D., Suidan, M.T. and Lee. K. (2001). Guidelines for the bioremediation of marine shorelines and fresh water wetlands. U.S. Environmental Protection Agency. Office of Research and Development. National Risk Management Resaearch Lab. 26w. Martin Cuther King Drive. Cincinnati, OH.45:268.