التغاير الفصلي في تراكيز الهيدروكربونات النفطية وعلاقتها بمحتوى النيكل والفناديوم في مياه شط العرب / جنوب العراق

عباس عادل حنتوش **عبد الحسين يوسف العضب*** **نجاح عبود حسين***

قسم الكيمياء البيئية البحرية - مركز علوم البحار - جامعة البصرة

* قسم علوم الحياة - كلية العلوم - جامعة البصرة

المستخلص

تناولت الدراسة الحالية التغيرات الفصلية في توزيع المركبات الهيدروكربونية وعلاقتها بمحتوى النيكل والفناديوم في عينات مائية لست محطات أختيرت في شط العرب هي (القرنة والسندباد والعشار وأبو فلوس والسيبة والفاو) للفترة من ربيع عام 2004 حتى شتاء عام 2005. فقد تراوحت تراكيز الهيدروكربونات النفطية الذائبة من 2.247 مايكغم/لتر في محطة القرنة خلال فصل الربيع إلى 50.232 مايكغم/لتر في محطة العشار خلال فصل الخريف، أما تراكيزها الدقائقية في المياه فقد تراوحت من 2.871 مايكغم/غم وزناً جافاً في محطة القرنة خلال فصل الصيف إلى 37.077 مايكغم/غم وزناً جافاً في محطة العشار خلال فصل الخريف. أظهر النيكل المذاب في الماء تبايناً نسبياً في تراكيزه (مايكروغرام/لتر) إذ تراوحت من 0.975 في محطة السندباد خلال فصل الصيف إلى 10.801 في محطة الفاو خلال فصل الخريف، بينما تراوحت تراكيز الفناديوم المذاب في الماء (مايكروغرام/لتر) من 0.131 في محطة السندباد خلال فصل الربيع إلى 2.036 في محطة الفاو خلال فصل الخريف. أثبتت نتائج هذه الدراسة وجود علاقات إرتباط معنوية بين تراكيز الهيدروكربونات النفطية الكلية في المياه وتراكيز كل من النيكل المذاب ($r = 0.780$) والفناديوم المذاب ($r = 0.761$).

المقدمة

يعد شط العرب مصدراً هاماً للمياه العذبة وممراً مائياً وحيداً إلى الخليج العربي فضلاً عن استخدام مياهه في العديد من النشاطات الزراعية والصناعية المختلفة. وقد توازي حاجة الصناعة إلى الأنهار في عملياتها التصنيعية حاجتها لتصريف فضلاتها السائلة (الملوثة وغير الملوثة) إلى الأنهار مرة أخرى. الأمر الذي أصبحت فيه النظم البيئية الطبيعية غير قادرة على استيعاب الملوثات والتخلص منها وذلك لزيادة درجة تركيز هذه الملوثات ودخول مواد غريبة عن البيئة غير قابلة للتحلل (غرايبة وفرحان، 1987)، مؤدية بذلك إلى حدوث خلل في توازن النظام البيئي وهو ما يعرف بالتلوث الذي تمتد تأثيراته الضارة في البيئة المائية إلى نوعية المياه ووفرة الأسماك.

تعد الهيدروكربونات النفطية الكلية Total Petroleum Hydrocarbons (TPH) والمواد العضوية Organic Matter والعناصر النزرة Trace Metals أكثر ملوثات البيئة المائية ضرراً لتأثيرها المباشر وغير المباشر على نمو الأحياء (نبات وحيوان) وتواجدها. تعد مخلفات المصافي النفطية وتصريف المجاري أهم مصادر التلوث النفطي في نهر شط العرب ومن ثم على الخليج العربي، إذ يقوم شط العرب بنقل حوالي 48 طن متري من المخلفات النفطية إلى الخليج العربي سنوياً (DouAbul and Al-Saad, 1985).

إن من أهم مصادر الهيدروكربونات النفطية ما ينقل من منتجات نفطية وما يطرح من فضلات المعامل الصناعية مثل الحديد والصلب والأسمدة ومعمل البتروكيمياويات فضلاً عن إقامة الأرصفة الملاحية وما تسببه حركة الزوارق والسفن في هذه المنطقة بما تطرحه من مخلفات نفطية (ناصر 2005). فضلاً لما أشار إليه إبراهيم (2004) من ظاهرة التلوث الناجم عن النضح الطبيعي قرب مناطق إنتاج النفط وبخاصة منطقة نهران عمر الواقعة عند ضفاف الجزء الشمالي من شط العرب، إضافة إلى وجود أكثر مرسى ومحطة تعبئة وقود للزوارق والسفن الصغيرة عند ضفاف الجزء الجنوبي من شط العرب.

وفقاً للتقديرات التي قام بها Golob and Brus (1984) فقد بلغ التلوث النفطي في منطقة الخليج العربي (47 مرة) بقدر ما سجل في بيئة بحرية لمنطقة مماثلة. وذلك مع كل ما تم التطرق إليه آنفاً دعا العديد من الباحثين إلى تحديد مديات الهيدروكربونات النفطية في مياه شط العرب والخليج العربي ومنهم (السعد، 1983 ؛ DouAbul and Al-Saad, 1985؛ Al-Samra *et al*., 1986 ؛ El-Samra and El-Deeb, 1988 ؛ Emara and El-Deeb, 1988 ؛ Al-Saad and Bedair, 1989؛ Bedair and Al-Saad, 1992 ؛ Al-Imarah *et al*., 1995 ؛ Al-Saad, 1995 ؛ التماري، 2000 ؛ Al-Saad, 2000 ؛ Al-Saadon, 2002 ؛ إبراهيم، 2004 ؛ Awad *et al*., 2004 ؛ ناصر، 2005).

تعد العناصر النزرة أو الثقيلة (لامتلاكها كثافة نوعية عالية أكبر من 5 غم/ سم^3) مجموعة عناصر كيميائية ذات تأثيرات سلبية يصل عددها ضمن الجدول الدوري إلى 25 عنصراً، وتعرف بالعناصر النزرة لقلة تراكيزها في الأوساط البيئية (معهد الكويت، 1989)، وهي تختلف عن ملوثات البيئة المائية لتواجدها الطبيعي في مكونات القشرة الأرضية (التربة والهواء والماء) فضلاً عن تواجدها في أجسام الكائنات الحية. العناصر النزرة مواداً سامة لمعظم الكائنات الحية عند تواجدها بتراكيز عالية في البيئة، إذ تسهم النشاطات غير الطبيعية Anthropogenic activity كالمخلفات الزراعية والصناعية والصرف الصحي في توفير مفرط لها في التربة والماء (Aydin-Bilgchan *et al*., 2004).

نظراً لإستقبال شط العرب لأنواع مختلفة من الملوثات التي ينعكس تأثيرها على نوعية المياه وبالتالي على تواجد الكائنات الحية ولكون مياه شط العرب أحد مصادر مياه الشرب في مدينة البصرة، فقد قام العديد من الباحثين بدراسة تلوث مياه شط العرب بالعناصر النزرة وتأثيرها على مكونات النظام البيئي ونذكر منهم (Abaychi and DouAbul, 1985 ؛ Abaychi *et al*., 1988 ؛ DouAbul and Al-Asadi, 1990 ؛ Al-Saad, 1995 ؛ Al-Khafaji, 1996 ؛ Al-Khafaji, 2000 ؛ Al-Imarah and Al-Khafaji, 1998؛ Al-Khafaji *et al*., 1997؛ Saad *et al*. 1996 ؛ الأمارة، 2001 ؛ Al-Saadon, 2002 ؛ إبراهيم، 2004 ؛ Awad *et al*., 2004).

إن التغيرات التي طرأت على بيئة شط العرب تركت آثارا خطيرة على الحياة إذ لم تكن هذه التغيرات ملحوظة في الأزمان القديمة، بل أصبح تلوث البيئة واضحاً في الخمسين سنة الأخيرة بسبب الانفجار السكاني ورمي المخلفات الصناعية والزراعية والاستخدام المفرط لمصادر الطاقة وبخاصة المنتجات البترولية وهو ما يؤدي إلى حدوث خلل في توازن مكونات الغلاف الجوي وتلوث مصادر الحياة (الهواء والماء والتربة)، الأمر الذي أوجد ضرورة تناول هذا الجانب الحيوي من التلوث. فقد شملت الدراسة الحالية: تقدير فصلي لمستويات الهيدروكربونات النفطية في الجزء الذائب والعالق من مياه شط العرب بإستخدام تقنية التفلور.فضلاً عن قياس تراكيز عنصري النيكل والفناديوم في مياه شط العرب، وتقدير نسبة V/Ni المهمة في تحديد مصدر التلوث النفطي في البيئة.

المواد وطرائق العمل

جمع العينات:

جمعت عينات فصلية من مياه ستة محطات هي (المحطة الأولى: القرنة والمحطة الثانية: السندباد والمحطة الثالثة: العشار والمحطة الرابعة: أبو فلوس والمحطة الخامسة: السيبة والمحطة السادسة: الفاو) الممتدة على طول شط العرب (شكل 1) للفترة من نيسان 2004 ولغاية كانون الثاني 2005. أخذت العينات من وسط النهر على عمق متر واحد وحفظت في قناني زجاجية معتمة لمنع الأكسدة الضوئية. رشح حجم معين من عينة الماء بعد رجها جيداً باستخدام أوراق ترشيح من نوع Cleaning Glass Fiber Filter papers (GF/F) ذو فتحات مسامية 0.45 مايكرون، أما العينات الخاصة بتقدير العناصر النزرة فقد حفظت في قناني مصنوعة من مادة البولي أثيلين عالي النقاوة ومعتمة والتي تم تنظيفها جيداً بالماء والصابون ومحلول حامض النتريك بتركيز 10 % ثم غسلت جيداً بالماء العادي والماء المقطر خالي من الأيونات.

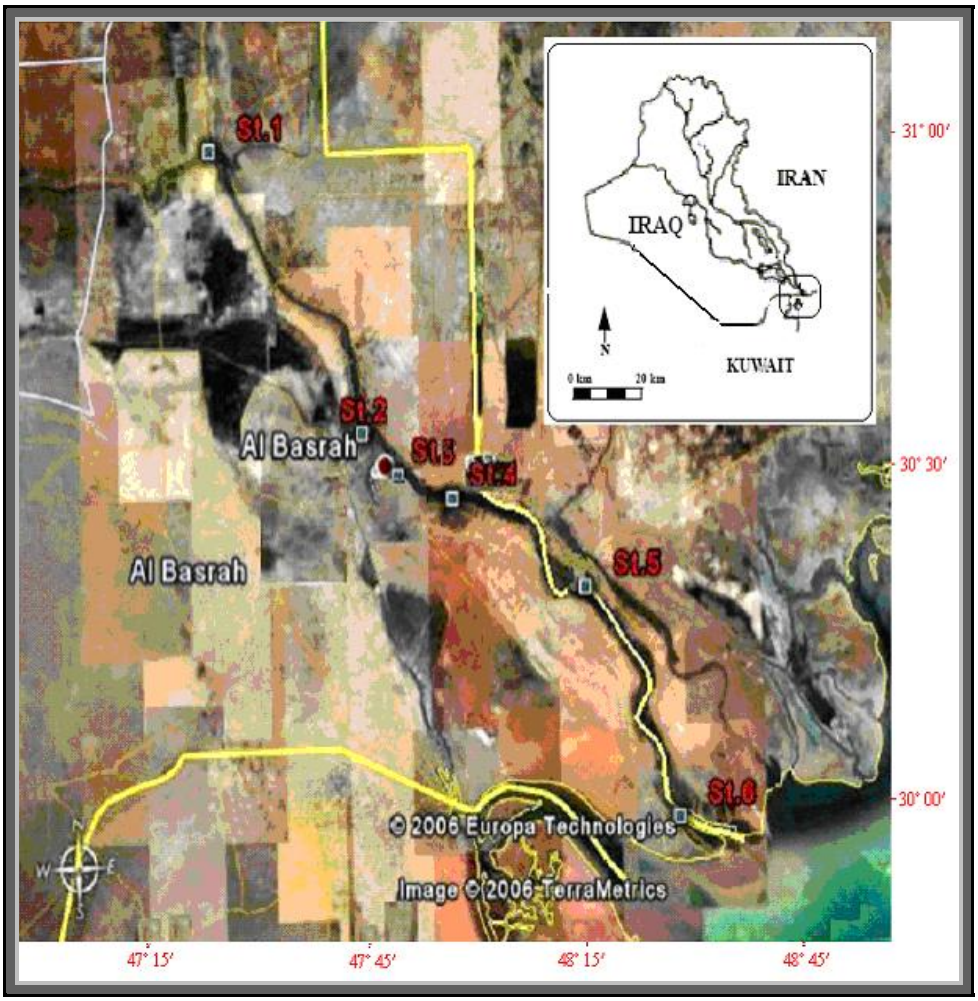
استخلاص الهيدروكربونات النفطية الكلية:

استخلصت الهيدروكربونات النفطية الدقائقية اعتمادا على الطريقة المذكورة من قبل (Goutx and Saliot,1980). أجريت عملية الصوبنة للمستخلص لمدة ساعتين عند 40 ºم بإضافة 20 مليلتر من المحلول المائي لهيدروكسيد البوتاسيوم في الكحول المثيلي (20% w/v aqueous MeOHKOH) تركيز 4 عياري. أضيف 50 مليلتر من مذيب الهكسان إلى قمع الفصل الحاوي على المزيج، ورج جيدا ثم ترك ليستقر مكوناً طبقتين تحتوي الطبقة العليا على الهيدروكربونات المذابة في الهكسان. ولإستخلاص الهيدروكربونات النفطية الذائبة في الماء اعتمدت الطريقة المستخدمة من قبل (IOC/WMO, 1976). أضيف 10 مليلتر من رباعي كلوريد الكربون Carbon Tetrachloride (CCl_4) لكل لتر من الماء المرشح، ورجت العينة جيداً باستخدام جهاز الخلاط لمدة 30 دقيقة. أذيبت المركبات الهيدروكربونية النفطية بالهكسان n-Hexane بعد تخليصها من رابع كلوريد الكربون (لتداخله مع الهيدروكربونات النفطية في شدة الانبعاث عند الفلورة) باستخدام جهاز المبخر الدوّار.

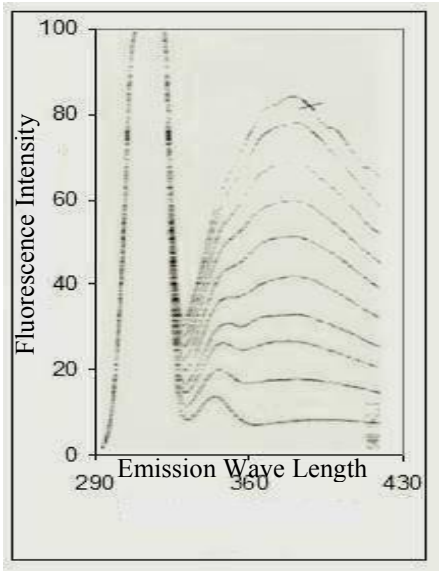
تقدير الهيدروكربونات النفطية الكلية:

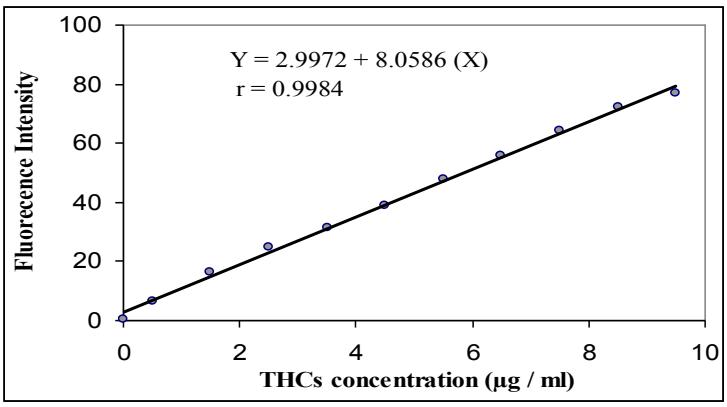
قيست شدة انبعاث التفلور Fluorescence Emission Intensity عند طول إنبعاث موجي مقداره 360 نانومتر وعند طول موجي مثار Excitation مقداره 310 نانومتر. رسم منحنى المعايرة للعينة القياسية (شكل 2) بإذابة وزن معين من نفط خام البصرة الاعتيادي Basrah Regular Crude Oil في حجم معلوم من مذيب الهكسان. ثم قورنت

قيم تفلور عينات المياه للمحطات المدروسة (شكل 3) مع قيم تفلور محاليل مختلفة لعينة قياسية لتقدير تراكيز الهيدروكربونات النفطية الكلية.

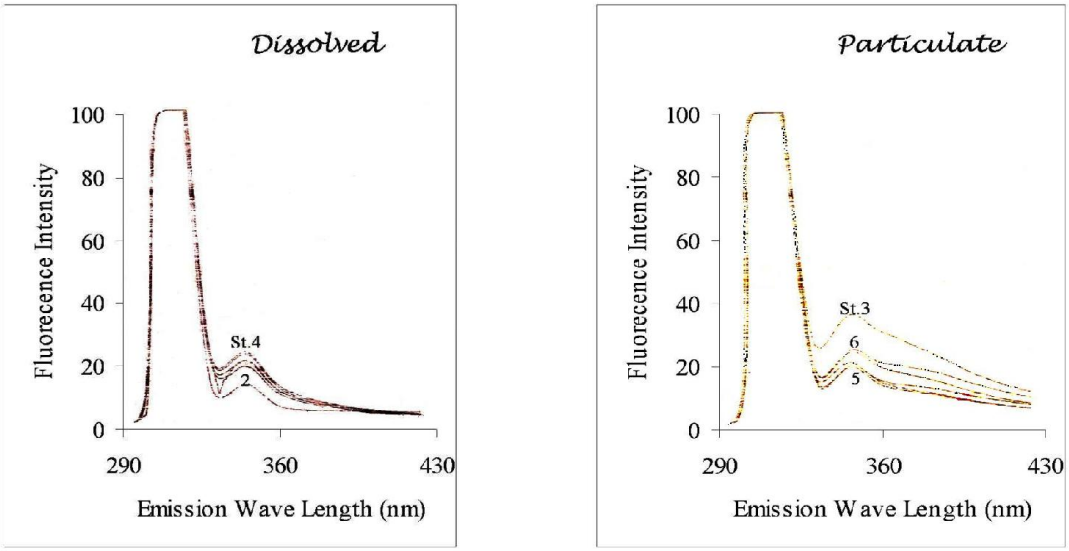


شكل (1): خارطة توضح نهر شط العرب ومحطات الدراسة المختارة.





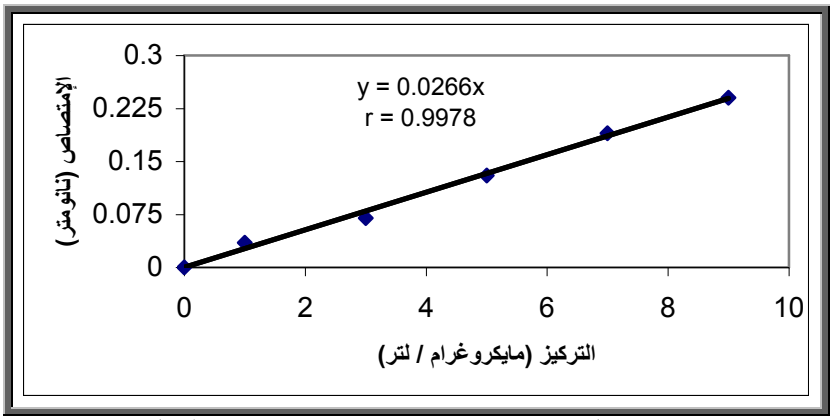
شكل (2). الأطياف القياسية لتفلور عينة من نفط خام البصرة الاعتيادي مع منحنى المعايرة.



شكل (3): بعض الأطياف التفلورية للهيدروكربونات النفطية الكلية في مياه شط العرب عند محطات الدراسة.

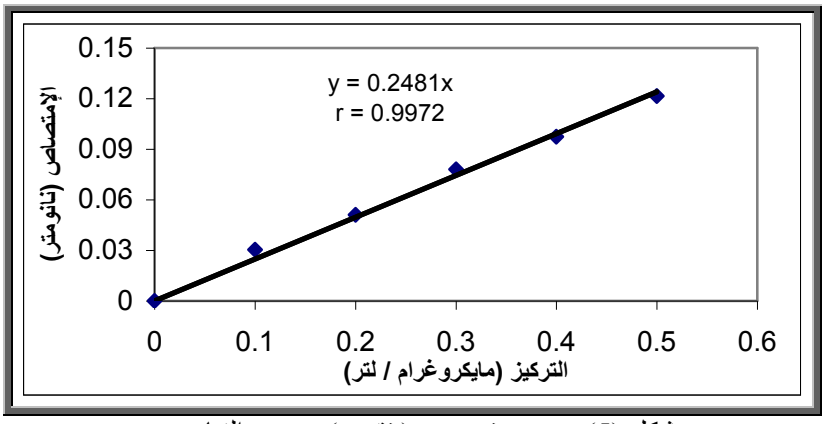
النيكل والفناديوم:

اعتمدت الطريقة الموصوفة من قبل (Riley and Taylor, 1968) في استخلاص النيكل والفناديوم المذاب في الماء. استخدم جهاز طيف الامتصاص الذري اللهبي نوع Pye Unicam Sp 9/air-acetylene Flame Atomic Absorption Spectroscopy المزود بمصباح كاثودي Hollow Cathode Lamp خاص بعنصر النيكل بتحديد قيم امتصاص النيكل في تراكيز المحاليل القياسية وعينات المياه. حضرت المحاليل القياسية المستخدمة في رسم منحنى التصحيح (التقويم) للعنصر (شكل 4) بأخذ حجوم معينة من المحلول الأصلي الذي يحضر بإذابة وزن معلوم من أملاح نترات عنصر النيكل في محلول حامض النتريك تركيز 3 عياري. تراوحت تراكيز المحاليل القياسية بين 1 و 9 مايكروغرام/لتر.



شكل (٤). منحنى تصحيح (تقويم) عنصر النيكل.

قيست قيم امتصاصية عنصر الفناديوم في عينات المياه بجهاز المطياف الضوئي عند طول موجي 400 نانومتر اعتمادا على الطريقة المستخدمة من قبل (Zygmunt, 1976). واعتمدت الطريقة الموضحة من قبل (APHA, 1975) في تقدير عنصر الفناديوم باستخدام منحنى التصحيح (التقويم) للعنصر شكل (5)، إذ يرسم المنحنى باستخدام تراكيز معلومة من المحلول القياسي الذي يحضر بإذابة 229.6 مليغرام من مادة Ammonium metavanadate (NH_4VO_3) في 800 مليلتر من الماء الخالي من الأيونات و15 مليلتر من محلول حامض النتريك (1:1) ويكمل الحجم إلى1 لتر بالماء الخالي من الأيونات. ومن المحلول الأصلي تحضر المحاليل القياسية التي تتراوح تراكيزها بين 0.1 و 0.5 مايكروغرام/لتر.



شكل (5): منحنى تصحيح (تقويم) عنصر الفناديوم.

التصميم والتحليل الإحصائي

أعتمد تصميم التجارب العاملية (Factorial Experimental Design) في تحليل نتائج الدراسة الحالية إحصائيا باستخدام البرنامج المتخصص بالنظام الإحصائي (SPSS) (Special Program for Statistical System)، وأختبر أقل فرق معنوي معدل (R.L.S.D.) عند مستوى احتمال (1 %). كما تم إيجاد معامل الارتباط Correlation Coefficient (r) بين بعض الصفات المدروسة وفق الطريقة الموصوفة من قبل (Steel and Torrie, 1960).

النتائج والمناقشة

يتضح من الجداول (1 و 2) ارتفاع مستوى المركبات الهيدروكربونية النفطية في محطة العشار وبمستوى أقل في محطة الفاو خلال الخريف، إذ أشار الحلو (2001) إلى تأثير القنوات الفرعية على نهر شط العرب، كونها تقع ضمن مناطق مأهولة بالسكان من جهة وإقامة العديد من الصناعات عليها وخاصة النفطية، إذ تقام عليه منصتان لتحميل النفط الخام والمنتجات النفطية الأولى في رصيف المفتية والثانية في رصيف أبو فلوس ومصفى عبادان الواقع بالقرب من محطة السيبة، فضلاً عن تراكم المخلفات النفطية الناتجة عن المئات من زوارق الصيد ولنجات تحميل النفط المتجمعة عند مرسى الزوارق في الفاو. تزداد تراكيز الهيدروكربونات بازدياد ذوبانها في الماء مع ارتفاع درجات الحرارة خلال الصيف وبداية الخريف، فضلاً عن اتخاذ التلوث النفطي لصور مختلفة منها الكرات القيرية والهيدروكربونات الذائبة، جاء ذلك مطابقاً لما توصل إليه Emara (1990) إذ لاحظ إرتفاعاً معنوياً لتراكيز الهيدروكربونات النفطية خلال أشهر الخريف والتي بلغت 65.2 مايكغم/لتر بينما كانت منخفضة نهاية الشتاء وبداية الربيع والتي سجلت 15.0 مايكغم/لتر. فضلاً عن دور العوالق النباتية وبعض الأحياء الدقيقة في إنتاج المركبات الهيدروكربونية. أبدت تراكيز الهيدروكربونات النفطية انخفاضا كبيراً لتصل أدناها في محطتي القرنة والسندباد خلال الربيع نتيجة لزيادة تبخر المركبات الهيدروكربونية ذات الأوزان الجزيئية الواطئة فضلا عن دور التكسير الحيوي والأكسدة الضوئية للمركبات الهيدروكربونية ذات الأوزان الجزيئية الكبيرة مما يقلل من مستوى هذه المركبات إذ أكد Knap and Williams (1982) اختفاء جزء من المخلفات النفطية بعد مرور سبعة أيام من تعرضها إلى أكثر من 15 °م بسبب عمليات التكسير الحيوي والتبخر. والتي أشار إليها DouAbul and Al-Saad (1985) عند دراستهما لها في شط العرب فقد سجلا تبايناً فصلياً تراوح من 1.7 مايكغم/لتر خلال الصيف إلى 30.9 مايكغم/لتر خلال الشتاء. أن إمتزاز المركبات الهيدروكربونية المتبقية على الدقائق العالقة يزيد من سرعة تراكمها إلى القاع مسببة انخفاض في تراكيزها في عمود الماء (Jensen, 1981 ؛ DouAbul and Al-Saad, 1985).

قورنت نتائج هذه الدراسة حول تراكيز الهيدروكربونات النفطية الكلية في مياه شط العرب مع نتائج العديد من الدراسات التي أجريت في شط العرب ومصبه وشمال غرب الخليج العربي (جدول 3)، ولوحظ وجود تطابق باستثناء بعض الدراسات التي سجلت تراكيز أقل في مستويات الهيدروكربونات النفطية نتيجة لعدم إجراء هذه الدراسات في مناطق لا تعد ملوثة أو إجرائها في مواسم تزداد فيها عمليات تكسير المركبات الهيدروكربونية. تختلف المركبات الهيدروكربونية عن بقية المركبات العضوية كالبروتينات والسكريات وأسترات الدهون بمقاومتها العالية للتحلل الحيوي Biodegradation فضلاً عن كونها تختلف عنها في قلة ذوبانها، مما أستوجب ارتباط بعض المركبات الهيدروكربونية بالدقائق العالقة في الماء (Matsumoto, 1983).

جدول (1): المعدلات الفصلية وإنحرافها المعياري وملخص التحليل الإحصائي لمحتوى الهيدروكربونات النفطية المذابة (مايكغم/لتر) في نهر شط العرب.

المحطة	الفصول								متوسط الفصول
	الربيع	SD	الصيف	SD	الخريف	SD	الشتاء	SD	
القرنة	2.247	0.959	2.283	0.639	31.543	1.703	6.383	1.286	10.614^{d}
السندباد	2.509	0.690	3.465	0.643	22.718	3.581	4.399	0.651	8.273^{e}
العشار	5.531	0.511	8.284	1.335	50.232	2.610	17.552	2.762	20.400^{b}
أبو فلوس	20.323	1.205	6.937	1.881	34.488	1.498	7.373	0.977	17.280^{c}
السيبة	21.239	2.340	8.451	1.311	34.923	2.412	7.090	1.233	17.926^{c}
الفاو	38.140	2.507	11.620	1.290	41.970	2.665	7.432	1.205	24.791^{a}
متوسط المحطات	14.998^{b}		6.840^{c}		35.979^{a}		8.372^{c}		

المتوسطات التي تحمل حروفاً مختلفة تختلف معنوياً عند مستوى إحتمال (1 %).

جدول (2): المعدلات الفصلية وإنحرافها المعياري وملخص التحليل الإحصائي لمحتوى الهيدروكربونات النفطية الدقائقية (مايكغم/غم وزناً جافاً) في نهر شط العرب.

المحطة	الفصول								متوسط الفصول
	الربيع	SD	الصيف	SD	الخريف	SD	الشتاء	SD	
القرنة	4.455	0.670	2.871	0.452	7.149	0.918	3.450	0.620	4.481^{e}
السندباد	5.909	0.484	5.080	0.764	7.774	0.767	7.456	0.938	6.555^{d}
العشار	7.044	0.651	13.985	0.930	37.077	2.342	11.788	0.824	17.474^{a}
أبو فلوس	7.276	1.000	7.107	0.759	20.739	1.098	10.200	0.981	11.331^{b}
السيبة	3.762	0.707	3.962	1.018	8.423	0.822	4.045	0.674	5.048^{e}
الفاو	6.356	1.310	8.296	0.738	17.480	1.286	6.003	0.862	9.534^{c}
متوسط المحطات	5.800^{c}		6.884^{b}		16.440^{a}		7.157^{b}		

المتوسطات التي تحمل حروفاً مختلفة تختلف معنوياً عند مستوى إحتمال (1 %).

جدول (3): مقارنة بين التراكيز الكلية للهيدروكربونات النفطية المذابة والدقائقية في مياه شط العرب مع مثيلاتها في دراسات سابقة لشط العرب و شمال غرب الخليج العربي.

موقع جمع العينات	Dissolved ($\mu g.l^{-1}$)	particulate ($\mu g.g^{-1}$)	المصدر
شط العرب	86.7 - 12.0	--	DouAbul (1984)
مصب شط العرب	56.0 - 16.0	--	
شمال غرب الخليج العربي	68.0 - 2.7	--	
شط العرب	14.2 - 5.2	--	DouAbul & Al-Saad (1985)
شمال غرب الخليج العربي	65.2	--	El-Samra & El-Deeb (1988)
شط العرب	23.5 - 6.5	7.5 - 1.6	Al-Saad and Bedair (1989)
شمال غرب الخليج العربي	4.0 - 1.0	--	Al-Imarah *et al.* (1995)
خور عبد الله	9.0 - 1.0	--	
شط العرب	38.29 -3.97	--	Al-Saad (1995)
شمال غرب الخليج العربي	9.80 - 2.60	--	
شط العرب	14.0 - 4.0	--	Al-Saad *et al.* (1995)
مصب شط العرب	7.0 - 6.0	--	
شمال غرب الخليج العربي	3.7 - 2.6	--	
شط العرب	38.29 - 3.97	30.60 -3.07	Al-Saad (1998)
شمال غرب الخليج العربي	9.80 - 2.60	9.80 - 1.22	
شط العرب	47.0 - 2.5	30.9 -1.62	التماري وجماعتها (2003)
مصب شط العرب	80.0 - 31.0	33.4 - 25.8	
شط العرب	50.232 - 2.247	37.077 - 2.871	الدراسة الحالية

يعزى سبب تلوث العناصر النزرة إلى المخلفات المنزلية والصناعية والزراعية وعوادم المحركات المنتقلة عبر الغلاف الجوي فضلاً عن وجود الحقول النفطية القريبة من المسطحات المائية (Al-Imarah *et al*., 1997). يعد الجزء المذاب والدقائقي من العناصر أساس مصير العناصر النزرة في البيئة المائية لذلك يلاحظ إرتفاع قيمها في عمود الماء وبخاصة في جزءه الدقائقي (Al-Saad *et al*., 1996). كما تتأثر تراكيز العناصر النزرة ببعض العوامل كالتغيرات الموسمية للمواد العالقة ووفرة العوالق وعمليات الترسيب وحركة الدقائق العالقة مما يؤدي إلى تحرر هذه العناصر منها (Heba *et al*., 2004). فقد شهد فصل الخريف إختلافاً عن الفصول الأخرى بإرتفاع تراكيز الجزء المذاب من النيكل والفناديوم (جدول 4 و 5) إذ سجل أعلاها في محطة الفاو وبمستوى أقل في محطتي العشار وأبو فلوس، في حين بلغت تراكيز الجزء المذاب من النيكل والفناديوم أدناهما في محطة السندباد خلال فصل الصيف والربيع على التوالي. قورنت النتائج المستحصلة في هذه الدراسة بالقيم القياسية والمسموح بها حسب نظام صيانة الأنهار من التلوث رقم 25 لعام 1967 والذي يشدد على قيمة النيكل المسموح بها في مياه المنطقة تقدر بـ 0.1 مليغرام/لتر، مما يدل على إنخفاض النتائج عن الحد المسموح به المبين في النظام وتتطابقها مع مثيلاتها في مياه شط العرب والخليج العربي (جدول 6).

جدول (4): المعدلات الفصلية وإنحرافها المعياري وملخص التحليل الإحصائي في تراكيز النيكل المذاب في الماء (مايكروغرام/لتر) لنهر شط العرب.

المحطة	الفصـول								متوسط الفصول
	الربيع	SD	الصيف	SD	الخريف	SD	الشتاء	SD	
القرنة	1.767	0.161	1.304	0.150	5.554	0.061	3.676	0.078	3.075^{e}
السندباد	3.160	0.182	0.975	0.049	3.009	0.141	2.443	0.064	2.397^{f}
العشار	3.786	0.037	2.215	0.191	10.091	0.199	6.925	0.118	5.754^{c}
أبو فلوس	6.005	0.147	4.775	0.107	9.216	0.158	6.210	0.013	6.552^{b}
السيبة	4.220	0.013	5.754	0.163	7.555	0.130	4.384	0.044	5.478^{d}
الفاو	5.245	0.107	6.380	0.282	10.801	0.324	5.097	0.172	6.881^{a}
متوسط المحطات	4.031^{c}		3.567^{d}		7.704^{a}		4.789^{b}		

المتوسطات التي تحمل حروفاً مختلفة تختلف معنوياً عند مستوى إحتمال (1 %).

جدول (5): المعدلات الفصلية وإنحرافها المعياري وملخص التحليل الإحصائي في تراكيز الفناديوم المذاب في الماء (مايكروغرام/لتر) لنهر شط العرب.

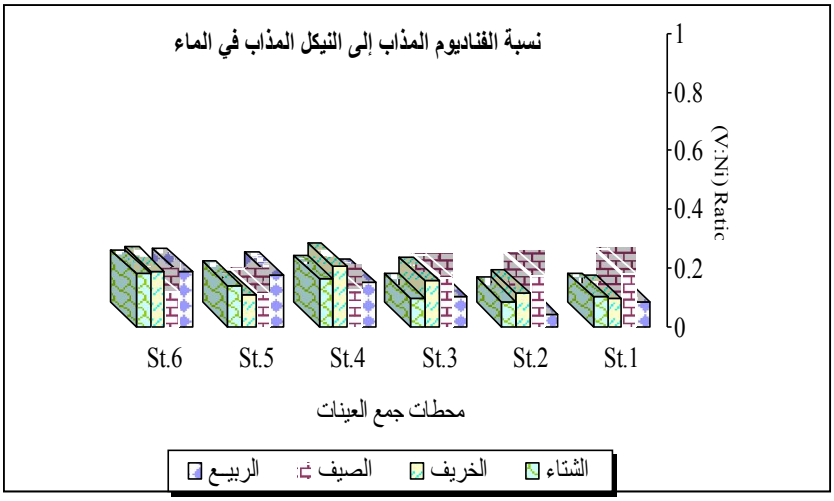
المحطة	الفصـول								متوسط الفصول
	الربيع	SD	الصيف	SD	الخريف	SD	الشتاء	SD	
القرنة	0.148	0.012	0.239	0.005	0.526	0.011	0.293	0.003	0.302^{e}
السندباد	0.131	0.008	0.171	0.006	0.339	0.010	0.204	0.005	0.211^{f}
العشار	0.385	0.009	0.367	0.020	1.555	0.050	0.664	0.018	0.743^{c}
أبو فلوس	0.891	0.020	0.606	0.016	1.874	0.023	0.993	0.014	1.091^{b}
السيبة	0.726	0.008	0.658	0.011	0.808	0.025	0.610	0.004	0.699^{d}
الفاو	0.981	0.026	0.746	0.021	2.036	0.069	0.910	0.006	1.168^{a}
متوسط المحطات	0.544^{c}		0.465^{d}		1.190^{a}		0.612^{b}		

المتوسطات التي تحمل حروفاً مختلفة تختلف معنوياً عند مستوى إحتمال (1 %).

جدول (6): مقارنة بين تراكيز النيكل والفناديوم المذابة في مياه شط العرب مع مثيلاتها في مياه شط العرب ومناطق أخرى من الخليج العربي.

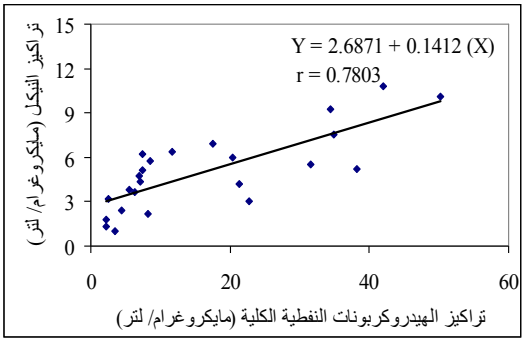
مواقع جمع العينات	التراكيز (µg/l)		المصدر
	النيكل	الفناديوم	
شط العرب	7.0-1.2	0.2 - 0.1	Abaychi & DouAbul (1985)
مصب شط العرب	2.45	-	Al-Saad *et al*. (1996)
مصب شط العرب	3.2	-	Al-Khafaji *et al*. (1997)
شط العرب	2.2 - 1.5	-	Al-Imarah & Al-Khafaji (1998)
شط العرب	1.73 - 0.80	-	الأمارة (2001)
شط العرب	20.22 - 2.78	14.24 - 0.74	Awad *et al*. (2004)
السواحل اليمنية-الحديدة	206.5-3.48	-	Heba *et al*. (2004)
شط العرب	1.96 - 0.58	0.19 - 0.06	إبراهيم (2004)
شط العرب	10.801 - 0.975	2.036 - 0.131	الدراسة الحالية

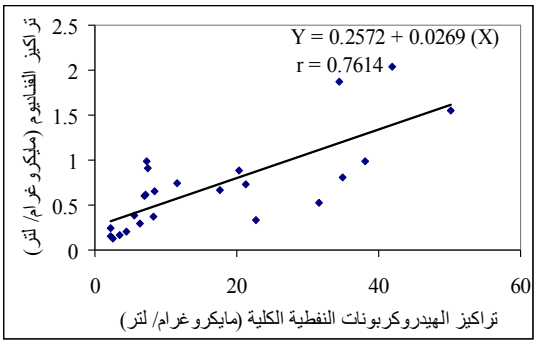
إن تواجد عنصري النيكل والفناديوم يعد أحد أهم مؤشرات تواجد البترول في البيئة، إذ يستخدم الفناديوم كمؤشر على تواجد النفط في المنطقة وأن إرتفاع مستوى النيكل يقلل من نسبة V/Ni (deMora *et al*., 2004). إذ أختلفت قيم النيكل والفناديوم بإختلاف مصدر النفط الخام فبلغت (12 و 38) مايكروغرام/غرام على التوالي في نفط خام البصرة (Al-Shahristani and Al-Attyia, 1978) وبلغت (8 و30) مايكروغرام/غرام على التوالي في نفط خام الكويت (Al-Arfaj and Alam, 1993)، بينما بلغت (36.8 و160.6) مايكروغرام/غرام على التوالي في نفط خام نوروز (Sadiq and Zaidi, 1984)، كما بلغت نسبة (V/Ni) في هذه النفوط 3.16 و 3.75 و 4.36 على التوالي. يلاحظ من الشكل (6) تبايناً كبيراً في نسب (V/Ni)، إذ شهدت محطة الفاو إرتفاعاً في قيمها في المياه. مما يستدل على ثباتية نسب ترسيب الفناديوم إلى النيكل في الماء. تماثلت معظم نتائج هذه الدراسة مع عدد من الباحثين منها Awad *et al*. (2004) الذي حصل في دراستهم لتراكيز النيكل والفناديوم في شط العرب على قيماً متباينة في نسبة (V/Ni)، ففي المياه تراوحت بين 1.09 و 3.75 (Abaychi and Douabul, 1985 ؛ Abaychi and Douabul, 1986 ؛ Al-Edanee *et al*., 1991 ؛ Massoud *et al*., 1998 ؛ إبراهيم، 2004).



شكل (6): نسبة الفناديوم إلى النيكل في مياه محطات الدراسة المختارة في نهر شط العرب خلال فصول السنة المختلفة.

تواجد العناصر النزرة وبالأخص عنصر النيكل ضمن المخلفات الصناعية لمعمل العجينة والورق كما ويؤكد Al-Imarah and Al-Khafaji (1998) إرتفاع نسبها عند الجهة المقابلة من محطة الطاقة الكهروحرارية في الهارثة. فضلاً عن ذلك لاحظ Abaychi *et al.* (1988) إرتفاع عنصر النيكل في منطقة أبي الخصيب نتيجة تلوث مياه شط العرب بالمخلفات النفطية بإعتبارها المصدر الأساس لهذا العنصر وذلك لوجود مينائي أبو فلوس والمحمرة ومصافي عبادن. وهو ما يؤكده وجود علاقة إرتباط معنوية بين تراكيز الهيدروكربونات النفطية الكلية وتراكيز كل من النيكل المذاب (r = 0.780) والفناديوم المذاب (r =0.761) كما تتوضح في الشكل (7)، إذ أيدها عدد من الباحثين نخص بالذكر كل من (Abaychi and DouAbul, 1985 ؛ Al-Saad, 1995 ؛ إبراهيم، 2004). أما إنخفاض بعض العناصر فقد أشار Al-Khafaji *et al.* (1997) إلى الدور الهام الذي تلعبه المواد العالقة في مراكمة هذه العناصر وبخاصة في فصل ازدهار العوالق النباتية بمستويات تفوق ما يحتويه عمود الماء.





شكل (7): العلاقة الخطية بين مستويات الهيدروكربونات النفطية المذابة والجزء المذاب من النيكل والفناديوم.

المصادر

إبراهيم، صالح عبد الكريم حسن، 2004. تقدير وتوزيع الهيدروكربونات النفطية الكلية والكربون العضوي الكلي وعنصري النيكل والفناديوم في مياه ورواسب الجزء الجنوبي من شط العرب - العراق. أطروحة دكتوراه، كلية العلوم- جامعة البصرة، 133 ص.

الأمارة، فارس جاسم محمد، 2001. التلوث البيئي في شمال غرب الخليج العربي بعد عام 1991. مجلة وادي الرافدين، 16(2): 379 - 393.

التماري، آمنة عبد الكريم، 2000. التلوث النفطي في مياه شط العرب: دراسة التغيرات الشهرية للمركبات الأروماتية متعددة الأنوية (PAHs). مجلة وادي الرافدين، 15(2): 535 - 548.

التماري، آمنة عبد الكريم، حنتوش، عباس عادل وناصر، علي مهدي، 2003. الهيدروكربونات النفطية في مياه العراق الجنوبية. مجلة وادي الرافدين، 18(2): 141 - 149.

الحلو، عبد الزهرة عبد الرسول، 2001. بعض المواصفات الكيميائية لمياه شط العرب وصلاحيتها للاستخدامات المختلفة عند مدينة البصرة. مجلة وادي الرافدين، 16(1): 295 - 308.

السعد، حامد طالب، 1983. دراسة أولية حول تلوث نهر شط العرب بالهيدروكربونات النفطية. رسالة ماجستير، كلية العلوم - جامعة البصرة، 152 ص.

غرايبة، سامح وفرحان، يحيى، 1987. المدخل إلى العلوم البيئية. دار الشروق للنشر والتوزيع، عمان - المملكة الأردنية الهاشمية، 294 ص.

معهد الكويت للأبحاث العلمية، 1989. التلوث في البيئة البحرية الكويتية. مطابع القبس التجارية، الكويت، 65 ص.

ناصر، علي مهدي، 2005. مستويات الهيدروكربونات النفطية في مياه ورواسب المياه الإقليمية العراقية. مجلة أبحاث البصرة (العلميات)، 31(2): 36 - 42.

نظام صيانة الأنهار من التلوث المرقم 25 لسنة 1967، دائرة المواصفات والمقاييس العراقية، بغداد.

Abaychi, J.K., Darmoian, S.A., DouAbul, A.A.Z. 1988. The Shatt Al-Arab river: A nutrient salt and organic matter sources to the Arabian Gulf. Hydrbiologia, 166(3): 217-224.

Abaychi, J.K. and DouAbul, A.A.Z. 1985. Trace metal in the Shatt Al-Arab River, Iraq. Water Res., 19(4): 457 - 462.

Abaychi, J.K. and DouAbul, A.A.Z. 1986. Trace elements geochemical association in the Arabian Gulf. Mar. Pollut. Bull., 17(8): 353 - 356.

Al-Arfaj, A.A. and Alam, I.A. 1993. Chemical characterization of sediments from the Gulf area after the 1991 oil spill. Mar. Pollut. Bull., 27: 97 - 101.

Al-Edanee, T.E., Al-Kareem, A.A. and Kadum, S.B.A. 1991. An assessment of trace metals pollution in the Khor Al-Zubair environment. Marina Mesopotamica, 6(2): 143 - 154.

Al-Imarah, F.J.M. and Al-Khafaji, B.Y.D. 1998. Effect of industrial effluent upon the levels of trace metals in water and sediments of Shatt Al-Arab river. Basrah J. Sci., Ser. B, 16(2): 27 - 32.

Al-Imarah, F.J.M., Al-Timari, A.A. and Al-Asadi, M.K. 1995. Spectrofluorometric determination of total hydrocarbons in sub-surface waters and sediments from Khor Abdullah, Iraq. Marina Mesopotamica, 10(1): 61 - 72.

Al-Imarah, F.J.M., Al-Timari, A.A. and Al-Edanee, T.E.J. 1997. Determination and comparison of trace metals in shrimps and sediments from Iraq and Kuwait. Marina Mesopotamica, 12(1): 25 – 38.

Al-Khafaji, B.Y. 1996. Trace metals in water, sediments and fishes from Shatt Al-Arab estuary, North West Arabian Gulf. Ph. D. Thesis, College of Education, University of Basrah, 131 p.

Al-Khafaji, B.Y. 2000. Preliminary survey of selected heavy metals in Al-Jubayla creek connected with Shatt Al-Arab river. Marina Mesopotamica, 15(1): 69 - 80.

Al-Khafaji, B.Y., Al-Imarah, F.J.M. and Mohamed, A.R.M. 1997. Trace metals in water, sediments and Green back mullet (Liza subviridis, Valencielles, 1836) of the Shatt Al-Arab estuary, NW Arabian Gulf. Marina Mesopotamica, 12(1): 7 - 23.

Al-Saad, H.T. 1995. Distribution and sources of hydrocarbons in Shatt Al-Arab estuary and North-West Arabian Gulf. Ph.D. Thesis, College of Science, University of Basrah, 186 p.

Al-Saad, H.T. 1998. Petroleum hydrocarbon concentration and n-alkanes in water from Shatt Al-Arab River. Marine Science Centre Report.

Al-Saad, H.T. 2000. Oil spill in Arabian oil refinery - case study - (Notes). Marina Mesopotamica, 15(2): 453 - 458.

Al-Saad, H.T., Abaychi, J.K. and Shamshoom, S.M. 1995. Hydrocarbons in the waters and sediments of Shatt Al-Arab estuary and North-West Arabian Gulf. Marina Mesopotamica, 10(2): 393-410.

Al-Saad, H.T., Al-Kafaji, B.Y.D. and Sultan, A.W.A.R. 1996. Distribution of trace metals in water, sediments and biota samples from the Shatt Al-Arab estuary. Marina Mesopotamica, 11(1): 63 - 77.

Al-Saad, H.T. and Bedair, H.M. 1989. Hydrocarbons and chlorophyll A correlation in the waters of the Shatt Al-Arab river, Iraq. Marina Mesopotamica, 4(1): 117 - 126.

Al-Saadon, W.J.F. 2002. Determination and distribution of total petroleum hydrocarbons and trace metals in waters and sediments from Shatt Al-Basrah and Khor Al-Zubair, Southern Iraq. Ph.D. Thesis, Education College, University of Basrah, Basrah-Iraq, 180 p.

Al-Shahristani, H. and Al-Attyia, M.G. 1978. Trace elements in Iraq oils in: Trace Elements in Petroleum. Valkovic, V., ed. The Petroleum Publishing Company, Oklahoma.

APHA 1975. Standard methods for the examination of water and wastewater. 14th ed. American Public Health Association. Washington, 1193 p.

Awad, N.A.N., Faisal, W.J. and Abdul Nabi, A.S. 2004. Determination of total petroleum hydrocarbons and heavy metals in waters and sediments from Shatt Al-Arab river. Mar. Meso., 19(1): 19 - 35.

Aydin-Bilgchan, G., Sumer, M.R., Demiral, M.A., Yorulmaz, A. and Seker, G. 2004. Determination of heavy metals of Yamatak Valley soils - Nazilli. Adnan Menderes University, Proceedings Book 292.

Bedair, H.M. and Al-Saad, H.T. 1992. Dissolved and particulate-adsorbed hydrocarbons in the waters of Shatt Al-Arab river, Iraq. Water, Air and Soil Pollution, 61(3-4): 397 - 408.

deMora, S.J., Fowler, S.W., Wyse, E. and Azemard, S. 2004. Distribution of heavy metals in marine bivalve, fish and coastal sediments in the Gulf and Gulf of Oman. Mar. Pollut. Bull., 49: 410 - 424.

DouAbul, A.A.Z. 1984. Petroleum residues in the waters of the Shatt Al-Arab river and the North-West region of the Arabian Gulf. Environment International, 10 (3): 265 - 267.

DouAbul, A.A.Z. and Al-Asadi, M.K. 1990. Oil spills in rivers - weathering of stranded crude. Marina Mesopotamica, 5(2): 293 - 303.

DouAbul, A.A.Z. and Al-Saad, H.T. 1985. Seasonal variations of oil residues in water of Shatt Al-Arab river, Iraq. Water, Air and Soil Pollution, 24(3): 237 - 246.

El-Samra, M.I. and El-Deeb, K.Z. 1988. Horizontal and vertical distribution of oil pollution in the Arabian Gulf and Gulf of Oman. Mar. Pollut. Bull., 19(1) 14 - 18.

El-Samra, M.I., Emara, H.I. and Shunbo, F. 1986. Dissolved petroleum hydrocarbons in the Northwestern Arabian Gulf. Mar. Pollut. Bull., 17(2): 65 - 68.

Emara, H.I. 1990. Oil pollution in the Southern Arabian Gulf and Gulf of Oman. Mar. Pollut. Bull., 21(8): 399 - 401.

Emara, H.I. and El-Deeb, K.Z. 1988. Distribution of dissolved petroleum hydrocarbon in the Southern Arabian Gulf. Arab Gulf J. Scient. Res., Math. Phys. Sci., A 6(2): 191 - 203.

Golob, R.S. and Brus, E. 1984. Statistical analysis of oil pollution in the Kuwait action plan region. In Comparting Oil Pollution in the Kuwait Action Plan Region. UNEP Regional Seas Reports and Studies, No. 44, PP: 7 - 32.

Goutx, M. and Saliot, A. 1980. Relationship between dissolved and particulate fatty acids and Hydrocarbons, Chlorophyll A and zooplankton biomass in Villefranche bay, Mediterranean Sea. Marine Chemistry, 8: 299 - 318.

Heba, H.M.A., Al-Edreesi, M.A., Al-Saad, H.T. and Abdelmoneim, M.A. 2004. Background levels of heavy metals in water and sediment of Al-Hodeidah Red Sea Coast of Yemen. J. KAU: Mar. Sci., 15: 53 - 71.

IOC / WMO (Intergovernmental Oceanographic Commission /Word Meterological Office) 1976. Guide to the operational procedures for IGOSS pilot project on marine pollution (petroleum) monitoring. Manual and Guide .No.7. Unesco, Paris.

Jensen, K. 1981. Levels of hydrocarbons in mussels, (*Mytilus edulis*) and surface sediments from Danish coastal area. Bull. Environ. Contam. Toxicol., 26: 202 - 206.

Knap, A.H. and Williams, J.L. 1982. Experimental studies to determine the fate of Petroleum hydrocarbons from refinery on an estuarine system. Environ. Sci. Technol., 16(1): 1 - 4.

Massoud, M.S., Al-Abdali, F. and Al-Ghadban, A.N. 1998. The status of oil pollution in the Arabian Gulf by the end of 1993. Environ. Inter., 24(1-2): 11 - 22.

Matsumoto, G., 1983. Comparative study on organic constituents in polluted and unpolluted inland aquatic environments. V- Organic carbons and hydrocarbons in sediments. Water Res., 17(7): 823 – 830.

Riley, J.P. and Taylor, D. 1968. Chelating resins for the concentration of trace elements from sea water and their analytical use in conjunction with atomic absorption spectrophotometer. Anal. Chem. Acta., 40: 479 - 485.

Sadiq, M. and Zaidi, T.H. 1984. Vanadium and nickel content of Nowruz spill tar flaskes on the Saudi Arabian Coastline and their problem environmental impact. Bull. Environ. Contam. Toxicol., 32: 635 - 639.

Steel, R.G.D. and Torrie, J.H. 1960. principles and procedures of statistics. McGraw - Hill Book Co., Inc New York, 481 p.

Zygmunt, M. 1976. Spectrophotometeric determination of elements. John Wiley and Sons, Inc., New York.

Abstract

The present study concerned with the seasonal variations in the distribution of total petroleum hydrocarbons (TPH) in water and the relationship with nickel and vanadium at six stations along Shatt Al-Arab River which are (Al-Qurnah, Al-Sindibad, Al-Ashar, Abu-Floos, Al-Sibah and Al-Fao). Samples were collected seasonally during the period from April 2004 (Spring season) to January 2005 (Winter season). The concentrations of dissolved petroleum hydrocarbons in water ranged from 2.247 µg/l (Spring) in Al-Qurnah station to 50.232 µg/l (Autumn) in Al-Ashar station. Also, the concentrations of particulate petroleum hydrocarbons in water ranged from 2.871 µg/g dry wt. (Summer) in Al-Qurnah station to 37.077 µg/g dry wt. (Autumn) in Al-Ashar station. Besides to that, significant correlation values were found between the (TPH) concentrations and content of nickel (r = 0.780) and vanadium (r = 0.761) in water.