

وزارة التعليم العالي والبحث العلمي
جامعة قاصدي مرباح ورقلة
كلية الرياضيات وعلوم المادة
قسم الكيمياء



مذكرة مقدمة ضمن استكمال متطلبات نيل شهادة ماستر أكاديمي

في الكيمياء

التخصص: كيمياء البيئة

من إعداد: خديجة بن ساسي

عبير جدة

بعنوان

دراسة تحليلية حول تلوث التربة

باليهيدروكربونات العطرية متعددة الحلقات

نوقشت وأجيزت علنا يوم: 2021/06/18 أمام لجنة المناقشة:

| | | |
|--------|-------------------|--------------------|
| رئيسا | أستاذ محاضر "أ" | محمد الاخضر بالفار |
| مناقشا | أستاذ تعليم عالي | ياسين موساوي |
| مقررة | أستاذة محاضرة "ب" | خولة شاوش |

السنة الجامعية : 2020 / 2021

إهداء

الحمد لله الذي انار لي طريق و كان لي خير عون , الى اغلى ما املك الى من كان سبب في وجودي على هذه الارض , الى من وضعت الجنة تحت اقدامها , الى التي انحني لها بكا اجلال و تقدير , الى التي ارجو اني قد نلت رضاها امي الغالية "نعيمة " اطال الله في عمرها .

الى من ادين له بحياتي, الى من لفني بين ذراعيه , الى من ساندني و كان شمعة تضيء طريقي , الى من اكن له مشاعر التقدير و الاحترام و العرفان ابي الغالي و قررة العين "محمد بو بكر "

الى شريك العمر , الى نور الحياة , زوجي الغالي " جيلالي "

الى كل افراد عائلتي و اخص بالذكر اخي الغالي "محمد "

و اخواتي "فاطمة " و "كلثوم " و "حليمة "

الى من شاركني عملي هذا و تعبي و كل العقبات الى صديقتي " جدة عبير "

الى من قضيت معهم مشواري الجامعي الى كل من يذكرهم قلبي

الى كل من علمني حرفا و لقنني علما علما نافعا

الى كل من يعرفني من قريب او بعيد بجهد و عمله و دعاه

شكر و تقدير

في نهاية عملنا المتواضع نحمد الله العظيم و نشكره كثيرا ان وفقنا الى انجاز هذا العمل نتقدم بجزيل الشكر للاستاذة المشرفة " شاوش خولة " على التوجيهات المقدمة لنا خلال فترة انجاز البحث .

كما نتقدم باسمي معاني الشكر و العرفان الى الاساتذة الكرام بكلية علوم الرياضيات و علوم المادة "الاستاذ موساوي ياسين " على الجهود المبذولة و كذا التوصيات و النصائح المقدمة

" الاستاذ الذواوي علي " و " الاستاذ ستونور الدين "

لتكرمهم و اعطائنا منهجية البحث و الكتابة .

و نتقدم بالشكر الى كل من مد لنا يد العون من قريب او من بعيد و ساعدنا على انجاز هذا العمل ونشكر الاستاذ بالفار محمد الاخضر استاذ محاضر "أ" بجامعة قاصدي مرياح ورقلة على قبوله ترأس هذه اللجنة و نشكر الاستاذ موساوي ياسين استاذ تعليم عالي بجامعة قاصدي مرياح ورقلة على قبوله مناقشة و اثراء هذا العمل .

قائمة الاختصارات

| اللغة العربية | اللغة الاجنبية | الاختصار |
|--------------------------------------|---|-----------|
| هيدروكربونات عطرية متعددة الحلقات | polycyclic aromatic hydrocarbons | (PAHs) |
| عالية الوزن الجزيئي | High molecular weight | (HMWPAHs) |
| منخفضة الوزن الجزيئي | Low molecular weight | (LMWPAHs) |
| | Naphtalene | (Nap) |
| | Acenaphtylene | (Acpy) |
| | Acenaphtalene | (Acp) |
| | Fluorene | (Flu) |
| | Anthracene | (Ant) |
| | Phenanthrene | (Pha) |
| | Fluoranthene | (FluA) |
| | Pyrene | (Pyr) |
| | Chrysene | (Chr) |
| | Benz[b]fluoranthene | (BbF) |
| | Benz[k]fluoranthene | (BkF) |
| | Benz[a]pyrene | (BaP) |
| | Dibenz[a ,h]anthrathene | (DbA) |
| | Benzo[g,h,i]perylene | (BghiP) |
| السمية المكافئة | Toxicity equivalent quotients | (TEQ) |
| كروماتوغرافيا السائلة عالية الاداء | High performance liquid chromatography | (HPLC) |
| الكروماتوغرافيا الغازية | Gaz chromatography | (GC) |
| الاشعة فوق البنفسجية | Ultraviolet | (UV) |
| مطياف الكتلة | Mass spectrometry | (MS) |
| كروماتوغرافيا السائلة - مطياف الكتلة | Liquid chromatography – mass spectrometry | (LC-MS) |
| كروماتوغرافيا الغازية - مطياف الكتلة | Gaz chromatography – mass spectrometry | (GC-MS) |
| | Particulate matter | (PM) |

| | | |
|-------------------------------|---|--------|
| البيكتيريا المرجعة للسلفات | Sulfate-reducing bacteria | (SRB) |
| الاستخلاص بالميكرويف | Extraction assistee par micrioonde | (MAE) |
| الاستخلاص بالمذيبات | Extraction assistee par solvent | (SAE) |
| الوكالة الوطنية لبحاث السرطان | International agency for research on cancer | (IARC) |

قائمة الجداول

| الصفحة | عنوان الجدول | رقم الجدول |
|--------|---|------------|
| 6 | تجميع نسب الهيدروكربونات العطرية متعددة الحلقات و العلامات الجزيئية لتشخيص المصدر | 1 |
| 12 | خصائص و التركيبات الكيميائية للهيدروكربونات العطرية متعددة الحلقات 16 ذات الاولوية | 2 |
| 29 | دراسة تقييم تراكيز وسمية الهيدروكربونات العطرية متعددة الحلقات في عدة مناطق من العالم | 3 |

قائمة الأشكال

| الصفحة | عنوان الشكل | رقم الشكل |
|--------|--|-----------|
| 7 | العلاقة بين الضغط البخاري و الوزن الجزيئي للهيدروكربونات العطرية متعددة الحلقات | 1 |
| 9 | تشنت الهيدروكربونات العطرية متعددة الحلقات عبر الهواء و البيئات الارضية والمائية | 2 |
| 13 | التركيبية الكيميائية ل 16 مركب عطري ذات أولوية PAHs من الوكالة الأمريكية لحماية البيئة | 3 |
| 18 | جهاز استخلاص المذيبات | 4 |
| 20 | المكونات الاساسية لجهاز hplc | 5 |
| 24 | الأجزاء الرئيسية لجهاز الكروماتوغرافيا الغازية | 6 |
| 24 | جهاز GC-MS | 7 |
| 39 | آلية التحلل PAHs | 8 |
| 42 | الالية المقترحة لتدهور الانتراسين في نظام اكسدة clo ₂ | 9 |

قائمة المحتويات

| الصفحة | العنوان |
|---|--|
| IV | قائمة الاختصارات |
| V | قائمة الجداول |
| VI | قائمة الأشكال |
| VII | قائمة المحتويات |
| 2 | مقدمة عامة |
| الفصل الأول: عموميات حول الهيدروكربونات العطرية متعددة الحلقات | |
| 4 | 1.I. تعريف PAHs |
| 4 | 2.I. الخصائص الفيزيائية و الكيميائية |
| 4 | 3.I. مصادرها |
| 5 | 1.3.I. المصادر الهيدروجينية |
| 5 | 2.3.I. المصادر البترولية |
| 5 | 3.3.I. المصادر البيولوجية |
| 6 | 4.I. النقل و مصير الهيدروكربونات في البيئة |
| 6 | 1.4.I. الانبعاث الجوي و ترسب الهيدروكربونات العطرية متعددة الحلقات |
| 8 | 2.4.I. الهيدروكربونات العطرية متعددة الحلقات في التربة السطحية |
| 8 | 3.4.I. الهيدروكربونات العطرية متعددة الحلقات في الرواسب |
| 9 | 5.I. طرق التعرض وامتصاص الهيدروكربونات العطرية متعددة الحلقات |
| 9 | 6.I. تصنيف الهيدروكربونات العطرية متعددة الحلقات |
| 9 | 1.6.I. التصنيف حسب معيار التسرطن |
| 10 | 2.6.I. حسب عدد الحلقات |
| 10 | 2.6.I. التصنيف حسب السمية |
| 10 | 6.I. السمية |
| 14 | المراجع |
| الفصل الثاني: طرق التحليل والتقنيات المستعملة للكشف عن PAHs | |
| II. طرق التحليل والتقنيات المستعملة للكشف عن PAHs | |
| 17 | 1.II. تقنيات أخذ العينات PAHs على الجسيمات وتحليلها |
| 17 | 2.II. تقنيات استخراج (PAHs) |
| 17 | 1.2.II. سوكسلي |
| 18 | 2.2.II. موجات فوق الصوتية |
| 18 | 3.2.II. الاستخراج بالميكرويف |
| 18 | 4.2.II. حسب المذيبات أو ASE |

| | |
|----|---|
| 19 | 5.2.II. ترشيح وتنقية وتركيز المستخلص |
| 20 | 3.II. تقنيات تحليل الهيدروكربونات العطرية متعددة الحلقات |
| 20 | 1.3.II. تحليل كروماتوغرافية سائلة عالية الأداة |
| 21 | 2.3.II. كروماتوغرافيا الغازية GC |
| 24 | 3.3.II. كروماتوغرافيا الغازية_ مطياف الكتلة GC_MS |
| 25 | 4.3.II. كروماتوغرافيا الغاز /كاشف التابن باللهب GC/FID |
| | المراجع |
| | الفصل الثالث: تحليل دراسات سابقة(تقييم تراكيز وسمية الهيدروكربونات العطرية متعددة الحلقات في التربة) |
| | 1.III. مدخل |
| | 2.III. تحليل نتائج الجدول |
| 30 | 1.2.III. المناطق الصناعية الحضرية |
| 30 | 2.2.III. المناطق الحضرية |
| 31 | 3.2.III. المناطق الزراعية |
| 31 | 3.III. تصنيف المناطق المدروسة |
| | الفصل الرابع: تحليل الهيدروكربونات العطرية متعددة الحلقات |
| 36 | 1.IV. مدخل |
| | 2.IV. التحلل البيولوجي PAHs |
| 38 | 2.IV. التحلل البيولوجي للهيدروكربونات العطرية متعددة الحلقات |
| 38 | 2.2.IV. الهيدروكربونات العطرية ثنائية الحلقة |
| 38 | 3.2.IV. الهيدروكربونات العطرية ثلاثية الحلقة |
| 38 | 4.2.IV. الهيدروكربونات العطرية متعددة الحلقات عالية الوزن الجزيئي |
| 38 | 3. IV. العوامل المؤثرة في تحليل الهيدروكربونات العطرية |
| 39 | 1.3.IV. تراكم التريت |
| 39 | 2.3.IV. درجة الحرارة |
| 39 | 3.3. IV. تحولات الاس الهيدروجيني و التوازن المنتظم . |
| 41 | 4.3. IV. مستويات الملوحة |
| 41 | 1.4.IV. التحلل الكيميائي |
| 41 | 2.4.IV. العوامل الكيميائية المؤثرة في تحليل الهيدروكربونات العطرية متعددة الحلقات: |
| 41 | 1.2.4.IV. البنية و التكوين الجزيئي للمركبات |
| 41 | 2.2.4.IV. الشحنة السالبة |
| 41 | 3.2.4.IV. تأثير تركيز ClO ₂ على تحليل الهيدروكربونات العطرية متعددة الحلقات |
| 41 | 4.2.4. IV. الاس الهيدروجيني |
| 42 | 5.2.4. IV. درجات الحرارة |
| 43 | 6.2.4. IV. المعالجات الكيميائية |
| 46 | 1.5.IV. الامتصاص الحراري |

| | |
|---|-----------------------------|
| - | 2.5.IV. تغيرات درجة الحرارة |
| | المراجع |
| | الخاتمة |
| | الملخص |

المقدمة العامة

المقدمة العامة

تعمل التربة كمستقبل للموارد التي يتم اطلاقها في البيئة من الانشطة البشرية المختلفة , لتتراكم عليها الملوثات العضوية و الغير عضوية بسبب خصائصها الفيزيائية و الكيميائية لها مشاكل خطيرة على الصحة العامة والبيئة , هذه المواد تؤثر على توازن التربة و يمكن ان تدخل في السلسلة الغذائية , تاثيرها بعيد المدى يؤدي الى التراكم الاحيائي .

يتم ادخال الملوثات العضوية في التربة من خلال التصريفات الصناعية و بعض التقاليد الزراعية و الممارسات الغير سليمة للتخلص من النفايات , استمرار هذه المواد الكيميائية في التربة يشكل تهديدا لصحة الانسان , و تعتبر الهيدروكربونات العطرية متعددة الحلقات من اكثر الملوثات العضوية شيوعا خاصة في المناطق الصناعية الحضرية التي تساهم بشكل كبير في انبعاثها في الجو ثم الى التربة , والتي تزداد كلما زادت الكثافة السكانية وبالتالي زيادة الانشطة البشرية التي تعد من اهم مصادر الهيدروكربونات العطرية متعددة الحلقات (عوادم السيارات , احتراق الفحم , احتراق الخشب ...) وكان للتطور الصناعي الهائل جزءا كبيرا في تلوث التربة كما يمكن ان تكون طبيعية (انفجارات البراكين , تاكل الصخور الرسوبية التي تحتوي على الهيدروكربونات العطرية متعددة الحلقات , التوليف البيكتيري ...)

صنفت الهيدروكربونات العطرية متعددة الحلقات حسب سميتها الى مواد مسببة للسرطان "benzo a pyrene" او محتملة الاصابة بالسرطان للانسان او مطفرة , هذا ما اعلنت عنه الوكالة الدولية لبحوث السرطان عام 1987 هذا ما يقتضي المراقبة المستمرة لهذه المركبات السامة , و ذلك بتوفير مخطط لاختذ العينات للحصول على عينة ممثلة للمنطقة المراد تقييمها , وكذا توفير طرق استخلاص و تحليل ذات كفاءة عالية , اذا ما وجدت قيم تراكيز اعلى من القيمة المعيارية يمكن اقتراح طريقة لتحلل الهيدروكربونات , وايضا يمكن للسلطات المعنية السيطرة على هذه الملوثات من خلال تشخيص المصادر و اتخاذ الاجراءات اللازمة حيال ذلك لان التربة الملوثة اصبحت قضية ذات اهمية عالمية في مجال حماية البيئة .

الفصل الأول:

عموميات حول الهيدروكربونات

العطرية متعددة الحلقات

I. عموميات حول الهيدروكربونات العطرية متعددة الحلقات:

1.I. تعريف PAHs:

عبارة عن عائلة من المركبات العضوية المتواجدة في البيئة تحتوي على اثنين أو أكثر من حلقات البنزين مندمجة مع بعضها البعض عن طريق رابطة كربون-كربون مشتركة أكثرها بساطة تحتوي على حلقتين و هو النفثالين [2].

تشكل الهيدروكربونات العطرية متعددة الحلقات أثناء الانحلال الحراري أو الاحتراق الغير كامل للمواد العضوية مثل حرق المخلفات الزراعية , حرق الخشب و الفحم , حرق القمامة , موجودة في دخان السجائر و دخان البراكين , الغازات المنبعثة من محركات و وسائل النقل والمدفئات المنزلية [2] [3]

تتكون الهيدروكربونات العطرية متعددة الحلقات أيضا أثناء الطبخ و كرملة المواد الغذائية على درجات حرارة مرتفعة لفترات طويلة . [4 ; 5 ; 6]

2.I. الخصائص الفيزيائية و الكيميائية

تعتبر الهيدروكربونات العطرية متعددة الحلقات نصف متطايرة، ضعيفة الذوبان في الماء بالنسبة للهيدروكربونات الخفيفة وضعيفة جدا بالنسبة للهيدروكربونات الثقيلة، تقل كلما زاد الوزن الجزيئي.

تتميز الهيدروكربونات متعددة الحلقات بخواص كارهة للماء و تذوب في الدهون , كما أنها قابلة للذوبان في العديد من المذيبات العضوية , تتركز في الرسوبيات و التربة و في الماء .

وأيضا في النباتات , يزيد ثبات الهيدروكربونات الحلقية العطرية كلما زاد عدد الحلقات الجزيئية . [7]

يعتبر البنزين القاعدة الرئيسية التي تشكل الهيدروكربونات العطرية متعددة الحلقات حيث يتكون من نواة تتكون من ستة ذرات كربون مرتبطة مع بعضها البعض بروابط مزدوجة و ذرة هيدروجين , تحتوي من 2 الى 6 حلقات بنزين . [8]

تتميز بنقاط ذوبان و غليان عالية (وبالتالي فهي صلبة) ، وانخفاض ضغط البخار , المقاومة للأكسدة والحد من الزيادات. تظهر أيضا وظائف مختلفة مثل حساسية الضوء، ومقاومة الحرارة، والموصلية. تنبعث منها القدرة، ومقاومة التآكل، والعمل الفسيولوجي. كما تمتلك أطياف امتصاص الأشعة فوق البنفسجية المميزة للغاية.

كل هيكل حلقة لديها طيف الأشعة فوق البنفسجية فريدة من نوعها، وبالتالي كل ازمير لديه طيف امتصاص الأشعة فوق البنفسجية مختلفة. وهذا مفيد بشكل خاص في تحديد ها والكشف عنها , معظم هذه الملوثات العضوية تنبعث منها أطوال موجية مميزة من الضوء عندما تكون متحمسة (عندما تمتص الجزيئات الضوء). [9]

3.I. مصادرها:

الأنواع الثلاثة التالية:

البيروجينيك، والبتروجينيك، والبيولوجية هي مصادر الهيدروكربونات العطرية متعددة الحلقات الرئيسية للبيئة.

في عملية تسمى الانحلال الحراري [10]

1.3.I. المصادر البروجينية:

تتشكل الهيدروكربونات البروجينية كلما تعرضت المواد العضوية لدرجات حرارة عالية تحت انخفاض الأكسجين أو عدم وجود ظروف الأكسجين.

التقطير المدمر للفحم في فحم الكوك وقطران الفحم، أو التكسير الحراري لمخلفات النفط إلى هيدروكربونات أخف هي عمليات البيرولاتيكي التي تحدث عمدا.

وفي الوقت نفسه، تحدث أنظمة أخرى مؤيدة عن غير قصد أثناء الاحتراق غير المكتمل لوقود المحركات في السيارات والشاحنات، والاحتراق غير المكتمل للخشب في الحرائق والمواقد، والاحتراق غير الكامل لزيوت الوقود في أنظمة التدفئة. تتراوح درجات الحرارة التي تحدث فيها العمليات المسببة للاحتراق من حوالي (350° إلى أكثر من 1200°).

وتوجد الهيدروكربونات الناتجة عن الاحتراق غير تام بشكل عام بتركيزات أكبر في المناطق الحضرية وفي المواقع القريبة من المصادر الرئيسية بالإضافة إلى ذلك، يمكن أيضا أن تتشكل هذه المركبات في درجات حرارة أقل [10].

2.3.I. المصادر البترولية:

تجدر الإشارة إلى أن النفط الخام الذي تشكل على مدى ملايين السنين في درجات حرارة منخفضة تصل إلى 150° التي تشكلت أثناء نضوج النفط الخام والعمليات المماثلة بترولية. لهذا سميت مصادر بترولية، و سببها النقل على نطاق واسع، واستخدام النفط الخام ومنتجات النفط الخام. وتشمل بعض المصادر الرئيسية للمركبات النفطية البترولية الانسكابات النفطية في المحيطات والمياه العذبة، وتسربات خزانات التخزين الجوفية وفوق سطح الأرض، وتراكم أعداد هائلة من الإطلاقات الصغيرة للبنزين وزيت المحركات والمواد ذات الصلة المرتبطة بالنقل. ومن المعروف جيدا ان الهيدروكربونات العطرية متعددة الحلقات يمكن ان تتشكل نتيجة الاحتراق غير مكتمل للمواد [10]

3.3.I. المصادر البيولوجية:

ومن ناحية أخرى، ليس من المعروف جيدا أنه يمكن إنتاج الهيدروكربونات العطرية متعددة الحلقات طبيعيا على سبيل المثال، يمكن تركيبها من قبل بعض النباتات والبكتيريا أو تشكيلها أثناء تدهور المادة النباتية. يمكن أن يكون أسلوب تكوين الهيدروكربونات العطرية متعددة الحلقات إما طبيعيا أو من صنع الإنسان

وتشمل الأمثلة على المصادر الطبيعية لتشكيلها حرائق الغابات، والبراكين، والتوليف البكتيريا الطحالب، وتسرب النفط، وتآكل الصخور الرسوبية التي تحتوي على الهيدروكربونات، والتحلل النباتي [10]

جدول (01): تجميع نسب الهيدروكربونات العطرية متعددة الحلقات و العلامات الجزيئية لتشخيص المصدر :

| Compounds, compounds ratios | Values, ranges | Sources |
|-----------------------------|--------------------------------------|--|
| LMWPAHs/HMWPAHs | ≤ 1 ≥ 1 < 0.40 | Pyrogenic combustion Petrogenic source Petroleum/petrogenic source |
| Fluo(fluo+pyr) | [0.4 – 0.5] > 0.5 < 0.20 | Fossil fuel combustion Biomass and coal combustion Petroleum/petrogenic source |
| Bap(BaP+Chr) | [0.2 – 0.35] > 0.35 < 0.20 | Coal combustion Traffic emission Petrogenic source |
| Icdeno(IcdP+BghiP) | [0.20 – 0.50] > 0.50 | Fuel combustion Coal and biomass combustion |
| Reference | | [11] |

4.I. النقل و مصير الهيدروكربونات في البيئة

يوضح الشكل تشتت الهيدروكربونات العطرية متعددة الحلقات في الهواء و التحرك من خلال البيئات الارضية و المائية نتيجة عمليات مختلفة , ويوضح هذا الشكل بعض هذه العمليات بشكل عام و كيفية اضافة الهيدروكربونات العطرية متعددة الحلقات و تشتتها و تدهورها في البيئة و طرق تعرض الانسان لها من خلال الاستنشاق او الابتلاع او الاتصال المباشر عن طريق الجلد [10].

1.4.I. الانبعاث الجوي و ترسب الهيدروكربونات العطرية متعددة الحلقات

الغلاف الجوي هو اهم وسيلة لتعطيل الهيدروكربونات العطرية متعددة الحلقات فانه يتلقى الجزء الاكبر نتيجة الحمل البيئي للهيدروكربونات العطرية متعددة الحلقات ووجودها في كل مكان في البيئة .

الهيدروكربونات العطرية متعددة الحلقات هي المنبعثة في الغلاف الجوي بشكل اساسي من عدم اكتمال كسر المواد العضوية يمكن ان تكون مصادر الاحتراق اما طبيعية او بشرية .

تشمل المصادر الطبيعية البراكين و حرائق الغابات , بينما المصادر البشرية هي عوادم المركبات و الحرائق الزراعية و محطات الطاقة و فحم الكوك و المصادر الصناعية الاخرى .

تميل الهيدروكربونات العطرية متعددة الحلقات للتواجد بتركيز اكبر في المناطق الحضرية اكثر منها في المناطق الريفية لان معظم الهيدروكربونات العطرية متعددة الحلقات مصادرها تقع بالقرب من المراكز الحضرية .

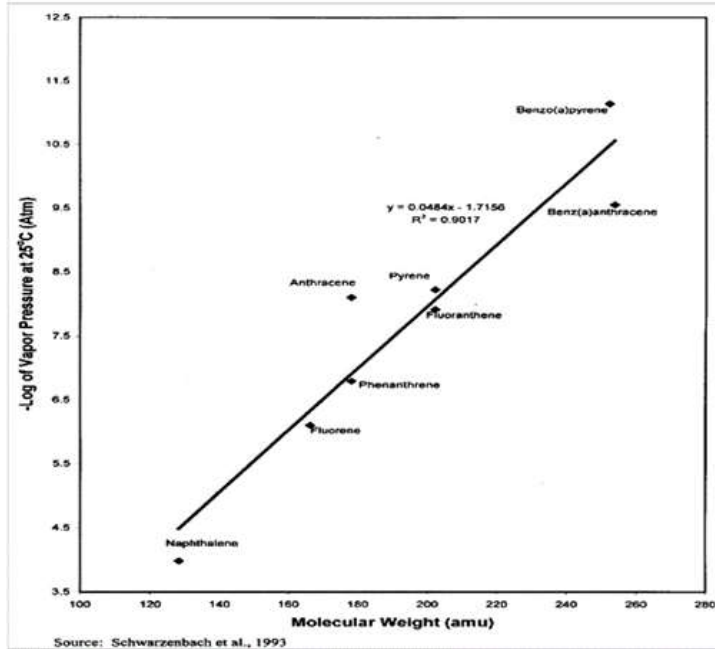
في الغلاف الجوي توجد الهيدروكربونات متعددة الحلقات في طورين منفصلين , طور بخاري و طور صلب تكون فيها

الهيدروكربونات متعددة الحلقات في كلتا الحالتين ممتصة على جسيمات المادة .

المواد العضوية الكارهة للماء ذات الضغط البخاري المنخفض مثل الهيدروكربونات العطرية متعددة الحلقات تكون ممتصة على الجسيمات الجوية بسهولة أكبر من المواد الكيميائية التي تحتوي على ضغط بخار أعلى ، مثل البنزين ، التباين في ضغوط البخار للمركبات الهيدروكربونية العطرية يعود إلى توزيعها بتراكيز مختلفة في البخار و مراحل الامتصاص الأخرى العلاقة بين ضغط البخار و الوزن الجزيئي للهيدروكربونات العطرية متعددة الحلقات ممثل في الشكل 1 .

يحتوي "benzo(a)pyrene" على أقل ضغط بخاري و "naphthalene" لديه أعلى ضغط بخاري بالإضافة إلى ذلك ، فإن الارتباط بين ضغط البخار و الوزن الجزيئي يتماشى مع المعامل 0.9017 .

الهيدروكربونات العطرية متعددة الحلقات مع ضغط البخار المنخفض (على سبيل المثال B(a)P) سوف يكون ممتص على الجزيئات ، بينما الهيدروكربونات العطرية متعددة الحلقات ذات ضغط بخار أعلى (على سبيل المثال Nap) يميل إلى الارتباط بالبخار نتيجة لذلك ، فإن التوزيع النسبي لهذه المركبات في الطورين ستكون مختلفة لعينة الهواء . [10]



الشكل (01): العلاقة بين الضغط البخاري و الوزن الجزيئي للهيدروكربونات العطرية متعددة الحلقات [10]

يوجد اختلاف بين تراكيز الهيدروكربونات العطرية متعددة الحلقات في الطورين البخاري و الصلب .

أولاً: إجمالي محتوى الهيدروكربونات العطرية متعددة الحلقات يكون التركيز في الطور البخاري أعلى بكثير من الطور الصلب

ثانياً: الوزن الجزيئي المنخفض ، تم الكشف عن ارتفاع ضغط البخار للهيدروكربونات العطرية متعددة الحلقات في الطور البخاري بينما في الوزن الجزيئي المرتفع يكون ضغط البخار أقل للهيدروكربونات العطرية متعددة الحلقات ، في المقابل فإن الطور البخاري له تراكيز أقل بكثير من الوزن الجزيئي المرتفع للهيدروكربونات العطرية متعددة الحلقات في الطور الصلب كما وجد ارتباط كبير بين كميات الغبار في الهواء و تراكيز الهيدروكربونات العطرية متعددة الحلقات في الطور الصلب ، ومنه تزداد تراكيز الهيدروكربونات العطرية في الصيف أو بشكل عام في المناطق الاستوائية ، في حين أن الهيدروكربونات العطرية متعددة الحلقات في الطور الصلب

تكون مهيمنة خلال فصل الشتاء , في الوقت نفسه الرطوبة لها تأثير على امتزاز الهيدروكربونات العطرية متعددة الحلقات ايضا في الطور الصلب . و علاوة على ذلك يعتمد امتصاص الهيدروكربونات العطرية متعددة الحلقات ايضا على انواع الجسيمات العالقة (مثل السخام الغبار و الرماد المتطاير , اكاسيد الفلزات) [10].

2.4.I. الهيدروكربونات العطرية متعددة الحلقات في التربة السطحية

ترسب الهيدروكربونات العطرية متعددة الحلقات في الغلاف الجوي باستمرار الى الارض بواسطة عمليات الترسب الجاف او الرطب . بعض هذه الهيدروكربونات العطرية متعددة الحلقات من مصادر قريبة , مثل عوادم السيارات , و الاخرى من مصادر بعيدة تم نقلها عبرالهواء لمسافات مختلفة يمكن اضافة الهيدروكربونات العطرية متعددة الحلقات الى التربة يتم تضمينها في مياه المسام حيث تكون متوفرة حيويًا يمكن ان يؤدي وجود بعض المواد العضوية في المياه المسامية الى زيادة ذوبانية الهيدروكربونات العطرية متعددة الحلقات و بالتالي سهولة نقلها عبر المسام و بالتالي زيادة الحركة و التوافر البيولوجي للهيدروكربونات العطرية متعددة الحلقات .

عندما ترسب الهيدروكربونات على سطح الارض , يمكن ان تنتقل غالبيتها في التربة عندما ترتبط بجزيئات التربة تؤثر جسيماتها على حركة الهيدروكربونات , اهم العوامل المؤثرة على حركية الهيدروكربونات في باطن الارض سيكون حجم الجسيمات الماصة و حجم الحلق المسامي للتربة . يمكن تعريف الحلق المسامي على انه اصغر فتحة تم العثور عليها بين حبات التربة الفردية .

اذ لم تتمكن الجسيمات التي تكون الهيدروكربونات العطرية متعددة الحلقات من التحرك عبر التربة فسيتم تقييد حركة الهيدروكربونات لانها تميل الى البقاء على الجسيمات , وان حركية الهيدروكربونات العطرية متعددة الحلقات في التربة يعتمد على خصائص الهيدروكربونات والتربة لذلك فان امتصاص الهيدروكربونات العطرية متعددة الحلقات هو احد العمليات التي تزود التربة بحركة الهيدروكربونات

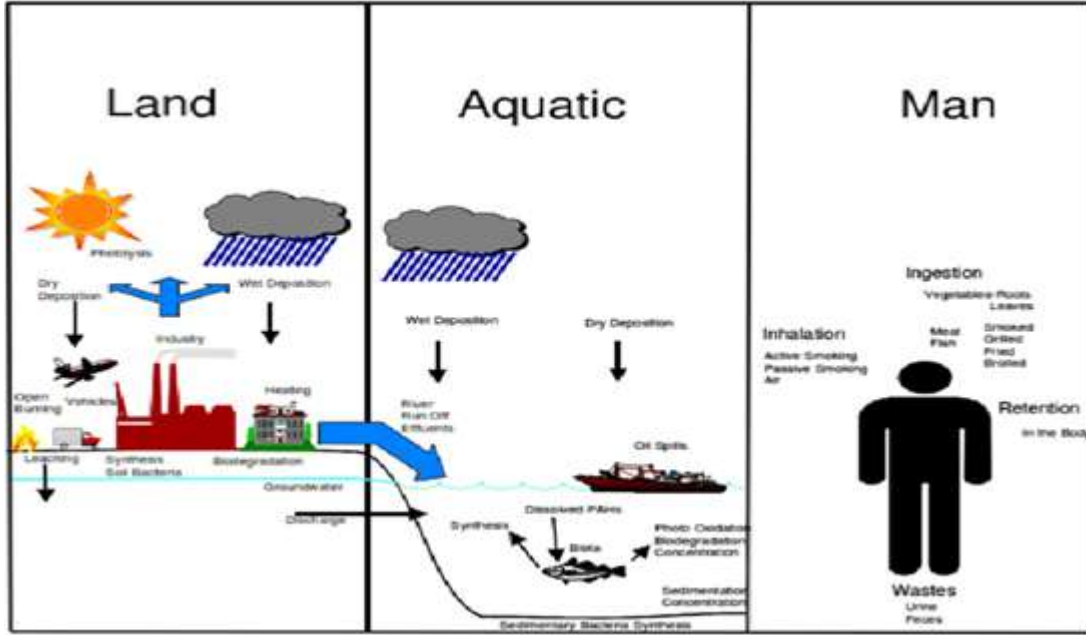
يمكن للنباتات امتصاص الهيدروكربونات العطرية متعددة الحلقات من التربة من خلال جذورها و نقلها الى اجزاء نباتية اخرى , تخضع معدلات الامتصاص بشكل عام للتركيز و قابلية الذوبان في الماء

و حالتها الفيزيائية و الكيميائية و كذلك نوع التربة , الاثار السامة النباتية التي يسببها الهيدروكربونات نادرة . [10]

3.4.I. الهيدروكربونات العطرية متعددة الحلقات في الرواسب

ترسب الهيدروكربونات العطرية متعددة الحلقات في البيئة الرسوبية عن طريق العمليات التي تتحكم في ترسيب التربة السطحية . في الريف يمكن ان تستقر جزيئات الهيدروكربونات العطرية على جزيئات البحيرات و الجداول و المحيطات عن طريق الترسب الجاف او الرطب . هنالك تشتت بواسطة التيارات و في نهاية المطاف تندمج مع الرواسب , ومن ناحية اخرى فان الرواسب بالقرب من المراكز الحضرية تتاثر بتدهور الغلاف الجوي لمركبات الهيدروكربونات العطرية . كما انها تتلقى مدخلات من الهيدروكربونات العطرية من العواصف و مخلفات الصرف الصحي و كذلك ممرات الطرق , بمجرد ان يتم دمج الهيدروكربونات العطرية متعددة الحلقات في الرواسب فانها تصبح غير متحركة لان هياكلها غير القطبية تمنعها من الذوبان في الماء ومع ذلك

, فان الهيدروكربونات ليست غير قابلة للذوبان في الماء تماما لسيما ذات الوزن الجزيئي المنخفض و بالتالي فان كميات صغيرة من الهيدروكربونات تذوب و تصبح مدرجة في مياه المسام حيث تكون متوفرة حيويًا [8].



Source: Suess, 1976

الشكل (02): تشتت الهيدروكربونات العطرية متعددة الحلقات عبر الهواء و البيئات الارضية و المائية [10]

5.I طرق التعرض وامتصاص الهيدروكربونات العطرية متعددة الحلقات:

تعتبر الهيدروكربونات شديدة الذوبان في الدهون , تمتص باعضاء مختلفة، بواسطة الجلد والامعاء والرئتين يعتبر الجهاز التنفسي طريق شائع لامتصاص الهيدروكربونات , ويتم الامتصاص عن طريق الرئة بدلا من حجم تراكيبها الجزيئية , حيث تتركز الجزيئات الكبيرة بواسطة الاهداب والمخاط , اما الجزيئات الصغيرة جدا فتترسب في البرانشيم الرئوي اين يتم حدوث الايض. كما يعتبر الجهاز الهضمي وسيلة هامة لدخول الهيدروكربونات العطرية متعددة الحلقات الى الجسم عن طريق المواد الغذائية الملوثة كالمواد الغذائية المدخنة مثل اللحوم والاسماك , كما يتم امتصاص الهيدروكربونات على مستوى الامعاء ويكون سهلا بواسطة الاغذية الغنية بالدهون , اظهرت الدراسات على الفئران ان 30% حتى 50% من الجرعات الضعيفة تمتص بسرعة على مستوى الامعاء وجزء كبير يحدث له الايض على مستوى الكبد. يعتبر الجلد احد اكثر الاجزاء تعرضا للمواد الكيميائية اظهرت الدراسات المخبرية عند الانسان انه بعد 24 ساعة من التعرض "benzo a pyrene" ب 10 يكون الامتصاص حوالي تعتبر الاوساط المهيمنة كمصانع الخشب والفحم مصدرا لتعرض العمال للهيدروكربونات حيث يمكن للجلد ان يمتص 50% من الهيدروكربونات المنتشرة

6.I تصنيف الهيدروكربونات العطرية متعددة الحلقات

1.6.I التصنيف حسب معيار التسرطن

تم تصنيف الهيدروكربونات الهيدروكربونات العطرية متعددة الحلقات من طرف بحث السرطان (CIRC) وايضا من قبل الاتحاد الاوروبي (UE) اللذان يركزان على عامل التسرطن، اذ يؤخذ هذا التصنيف بعين الاعتبار في الاوساط المهنية , يعتمد هذا التصنيف على النتائج المتحصل عليها من الدراسات العلمية سواء كانت على الحيوان او المخبرية [12].

تضم هذه العائلة الكيميائية مئات المركبات الأروماتية بحيث صنف 16 مركب عطري من قبل وكالة حماية البيئة للولايات المتحدة الأمريكية (USEPA) كمركبات تسبب اثار مرضية على صحة الانسان و خاصة B(a)P يعتبر هذا الاخير كعامل مسبب للطفرة على مستوى ADN الأكثر احتمالا لاصل السرطان [14][13]

صنفت كذلك كمواد مسرطنة من قبل المركز الدولي لاجتاث السرطان ومن قبل الامم المتحدة وهي تتواجد في البيئة على شكل خليط مكون من عدة مواد حسب مصدر الانبعاث [15]

2.6.I. حسب عدد الحلقات

تصنف حسب عدد الحلقات الى هيدروكربونات عطرية متعددة الحلقات خفيفة و تضم من 2 الى 3 حلقات بنزين و هيدروكربونات عطرية ثقيلة اكثر من 3 حلقات بنزين [16].

2.6.I. التصنيف حسب السمية

تعتبر PAHs حسب تصنيف الوكالة الأمريكية لحماية البيئة [17] من الملوثات ذات الأولوية التي تتميز بخصائصها السامة و المختلفة عن بعضها البعض , و هي عبارة عن جزيئات بيولوجية نشطة بمجرد امتصاصها من طرف العضوية , نتيجة تفاعلات انزيمية تؤدي الى تشكل مواد ايبوكسيد او مشتقاتها , قد تكون نواتج الايض ذات الاثر السمي على جزيئات البيولوجية الاساسية مثل البروتينات و الاحماض النووية و ADN و ARN والفسفوليبيدات , هذا الاثر السمي اكبر من تاثير الجزيئات الاصلية و بالتالي تؤدي الى تحفيز الاختلالات الوظيفية الخلوية [18].

6. I. السمية

الجسيمات المحمولة جوا PM و الهيدروكربونات العطرية متعددة الحلقات PAHs نوعان من الملوثات التي يتم تنظيمها على المستوى الاوروبي وفقا لحدث التوجيهات . يتم تحديد الجسيمات حسب حجمها ككتلة من الجسيمات باقطار هوائية اقل من 2.5 و 10 مم , على التوالي .على الرغم من انه معترف به ان هناك اثار صحية مرتبطة بالتعرض الحشن , الجسيمات التي يطلق عليها ايضا الجسيمات الحشنة المتنامية , ينعكس قلق بشكل خاص على الجسيمات الاصغر . الجسيمات الدقيقة و مؤخرا جسيمات .متناهية الصغر بقطر اقل من 0.1 مم . هذه الجسيمات الصغيرة ذات اهمية خاصة لان عند استنشاقها تكون قادرة على اختراق الحويصلات العميقة حيث يمكن ان تودع و يتم امتصاصها . في الواقع , جزيئات متناهية الصغر يعتقد ان لديها العديد من الاثار الصحية العدوانية من الجسيمات الاكبر . ليس فقط حجم الجسيمات يؤثر بشكل ملحوظ على الاثار الصحية الضارة ل 2.5 و كذلك تكوين المادة الكيميائية. ادى التوزيع الواسع للهيدروكربونات العطرية متعددة الحلقات الى ادراج 16 هيدروكربون في قائمة الملوثات ذات الاولوية من قبل وكالة حماية البيئة للولايات المتحدة .

تمارس الهيدروكربونات العطرية متعددة الحلقات النشاط الجيني و المسرطن من لتحويل الاحيائي الى المواد الوسيطة المتفاعلة كيميائيا و التي ترتبط و ترتبط تساهميا بالجزيئات الكبيرة الخلوية التي تدمر المادة الوراثية و تثير الاورام الخبيثة و التغيرات في الخلايا المطفرة

يتم اطلاق الهيدروكربونات العطرية متعددة الحلقات في الغلاف الجوي بحالة غازية او مرتبطة بالجسيمات اعتمادا على الخصائص الفيزيائية و الكيميائية حتى يتمكنوا من ذلك التغلب على الانتقال بعيد المدى .

انخفاض ضغط البخار و قابلية الذوبان في الماء و الوزن الجزيئي المرتفع للهيدروكربونات العطرية متعددة الحلقات يجعلها موجودة تقريبا في الطور الجسيمي , و التي تتسبب في حدوث السرطان أكثر من تلك الموجودة في الحالة الغازية .

البنزوا بيرين معروف انه مسبب للسرطان و لهذا السبب يستخدم كمؤشر للتعرض للهيدروكربونات العطرية الضارة و من أكثرها خطورة "بنزوا بيرين" و "دي بنزوا انتراسين" و الغالبية مرتبطة بشكل ملموس . [19]

يتم تقييم الفاعلية السامة لكل عينة تربة من حيث مقادير السمية المكافئة وفقا للمعادلة التالية :

$$TEQ = \sum TEF_{pah_i} \cdot [PAHs]_i$$

TEF: عامل معادلة السمية

[20] [PAHs] : هو تركيز الهيدروكربونات العطرية متعددة الحلقات

جدول (02) خصائص و التركيبات الكيميائية للهيدروكربونات العطرية متعددة الحلقات 16 ذات الاولوية :

| التصنيف | ضغط البخار (KPA.25°C) | نقطة الغليان (°C) | نقطة الذوبان (°C) | الوزن الجزئي | الصيغة الجزيئية | المركبات |
|---------|------------------------------|----------------------|-------------------------|-----------------|---------------------------------|--|
| 3 | 1.1×10^{-2} | 218 | 80.3 | 128.2 | C ₁₀ H ₈ | Naphtalene(Nap) |
| 3 | 3.9×10^{-3} | 265-280 | 91.8 | 152.2 | C ₁₂ H ₈ | Acenaphthylene(AcPy) |
| 3 | 2.1×10^{-3} | 279 | 93.4 | 154.2 | C ₁₂ H ₁₀ | Acenaphthalene(Acp) |
| 3 | 8.7×10^{-5} | 293-295 | 114.8 | 166.2 | C ₁₃ H ₁₀ | Fluorene(Flu) |
| 3 | 3.6×10^{-6} | 340 | 215.8 | 178.2 | C ₁₄ H ₁₀ | Anthracene(Ant) |
| 3 | 2.3×10^{-5} | 339-340 | 99.2 | 178.2 | C ₁₄ H ₁₀ | Phenanthrene(Pha) |
| 3 | 6.5×10^{-7} | 375-393 | 110.2 | 202.3 | C ₁₆ H ₁₀ | Fluoranthene(FluA) |
| 3 | 3.1×10^{-6} | 360-404 | 150.6 | 202.3 | C ₁₆ H ₁₀ | Pyrene(Pyr) |
| 2A | 1.5×10^{-8} | 435 | 160.5 | 228.3 | C ₁₈ H ₁₂ | Benz[a]anthracene(BaA) |
| 3 | 5.7×10^{-10} | 441-448 | 255.5 | 228.3 | C ₁₈ H ₁₂ | Chrysene(Chr) |
| 2B | 6.7×10^{-8} | 481 | 168 | 252.3 | C ₂₀ H ₁₂ | Benz[b]fluoranthene(BbF) |
| 2B | 2.1×10^{-8} | 480-481 | 217 | 252.3 | C ₂₀ H ₁₂ | Benz[k]fluoranthene (BkF) |
| 1 | 7.3×10^{-10} | 193-496 | 181.1 | 252.3 | C ₂₀ H ₁₂ | Benz[a]pyrene(BaP) |
| 2B | 1.3×10^{-11} | 524 | 269.5 | 278.4 | C ₂₂ H ₁₂ | Dibenz[a,h]anthrathene(DbA) |
| 2B | 1.3×10^{-11} | 536 | 162 | 276.3 | C ₂₂ H ₁₂ | Indeno[1,2,3- c,d]pyrene(InP) |
| 3 | 1.3×10^{-11} | 525 | 272.5 | 276.3 | C ₂₂ H ₁₂ | Benzo[g,h,i]perylene(BghiP) |
| 21 | | | | | | Reference |

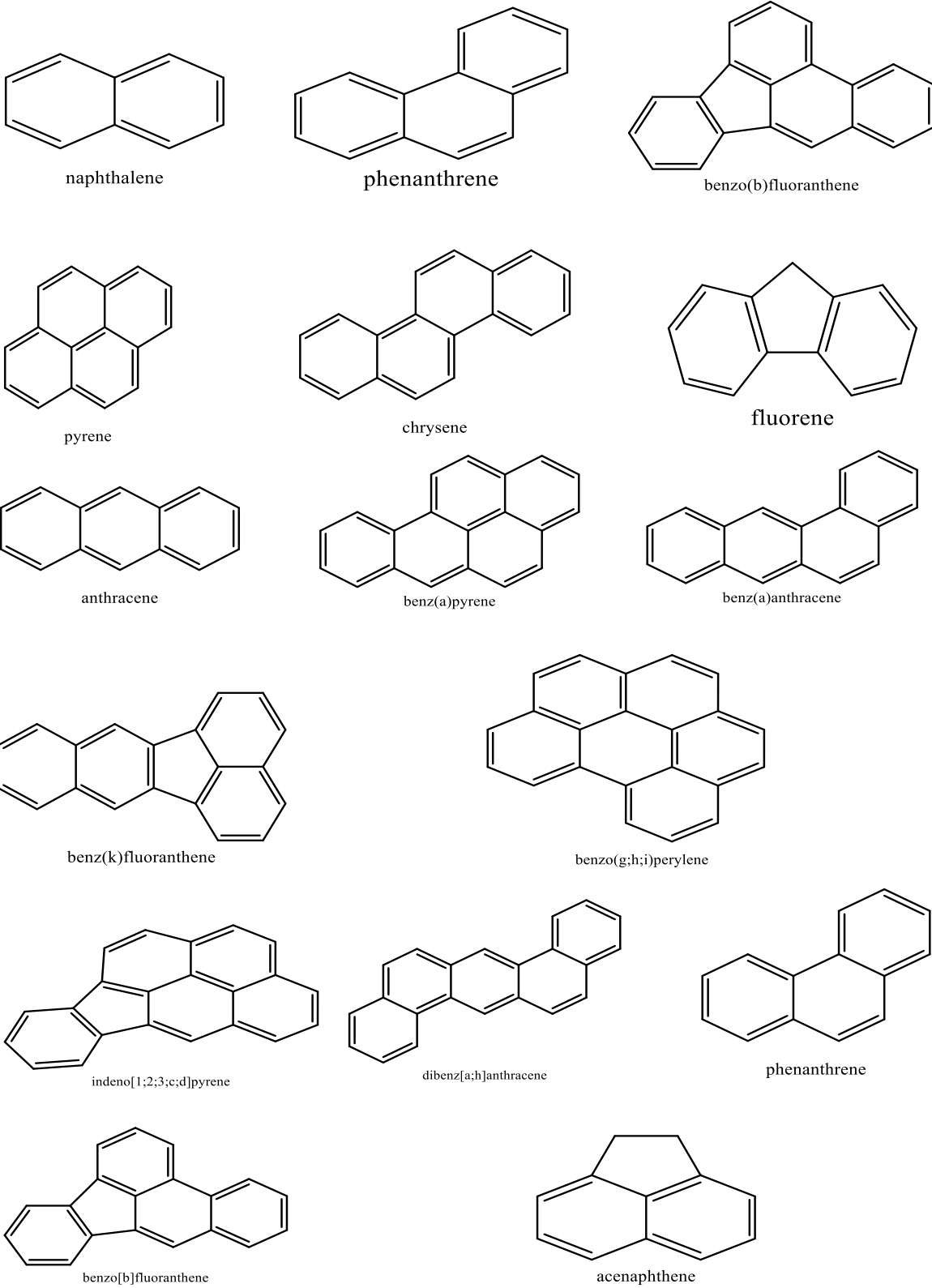
معيار تصنيف المواد المسرطنة من قبل الوكالة الدولية لبحاث السرطان CIRC

1 مادة مسرطنة للانسان

2A على الأرجح مادة مسرطنة للانسان

2B من المحتمل تكون مادة مسرطنة للانسان

3 غير مصنفة على انها مادة مسببة للسرطان للانسان



chemical structures of 16 selected PAHs

الشكل (03): التركيبة الكيميائية لـ 16 PAHs ذات أولوية من الوكالة الأمريكية لحماية البيئة

المراجع

- [1] Cristaldi, A., Conti, G. O., Jho, E. H., Zuccarello, P., Grasso, A., Copat, C., & Ferrante, M. (2017). Phytoremediation of contaminated soils by heavy metals and PAHs. A brief review. *Environmental Technology & Innovation*, 8, 309-326.
- [2] Juste, C., Chassin, P., Gomez, A., Linères, M., & Mocquot, B. (1995). *Les micro-polluants métalliques dans les boues résiduelles des stations d'épuration urbaines* (pp. 209-p).
- [3] Wessel, N. (2010). *Étude des voies de bioactivation du benzo [a] pyrène et du fluoranthène chez la sole commune (Solea solea): Profil métabolique et génotoxicité, Study of the bioactivation pathways of benzo [a] pyrene and fluoranthene on the common sole (Solea solea): metabolic profile and genotoxicity* (Doctoral dissertation, Université de Nantes).
- [4] Nikolaou, K., Masclet, P., & Mouvier, G. (1984). Sources and chemical reactivity of polynuclear aromatic hydrocarbons in the atmosphere—A critical review. *Science of the Total Environment*, 32(2), 103-132.
- [5] Ruzzin, J. (2012). Public health concern behind the exposure to persistent organic pollutants and the risk of metabolic diseases. *BMC public health*, 12(1), 1-8.
- [6] Tokiwa, H., Sera, N., Nakashima, A., Nakashima, K., Nakanishi, Y., & Shigematu, N. (1994). Mutagenic and carcinogenic significance and the possible induction of lung cancer by nitro aromatic hydrocarbons in particulate pollutants. *Environmental health perspectives*, 102(suppl 4), 107-110.
- [7] Claus Bliefert , Robert Perraud(2008) Chimie de l'environnement. Air, eau, sols, déchets .
- [8] SCF (2002). Option of the scientific committee on the risks to human health of polycyclic Aromatic Hydrocarbons in Food (SCF/ CNTM/PAH/ 29)Final), 4December 2002.
- [9] Brimo, K. (2017). *Modélisation de la dynamique des hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAP) dans des sols soumis à un gradient de contamination allant d'un contexte agricole à un contexte industriel* (Doctoral dissertation)p15.
- [10] Abdel-Shafy, H. I., & Mansour, M. S. (2016). A review on polycyclic aromatic hydrocarbons: source, environmental impact, effect on human health and remediation. *Egyptian journal of petroleum*, 25(1), 107-123.
- [11] Thiombane, M., Albanese, S., Di Bonito, M., Lima, A., Zuzolo, D., Rolandi, R., ... & De Vivo, B. (2019). Source patterns and contamination level of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in urban and rural areas of Southern Italian soils. *Environmental geochemistry and health*, 41(2), 507-528.

- [12] Gaertner, R. R. W., & Theriault, G. P. (2002). Risk of bladder cancer in foundry workers: a meta-analysis. *Occupational and environmental medicine*, 59(10), 655-663.
- [13] Martin, F., & Vannin, I. (2003). Un nouveau régulateur moléculaire du stress oxydant et de l'inflammation. *Thèse d'état en Immunologie: VANIN-1, centre d'immunologie de Marseille, Université de la Méditerranée*.
- [14] Tarantini, A. (2009). *Modulation de la génotoxicité des hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAP) en mélanges* (Doctoral dissertation, Université Joseph-Fourier-Grenoble D).
- [15] Straif, K., Baan, R., Grosse, Y., Secretan, B., El Ghissassi, F., Cogliano, V., ... & Shimada, T. (2005). Carcinogenicity of polycyclic aromatic hydrocarbons. *The lancet oncology*, 6(12), 931-932.
- [16] National Research Council. (1983). Atmospheric Transformations of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons. In *Polycyclic Aromatic Hydrocarbons: Evaluation of Sources and Effects*. National Academies Press (US).
- [17] United States. Environmental Protection Agency. Environmental Criteria, Assessment Office (Cincinnati, & Ohio). (1993). *Provisional guidance for quantitative risk assessment of polycyclic aromatic hydrocarbons*. Environmental Criteria and Assessment Office, Office of Health and Environmental Assessment, US Environmental Protection Agency.
- [18] Pitts, J. N., Van Cauwenberghe, K. A., Grosjean, D., Schmid, J. P., Fitz, D. R., Belser, W. L., ... & Hynds, P. M. (1978). Atmospheric reactions of polycyclic aromatic hydrocarbons: facile formation of mutagenic nitro derivatives. *Science*, 202(4367), 515-519.
- [19] Callén, M. S., Iturmendi, A., & López, J. M. (2014). Source apportionment of atmospheric PM_{2.5}-bound polycyclic aromatic hydrocarbons by a PMF receptor model. Assessment of potential risk for human health. *Environmental pollution*, 195, 167-177.
- [20] Soukariéh, B., El Hawari, K., El Hussein, M., Budzinski, H., & Jaber, F. (2018). Impact of Lebanese practices in industry, agriculture and urbanization on soil toxicity. Evaluation of the Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (PAHs) levels in soil. *Chemosphere*, 210, 85-92.
- [21] Jeon, H. D., & Oh, S. Y. (2019). Distribution, toxicity, and origins of polycyclic aromatic hydrocarbons in soils in Ulsan, South Korea. *Environmental monitoring and assessment*, 191(7), 1-12.

الفصل الثاني:

طرق التحليل و التقنيات المستعملة

للكشف عن PAHs

II. طرق التحليل والتقنيات المستعملة للكشف عن PAHs

1.II. تقنيات أخذ العينات PAHs على الجسيمات وتحليلها:

هو اهم عنصر للحصول على بيانات كافية عن الخصائص النوعية و الكمية للعينة حيث تم اخذ عينات بسيطة في مناطق و عينات مركبة في اماكن اخرى عن طريق تجانس عينات فرعية، تم اخذ العينات على عمق 0 الى 5 او 10 او 15 او 20 او 30 سم

اغلب العينات تؤخذ في فترات ممتدة من افريل الى اواخر سبتمبر و ذلك لمقارنة نتائج التحليل في فترات زمنية منتظمة يتم استخدام ادوات من الفولاذ مقاومة للصدأ و حفظها في زجاجات بنية اللون نظرا لحساسية هذه الملوثات للضوء و تخزين مباشرة في درجات حرارة منخفضة لتقليل تطايرها و حفظها حتى وصولها الى مخابر للتحليل

2.II. تقنيات استخراج (PAHs) :

ان تقنيات استخراج الهيدروكربونات العطرية متعددة الحلقات تكون مصنوعة باستخدام المذيبات يعتمد اختيارهم على الخصائص الفيزيائية والكيميائية للمركبات ليتم استخراجه ويجعل من الممكن اللعب على العائد و الانتقائية لخطوة الاستخراج لتحليل (PAHs)

المذيبات المستخرجة ليست قطبية للغاية مثل ثنائي كلور ميثان أو تستخدم كمزيج مع مذيب ذو قطبية مختلفة (ثنائي كلور ميثان / ميثانول أو هيكسان / أسيتون... الخ)

إن تقنيات الاستخراج الرئيسية المستخدمة في استخراج سوكسلي والاستخراج بالموجات فوق الصوتية ومع ذلك فقد تم تطوير تقنيات آلية أخرى في السنوات الأخيرة.

إنها تجعل من الممكن على وجه الخصوص تقليل كمية المذيب المستخدم وتحسين إمكانية تكرار الخطوة كثيرا ما يستخدم الاستخراج بمساعدة الميكروويف (AEM) والاستخراج المعجل بالمذيبات (ASE) لاستخراج (PAHs) المرتبطة بالجسيمات [8]

قارن بالاسوبرامانيان أداة الاستخراج ل (ASE) مقابل (MAE) وسوكسليت وفقا لدراساتهم مع خليط الهكسان / الأسيتون ، فان دورات الاستخراج المعنية 30 و 20 دقيقة ل (ASE) و (MAE) على التوالي يعطيان عمليات استرداد ضعف تلك التي تم الحصول عليها بعد 8 ساعات من استخراج سوكسلي بالاضافة الى ذلك فان دورة الاستخراج الثانية مع (ASE) تجعل من ممكن زيادة نسبة الاسترداد تبلغ حوالي 10% مقارنة مع (MAE). [8]

1.2.II. سوكسلي :

يكون استخراج سوكسلي من استخراج مصفوفة صلبة تحتوي على العينة في اجراء العديد من دورات التبخير وتكثيف المذيب ، هذه التقنية تستغرق وقتا طويلا (من 8 الى 24 ساعة) وتستهلك المذيبات (250 - 500 مل) ولكنها تظل طريقة مستخدمة على نطاق واسع . [8]

II.2.2. موجات فوق الصوتية

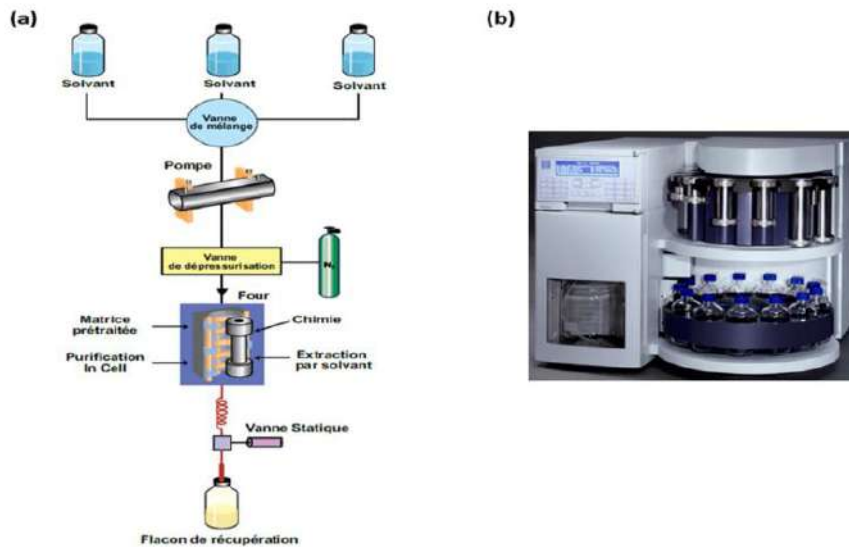
غالباً ما يستخدم الاستخراج بالموجات فوق الصوتية لانه غير مكلف وسهل التنفيذ . يتطلب خزانا أو مسباراً بالموجات فوق الصوتية ، انها طريقة تستغرق وقتاً أقل بكثير من استخراج السوكسلي (30 – 60 دقيقة) الذي يتم في درجة حرارة الغرفة وبالتالي يجد من الحسائر بواسطة تبخر ومع ذلك إعتقاد على حجم العينة يمكن أن تكون كمية المذيب كبيرة. [8]

II.3.2. استخراج بالميكرويف:

يعتمد مبدأ AEM على تسخين مذيب الاستخلاص الذي يحتوي على العينة باستخدام الميكرويف ، يجب أن تحتوي المذيبات المستخدمة على عزم ثنائي القطب حتى تتمكن من ذلك تمتص الطاقة من الموجات الدقيقة وتحويلها الى حرارة . هذا النظام يجعل من الممكن تقليل مرات الاستخلاص (10_20) وبالتالي كميات المذيبات وتحسن خطوة الاستخراج. [8]

II.4.2. حسب المذيبات أو ASE:

يعود تاريخ هذه التقنية إلى عام 1995 وهي مستخدمة على نطاق واسع لانها تسمح بأتمتة الاستخراج , كما تم استخدامه من قبل NIST (المعهد الوطني للمعايير والتكنولوجيا) وأظهر كفاءته في استخراج (PAHs) ذات الوزن الجزيئي العالي من جزيئات الديزل ، تتكون هذه الطريقة التي تم وصف مبدأها في شكل الموالي من استخراج مصفوفة صلبة تحت ظروف الضغط العالي ودرجة الحرارة . [8]



الشكل (04): جهاز استخلاص المذيبات

يزيد الاستخدام المشترك لدرجة الحرارة العالية والضغط العالي من انتشار المذيب، الذي يبقى في الحالة السائلة ، من خلال المصفوفة ، مما يؤدي الى تحسين الأداء إستخلاص نتيجة لذلك يتم تسريع الاستخراج (بين 5 و 15 دقيقة) ويستخدم القليل من المذيبات (يعتمد على حجم الخلية) ، من الممكن أيضا تكرار خطوة الاستخراج الثابتة باستخدام مذيب طازج ، كل خطوة تشكل دورة تتضمن احدى الطرق عادة دورتين الى ثلاثة دورات ، وبالتالي فإن ASE لذلك فهي سريعة وفعالة ومؤتمتة بالكامل ، [8]

• عمليات الاستخلاص الأكثر أضراراً:

تم تطوير بعض التقنيات معينة مثل MAE و ASE بهدف تقليل استهلاك المذيبات السامة في كثير من الأحيان تميل الطرق المبتكرة الأخرى إلى تقليل هذه المنتجات بشكل أكبر أو حتى القضاء عليها تماماً.

يمكن الإشارة إلى استخراج السوائل فوق الحرج SFE الذي يستخدم الخصائص فوق الحرجة للسوائل مثل CO₂ لاستخراج المواد التحليلية ، ولكن أيضاً تقنيات مثل SPME (الاستخراج الدقيق من المرحلة الصلبة) حيث يمكن استخلاص (PAHs) المرتبطة بالجسيمات على مرشح الألياف الزجاجية المطلي بالتفلون بألياف PDMS ، يتم الإبلاغ عن استخدام QUECHERS (سريع، سهل، رخيص، فعال، قوي وآمن) لعينات الغلاف الجوي .

أظهر ان استخدام QUECHERS كان مكافئاً من حيث الاستعادة لاستخدام ASE لاستخراج (PAHs) المرتبطة بمرحلة الجسيمات في الهواء بالإضافة إلى ذلك يتطلب هذا الاستخراج 7 مل فقط من الاسيتونتريل و يبدو أكثر انتقائية لان كمية المواد المتداخلة اقل بالإضافة إلى ذلك QUECHERS عند استخدام مع تقنية SPE-D تكون أكثر نظافة [8]

5.2.II. ترشيح وتنقية وتركيز المستخلص:

بعد الاستخراج من المحتمل أن تستمر بعض بقايا الدعامة الصلبة ، يتم بعد ذلك ترشيح الهيدروكربونات العطرية متعددة الحلقات من خلال أغشية من نوع التفلون أو النايلون بسبب هذه المواد الخاملة ومقاومة المذيبات ، الأغشية المستخدمة لها مسامية 0,45um أو 0,2

نظراً لتعقيد مصفوفة الغلاف الجوي ، يلزم أحياناً إجراء خطوة تنقية لإزالة بعض التحليلات المستخرجة التي قد تتدخل مع (PAHs) ، تستخدم المراحل للتغلب على المركبات القطبية أو حتى تجف العينة ، نوصي طريقة EPA610 بالتنقية على هلام السيليكا خراطيش مملوءة ، (استخراج طور الصلب) SPE والتي لها تقارب C18 بمرحلة من النوع قوي من (PAHs) يتم تقييد التراكيز بشكل متكرر في خطوتين :

1: التركيز المسبق في المبخر الدوار لتحقيق أحجام من 1 إلى 5 مل عند 40 درجة مئوية وتحت ضغط منخفض (يتم اختيارها وفق للمذيب المستخدم) .

2: خطوة تركيز أقل شدة عند درجة حرارة وضغط في الغلاف الجوي تحت النتروجين للحصول على حجم نهائي من 100 إلى 1000 ul ، يمكن مع ذلك أن يكون خسائر (PAHs) الدقيقة عن طريق التطاير كبيراً 50 ul ، يمكن إضافة ثنائي ميثيل سلفوكسيد (DMSO) .

مع طبيعتها التلقائية وانخفاض استهلاك المذيبات وسرعتها ، ASE هي طريقة الاستخراج المفضلة ل (PAHs) المرتبطة بالجسيمات من الهواء ، يمكن النظر في خطوة الرشيح أو التنقية إذا لزم الأمر . [8]

3.II. تقنيات تحليل الهيدروكربونات العطرية متعددة الحلقات:

إن التحليل الكمي ل (PAHs) يعتمد على استخدام طريقتين رئيسيتين، و هي فصل الهيدروكربونات العطرية متعددة الحلقات بواسطة كروماتوغرافيا سائلة مقترنه بالكشف عن الاشعة فوق البنفسجية أو التألق و لكن أيضا الفصل بواسطة كروماتوغرافيا الغازية في أغلب الأحيان الى جانب مطياف الكتلة توفرها التقنيات للمقارنة من حيث حد الكشف [8]

1.3.II. تحليل كروماتوغرافية سائلة عالية الأداة

من أهم طرق الفصل المنتهجة في الأبحاث العلمية تستخدم هذه التقنية لفصل المبيدات والمواد العضوية و الهرمونات و الأدوية و تمتاز على طرق الفصل الاخرى في سرعة تحليلها حيث انه في الأعمدة الكلاسيكية يستغرق عدة ساعات و يفصل العديد من المركبات المختلفة [3]

حيث يتم بداية ضخ الوسط المتحرك داخل العمود باستخدام مضخة تستطيع تحمل ضغوط عالية تتجاوز 5000 psi ومن ثم يتم حقن العينة المراد فصلها من خلال حاقن، لتنتقل العينة إلى العمود، حيث تتم عملية الفصل ويقوم الكاشف بإعطاء إشارة لكل مكون من مكونات العينة، لتظهر النتيجة على هيئة كروماتوجرام ، يبين العلاقة بين زمن المكوث وشدة الإشارة. [4][5]

_وصف عام للجهاز

وعليه ، لا بد من فهم آلية عمل وأدوار كل مكون من تلك المكونات الأساسية، التي يمكن تلخيصها بما يلي:

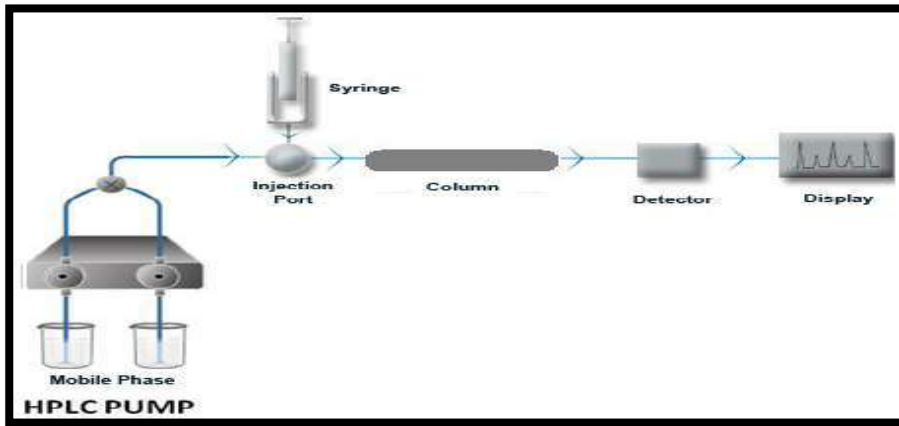
المضخة عالية الضغط (high pressure pump)

الحاقن (injector)

العمود (chromatographic column)

الكاشف (detector) [4]

ومن الممكن النظر في الشكل (3)، لتوضيح أكثر.



الشكل رقم (05) : المكونات الاساسية لجهاز hplc [4]

يعتبر الفصل الكروماتوغرافي ل 16 الهيدروكربونات العطرية متعددة الحلقات بواسطة كروماتوغرافيا السائلة عالية الكفاءة طريقة قياسية مستخدمة روتينية من قبل العديد من المختبرات يتطلب الفصل عمود من نوع الطور العكسي و غالبا ما يكون من نوع C18 غالبا ما تكون أنظمة Eluent عبارة عن ماء مع الاسيتونيترييل أو الميثانول ،حاليا يتوفر عدد كبير من الاعمدة المصممة لفصل الهيدروكربونات العطرية متعددة الحلقات المناسبة لمراقبة أولويتهم لطريقة وكالة حماية البيئة 610 تتيح الأعمدة البوليمية فصل الأيزوميرات مع 4 و5 و6 حلقات عطرية بدقة جيدة غالبا ما يتم تنظيم درجة حرارة حوالي 30 درجة مئوية تحسن من إنتقائية الفصل أنظمة الكشف :

كاشفات HPLC الشائعة لتقدير الهيدروكربونات العطرية متعددة الحلقات و كاشفات الأشعة فوق البنفسجية كاشف الأشعة فوق البنفسجية هو الكاشف الأكثر شيوعا و لكنه يصل الى حدوده لتحليل PAHs عندما تكون التراكيز منخفضة بسبب حساسيتها

طرق التحليل الطيفي طيف الأشعة فوق البنفسجية UV :

تعتبر طرق الامتصاص الجزئي للطيف المرئي والفوق بنفسجي من أكثر طرق التحليل الكمي استعمالاً، وتعتمد هذه الطرق على إمتصاص الأشعة المرئية أو فوق بنفسجية بواسطة جزيئات المادة في المحلول، ويتناسب هذا الامتصاص تناسباً طردياً مع تركيز المادة.

يتكون الجهاز من مصدر للأشعة (radiation source) تسلط على المادة الموجودة في وعاء العينة ، و يتم فصل الأشعة بواسطة مايسمى بموحد طول الموجة و بعد ذلك يتوجه الشعاع النافذ الى وعاء العينة حيث تقوم العينة بإمتصاص جزء من الأشعة، يتم تقدير هذا الإمتصاص من خلال معرفة الأشعة النافذة من وعاء العينة ، الى المقدر حيث تقوم العينة بإمتصاص جزء من الأشعة، يتم تقدير هذا الامتصاص من خلال معرفة الأشعة النافذة من وعاء العينة إلى المقدر الذي يقيس شدة الأشعة الساقطة عليه .

و من ثم تعرض إستجابة المقدر بواسطة آلة العرض و التي تكون إما مقياس رقمي او مسجل [5]

مميزاتها:

التقنية تعطينا معلومات قيمة عن بنية المركب، وهي تقنية سهلة، ولا تحتاج الى كميات كبيرة من المركب المراد تحليله [6].

مبدأ التقنية :

يتركز على أنه لكل مركب طيف امتصاص خاص به في وسط كحولي و يتغير هذا الأخير بإضافة كواشف معروفة سواءا كانت قواعد قوية أو أحماض.

ويمكن ملاحظة إزاحة حزم الإمتصاص التي تعطي دلالات جيدة عن نوع المجموعات ومكان إرتباطها. [6]

2.3.II كروماتوغرافيا الغازية GC

تمثل أحد أهم الطرق التحليل الكروماتوغرافي لما تمتلكه من مميزات في سرعة الفصل و الإنتقائية وكفاءتها العالية.

يتم فيها إستخدام الغاز مثل النتروجين و الهيليوم كطور متحرك

كروماتوغرافيا الغاز تتمتع بتطبيقات واسعة جدا و التي يستخدم فيها الغاز كطور متحرك تفصل المواد بخاصية الاختلاف في معامل التوزيع بين الطورين الساكن و المتحرك .

زمن المكوث للمادة يعتمد على مدى قابليتها للتطاير و مدى تفاعلها مع الطور الساكن و يمكن زيادة قابلية التطاير و تقليل مكوثها بواسطة تسخين العمود الى درجة حرارة تتفاوت بين 50 و 350°C [1]

المواد يمكن فصلها بسهولة عندما يكون لها :

✓ ضغط بخاري ملحوظ .

✓ ثابتة حراريا في درجة حرارة الفصل .

✓ لها وزن جزيئي اقل من 1000

عموما تستخدم كروماتوغرافيا الغاز لفصل :

1. الغازات

2. السوائل غير متأينة

3. المواد العضوية الصلبة

4. كثير من المواد العضوية المعنية

و لا يستخدم في فصل :

أ- المواد ذات الجزيئات الكبيرة

ب- أملاح المواد العضوية

مميزاتها :

كروماتوغرافيا الغاز تتميز بكفاءة عالية، السرعة و الإنتقائية كما لا يتم فيها فقدان بنية و طبيعة المادة المراد تحليلها و تتطلب كميات قليلة جدا (ميكروليترات) من المادة [2].

مبدأ الكروماتوغرافيا الغازية :

عند مرور الطور المتحرك من أسطوانة مضغوطة خلال محطة الحقن، والتي تحقن فيها كمية قليلة من العينة خلال قطعة مطاطية septum بواسطة إبرة الحقن إذا كانت سائلة أو صمام خاص إذا كانت العينة غازية، تتحرك مكونات المادة عبر العمود حيث يتم الفصل بناء على إختلاف معامل التوزيع بين الطور المتحرك الغاز والطور الساكن السائل كما في الشكل علما أن الطور المتحرك ليس له دور ملحوظ في عملية الفصل [1].

تطبيقات كروماتوغرافيا الغاز :

كروماتوغرافيا الغاز يمكن إستخدامه لفصل المواد المتطايرة في درجة حرارة العمود .

وبما أن درجة حرارة العمود تصل إلى حوالي 200°C لذا نجد أن الكثير من المواد العضوية وغير العضوية يمكن فصلها بهذه التقنية .

في حالة المواد غير المتطايرة يمكن تحويلها إلى مشتقات متطايرة وفيما يلي سوف نستعرض بعض التطبيقات المهمة في هذا المجال : [1]

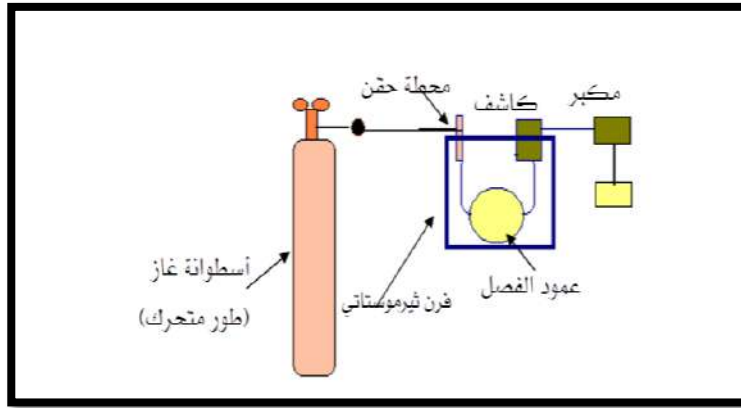
- المبيدات يجب استخلاص المبيد من العينة وتنظيفه من المواد الدهنية والصبغات ثم فصله بأعمدة معبأة ويفضل استخدام كاشف الأسر الإلكتروني
- تفصل البيبتيدات بواسطة طور ساكن سائل غير قطبي في عمود شعري ذات درجة حرارة مبرمجة، بعد تحويلها إلى مشتقات أستيرية
- تفصل الاستيروئيدات باستخدام طور ساكن معبأ ذا درجة حرارة مبرمجة من $140-250^{\circ}\text{C}$ ويفضل استخدام كاشف

التوصيل الحراري [1]

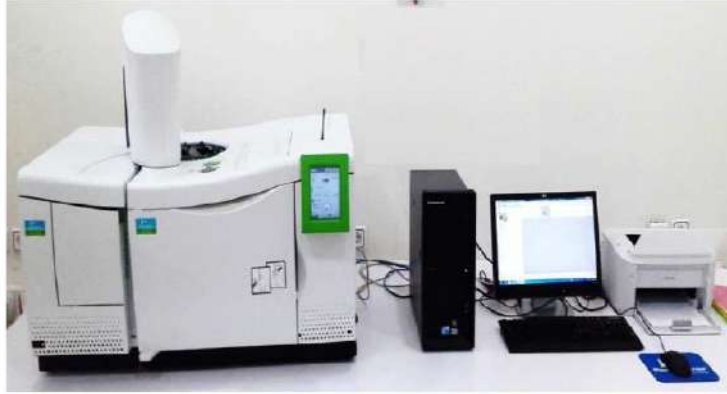
المكونات الأساسية لنظام كروماتوغرافيا الغاز:

يتكون جهاز كروماتوغرافيا الغاز كما في الشكل من

- الغاز الحامل (طور متحرك) carrier gas مع منظم سريان
- محطة الحقن injection port
- عمود الفصل (عمود معبأ packed column أو عمود شعري capillary column)
- الكاشف Detector
- أداة تسجيل [2]



الشكل(06): الأجزاء الرئيسية لجهاز الكروماتوغرافيا الغازية



الشكل (07): GC-MS [7]

3.3.II. كروماتوغرافيا الغازية_ مطياف الكتلة

مقياس الطيف الكتلي هو طريقة تستخدم على نطاق واسع في مجال تحليل الهواء ، غالبا ما يحتوي على وظيفتين نظرا لاستخدامها بمفردها القياس الكمي ، او بالاضافة الى الكشف عن FID لتأكيد وجود الأنواع . يتكون مبدأ عملها من الجزيئات المؤينة وفصل هذه الأنواع المشحونة حسب كتلتها. يحتوي مطياف الكتلة على ثلاثة أجزاء وهما مصدر التأين الذي ينتج الأيونات ، وهو محلل يفصل بينها وكاشف يحول التيار الأيوني الى إشارة كهربائية ، في مجال تحليل المواد ولاسيما تحديد كمية المركبات العضوية ، المصدر الأكثر شيوعا والمصدر في التأثير الالكتروني.

غالبا ما يفصل وضع المسح الرباعي والكامل على وضع SIM (مراقبة أيون واحد) لانه يسمح بذلك للحصول على توقيع للأنواع الموجودة في الغلاف الجوي لأخذ العينات ومع ذلك فان حساسية وضع الفحص الكامل هي في حدود بضع عشرات من PPT بينهما.[8]

4.3.II. كروماتوغرافيا الغاز /كاشف التأين باللهب GC/FID

يعد هذا الكاشف أحد أكثر الكواشف إستخداما لتقدير المركبات العضوية المتطايرة ، يتكون عن طريق تأين اللهب من الانحلال الحراري للمركبات العضوية بواسطة اللهب الناتج عن احتراق الهيدروجين والهواء، تشكل التحليلات المتحللة حراريا أيونات مجمعة عن طريق قطبين كهربائين يتم تطبيق فرق الجهد بينهما ، يتم جمع الكهرباء بواسطة مقياس كهربائي وتسجيلها.[8]

شدة تيار التأين يتناسب طرديا مع عدد الأيونات المتكونة إستجابة FID للمركب هي ارتباط مباشر بعدد ذرات الكربون في الجزيء بإضافة الى طبيعة الوظائف الكيميائية التي يملكها بحكم التعريف . يتوافق رقم الكربون الفعال مع الاستجابة النظرية للجزيء يتم حسابه عن طريق جمع الردود المحددة المنسوبة لكل منها

نوع الذرات أو مجموعة الذرات وبالتالي وفقا للإتفاقية يتم تعيين القيمتين 0 و 1 إلى مساهمات ذرات الكربون والهيدروجين على التوالي على سبيل المثال قد يؤدي وجود ذرة معايرة مثل الكلور أو الأوكسجين الى تثبيط جزء من الاستجابة. يبقى العيب الرئيسي لهذه التقنية هو طبيعتها غير محددة حدود الكشف يتم الوصول في حدود عشرة جزء من الألف عندما يتم الحقن عن طريق الامتصاص الحراري. [8]

المراجع

- [1]. منهج تعليمي. تخصص تقنية مختبرات كيميائية. طرق الفصل الكيميائي. الكروماتوغرافيا. ص 48-49-50-66 .
- [2]. مصطفى عبد اللطيف عباسي ، عبد السلام حلمي بلال .الكيمياء التحليلية و تطبيقاتها. (2006). دارالوفاء لدنيا الطباعة و النشر . ص 169-266.
- [3]. د .محفوظ الحمادي .تحليل آلي 3 دليل التجارب العملية.(2000) ص 39-43
- [4].أ.د.منذر سليم عبد اللطيف .مبادئ التحليل الآلي .قسم الكيمياء الجامهة الإسلامية .غزة ص
- [5].د.تركي الصالح .عادل عباس .تجارب في التحليل الآلي .(1). المملكة العربية السعودية .(2010) . ص 79-90-91
- [6].مخلوفي الهاني . فصل و تحديد فلافونيدات الأجزاء الهوائية للنبته *Hypericumtomentosum* مذكرة لنيل شهادة ماجستير .قسنطينة.جامعة منتوري .(2008) . ص 27

Références

- [7]GOUAR ZAKARIA LOTFI(2017)EVALUATION DES TENEURS EN RESIDUS DE PESTICIDES DANS LES ALIMENTS ET LA NAPPE PHREATIQUE P131 ;P133 .
- [8]Celine liaud (2015) Devloppement et methodes d'echantillonage rapide et d'analyses differees on laboratoire :determination de l'evolution temporelle des concentrationsde COVs et COVs comprehensiondes processus physico-chimiques en air intérieur ;p69_82/

الفصل الثالث:

تحليل دراسات سابقة

تقييم تراكم وسمية الهيدروكربونات

العضوية متعددة الحلقات في التربة

1.III مدخل

في هذا الفصل سيتم تحليل بعض الدراسات الحديثة لتقييم مستويات التلوث وسمية الهيدروكربونات العطرية متعددة الحلقات للتربة السطحية في اماكن عدة حول العالم منها الصناعية , الحضرية , الريفية و الزراعية حيث اصبحت مشكلة العصر و التي تزداد يوم بعد يوم بازدياد الكثافة السكانية اولا و زيادة المصانع وتنوع الصناعات , اذ يشكلان المصدر الرئيسي للملوثات العضوية و ذلك بالانشطة البشرية المتعلقة بالعمليات الصناعية وحركة المرور و التدفئة في المنازل بالاضافة الى الادارة الغير جيدة و الغير مسؤولة مثل التصريفات الصناعية و الممارسات الغير سليمة للتخلص من النفايات لهذا السبب تشكل المناطق الحضرية الصناعية بؤر للتلوث

الجدول (03): دراسة تقييم تراكيز وسمية الهيدروكربونات العطرية متعددة الحلقات في عدة مناطق من العالم

| المرجع | TEQBaP (ng/g) | TEQPAHs (ng/g) | تركيز PAHs (ng/g) | التقنيات المستخدمة للكشف | نوع التربة | العمق (cm) | المنطقة المدروسة /تاريخ الدراسة |
|--------|------------------------|--------------------|----------------------|-----------------------------|----------------------|-------------------------|------------------------------------|
| [1] | [6.03_2403] | مكافئ لسمية BaP | [281 -21821] | GC | سطحية حضرية | [0_10] | شنيانغ، الصين 2017/09 |
| [2] | [857.5] | [44 -1929] | [61.7-12421] | GC-MS | صناعية حضرية | [≥15 ;100_200 ; 300] | كوريا الجنوبية 2019 |
| [3] | [81.28± 67.87] | [684.85] | [143.73-4575.65] | GC-MS و GC | سطحية حضرية | [0_10] | الجزائر العاصمة 2017/05 |
| [4] | | | [77-917.4] | جهاز سوكسلي GC-MS | سطحية حضرية | | معان الاردن 2017 |
| [5] | TEQdiBahA [3.71- 88.8] | [7.54] | [2593.5 4356.15-] | HPLC | سطحية زراعية | [0_10] | كينيا 2017 |
| [6] | [2.0 -388.2] | مكافئ لسمية BaP | [33.4-2147.4] | HPLC | سطحية حضرية | [0_10] | سيبيريا روسيا 2016/09 |
| [7] | [3.71_ 88.8] | [7.54] | [15.2 -55.4] | GC-MS | سطحية زراعية | [0_10] | نيجيريا /اوسون 2019/02 |
| [8] | [54.93] | [54.20] | [1.87 -11355] | GC-MS | سطحية حضرية ريفية | [0_20] | ايطاليا 2016/09 |
| [9] | [66.7 _ 74.5] | [94.2 -116.6] | [33.5 -4062.9] | GC-MS | سطحية حضرية | [0_10] | لبنان 2017/02 |
| [10] | [7.66 _ 76.04] PAHcarc | [2.48 _13.78] | [68.58 -475.95] | HPLC UV | سطحية زراعية | | ايسيك كول قزغستان 2014/10 |

2.III تحليل نتائج الجدول

الجدول يمثل قيم تراكيز وسمية الهيدروكربونات العطرية متعددة الحلقات المستنبطة من نتائج بعض الدراسات السابقة الممتدة من 2016 الى 2020 في اماكن مختلفة حول العالم تباينت قيم التراكيز بين المناطق الصناعية و الحضرية و الريفية و الزراعية في التربة السطحية , حيث سجلت اكر قيم للتراكيز في المناطق الصناعي

1.2.III. المناطق الصناعية الحضرية

في الصين اجريت دراسة في مدينة شنيانغ لتقييم تركيز وسمية الهيدروكربونات العطرية متعددة الحلقات في التربة , تم اخذ العينات في سبتمبر 2017 بعمق من 0 الى 10 سم و تم تحليلها باستخدام كروماتوغرافيا الغاز - مطياف الكتلة سجلت تركيز قيمته 21821 و هذا بسبب الصناعات المتعددة كتصنيع المعدات و معالجة المنتجات الزراعية و الكيميائية صهر المعادن و غيرها من النشاطات الاخرى , احتراق البترول كان المصدر المهيمن بنسبة 40.5 % اضافة الى هذا كون شنيانغ منطقة حضرية بكثافة سكانية عالية زادت من انتاج الهيدروكربونات العطرية متعددة الحلقات وذلك من خلال احتراق الكتلة الحيوية و الفحم.

كوريا الجنوبية في مدينة اولسان اجريت دراسة لتوزيع وسمية الهيدروكربونات العطرية متعددة الحلقات في التربة حضرية , صناعية حضرية , ريفية بعمق اقل من 15 سم , من 100 الى 200 سم , 300 سم لعينات مركبة و تم تحليلها باستخدام الكروماتوغرافيا الغازية - و مطياف الكتلة حيث سجلت اعلى ثاني تركيز بقيمة 12421 لانها منطقة حضرية اضافة الى كونها صناعية لكن قيمة التركيز لم تكن جد عالية كالصين و ذلك بسبب اختلاف الكثافة السكانية و التي كانت منخفضة بحوالي 6 مرات مقارنة بالصين وكانت مصادرها بتروجينية و بيروجينية تمثلت في احتراق الوقود الاحفوري و اطلاقه في التربة احتراق المواد العضوية و كذا احتراق البيتروكيمياويات و احتراق محركات البنزين و الديزل .

في الجزائر اجريت دراسة توزيع و تقييم الهيدروكربونات العطرية متعددة الحلقات في تربة صناعية حضرية شرق العاصمة الجزائرية تم اخذ العينات خلال الفترة الممتدة من افريل الى ماي 2017 بعمق 0 الى 10 سم تم تحليلها بالكروماتوغرافيا الغازية سجلت تركيز 4575.65 ' قيمة منخفضة مقارنة بالصين و كوريا الجنوبية رغم انها منطقة صناعية حضرية و ساهمت بما احتراق الكتلة الحيوية و ابعاثات حركة المرور و احتراق الفحم و ايضا مصادر بتروولية ناتجة عن بعض الصناعات في المنطقة.

2.2.III. المناطق الحضرية

اما المناطق الحضرية فكانت قيم التراكيز فيها اقل من تلك المسجلة في المناطق الصناعية واختلفت باختلاف المناطق المدروسة

في ايطاليا تم اجراء دراسة لمصادر و مستويات التلوث بالهيدروكربونات العطرية متعددة الحلقات في منطقة حضرية ريفية تم اخذ العينات خلال سبتمبر 2016 بعمق 0 الى 20 سم في جنوب ايطاليا وتم تحليلها بالكروماتوغرافيا الغازية - مطياف الكتلة سجلت اعلى قيمة تركيز بقيمة 11355 نتيجة ابعاثات المركبات حول طرق المرور الكثيفة و احتراق الكتلة الحيوية بالاضافة الى بعض النشاطات الصناعية الموجودة في المنطقة و ايضا نشاط البراكين في هذه المنطقة .

لبنان تم اجراء دراسة لتقييم مستويات وسمية الهيدروكربونات في التربة صناعية , حضرية , مرورية , ريفية تم اخذ العينات خلال الفترة الممتدة من جانفي الى فيفري بعمق 0 الى 10 سم تم تحليلها باستخدام كروماتوغرافيا الغاز - مطياف الكتلة كان التركيز 4062.9 ناترا بالنشاطات الصناعية المتمثلة في انتاج الطاقة و الطلاء و الاسمنت و ايضا احتراق الفحم و احتراق الخشب و البنزين و الكتلة الحيوية

كان تركيز الهيدروكربونات العطرية متعددة الحلقات في المنطقة الصناعية هو الاعلى .

في روسيا تم دراسة لتقييم مستويات وسمية الهيدروكربونات الحلقية متعددة الحلقات في التربة السطحية حضرية في مدينة تيومين تم اخذ العينات من جويلية الى سبتمبر 2016 و استعملت الكروماتوغرافيا السائلة عالية الكفاءة لتنقص قيمة التركيز في روسيا الى 2147.4 مع تناقص الكثافة السكانية و الصناعات و كان احتراق الكتل الحيوية و النقل و عوادم السيارات هي المصدر الرئيسي لانبعاث هذه الملوثات .

الاردن تم اجراء دراسة لتقييم و تركيز و مصادر الهيدروكربونات العطرية متعددة الحلقات في تربة شوارع مدينة معان تم اخذ العينات خلال صيف 2017 تم تحليل العينات باستخدام الكروماتوغرافيا الغازية - مطياف الكتلة التركيز جد منخفض قيمته 917.4 وجد ان هذا التركيز كانت مصادره بيروجينية و بتروجينية تمثلت في احتراق الوقود الاحفوري , احتراق الفحم و انبعاث المركبات و كان هو المصدر المهيمن اضافة الى احتراق الكتلة الحيوية .

III.3.2.3. المناطق الزراعية

قيم التراكيز المسجلة في المناطق الزراعية 4356.15 هي القيمة المسجلة في كينيا التي اجرت دراسة تراكيز و مخاطر السمية للهيدروكربونات في التربة الزراعية في مدينة ليمورو , تم اخذ العينات بعمق 0 الى 10 سم تم تحليلها باستخدام الكروماتوغرافيا السائلة عالية الكفاءة و تمثل اعلى قيمة تركيز في التربة الزراعية و التي تعتبر مرتفعة بسبب موقعها مقارنة بنيجيريا و ايسيك كول بقيم 55.4, 475.59 على التوالي و التي تبدو عادية بغياب مصادر التلوث في المناطق الزراعية .

و ذلك بعد إجراء دراسة عن توزيع وتقييم وتحليل مصادر الهيدروكربونات , في بحيرة ايسيك كول قرغستان تم اخذ العينات في أكتوبر 2014 وتم تحليلها باستخدام الكروماتوغرافيا السائلة عالية الكفاءة, ودراسة لقياس التراكيز و السمية للهيدروكربونات في التربة الزراعية لنيجيريا تم اخذ العينات في فيفري 2019 بعمق 0 الى 10 سم باستخدام الكروماتوغرافيا الغازية - مطياف الكتلة.

III.3.3. تصنيف المناطق المدروسة

الصين تسجل ايضا اعلى قيمة للسمية تراوحت من 6.03 الى 2403 و تعتبر تربة شديدة التلوث حسب المعيار الكندي قيمة السمية المكافئة اكبر من 1000

كوريا الجنوبية كانت قيمة السمية تتراوح من 44 الى 1929 و هي ايضا تربة شديدة التلوث حسب المعيار الكندي في الجزائر العاصمة سجلت السمية 684.85 و تعتبر تربة ملوثة حسب معيار المجلس الكندي لوزراء البيئة قيمة السمية المكافئة اكبر من 600

في روسيا تراوحت السمية المكافئة بين 2 و 388.2 و هذه القيمة مسموح بها حسب معيار المجلس الكندي قيمة السمية

تتراوح من 200 الى 600

لبنان كانت قيم السمية تتراوح بين 94.2 الى 116.6 و تعتبر تربة غير ملوثة بالهيدروكربونات العطرية متعددة الحلقات حسب معيار المجلس الكندي CCME

كانت التربة غير ملوثة في ايطاليا ,ايسيك- كول , نيجيريا و كينيا بقيم السمية 7.54 , 13.70, 54.20 , 1 على التوالي حسب معيار المجلس الكندي

III.4. تفسير النتائج

في المناطق التي سجلت اعلى قيم تراكيز للهيدروكربونات العطرية متعددة الحلقات في الصين و كوريا الجنوبية و الجزائر و التي تشترك في كونها مناطق صناعية حضرية ,

لعبت الكثافة السكانية دور هام في زيادة نسبة الهيدروكربونات العطرية متعددة الحلقات و بالتالي زيادة قيم التراكيز في التربة بسبب احتراق الوقود الاحفوري و انبعاث المركبات الناتجة عن حركة المروري المصادر الرئيسية و نتجت عنها الهيدروكربونات العطرية متعددة الحلقات ذات الوزن الجزيئي المنخفض وكانت سائدة , بالاضافة الى وجود مصادر بتروجينية و تنوع الصناعات في هذه المناطق ستزيد حتما من قيم التراكيز .

اما المناطق الحضرية التي كانت فيها قيم التراكيز منخفضة بسبب الفرق في الكثافة السكانية و التي كانت جد عالية في المدن الكبرى في الصين و كوريا الجنوبية و الجزائر على الترتيب مقارنة بالمناطق الحضرية روسيا و الاردن و لبنان و ايطاليا , وحيث كان المصدر الرئيسي للتلوث هو احتراق الكتل الحيوية و انبعاثات حركة المرور و كانت الهيدروكربونات العطرية متعددة الحلقات ذات الوزن الجزيئي المنخفض هي السائدة , و هذا في روسيا و الاردن لكن ايطاليا و لبنان و كانت مصادر التلوث بيروجينية و بتروجينية و ذلك بسبب بعض المناطق الصناعية المجاورة لها .

في المناطق الزراعية يجب ان تكون التربة غير ملوثة و كما كان الحال في نيجيريا و بحيرة ايسيك كول حيث سجلت اقل قيم للتراكيز مقارنة بالمناطق الصناعية و الحضرية لكن كينيا كان تركيز الهيدروكربونات العطرية متعددة الحلقات مرتفعة قليلا مقارنة بالقيم المسجلة في نيجيريا و ايسيك كول و ذلك بسبب قربها من بعض المناطق الصناعية و ايضا مفترق الطرق و التي كانت مصدر لتلوث تربتها مع غياب المعالجة .

و هنا يمكن القول ان الهيدروكربونات العطرية متعددة الحلقات ذات الوزن الجزيئي المنخفض مصادرها بيروجينية و الهيدروكربونات العطرية متعددة الحلقات ذات الوزن الجزيئي المرتفع مصادرها بتروجينية.

بسبب الخصائص السامة للهيدروكربونات العطرية متعددة الحلقات و التي تختلف من مركب الى اخر تختلف معها قيمة السمية في المناطق المدروسة باختلاف تراكيزها و ايضا عامل السمية المكافئة الذي يختلف من مركب الى اخر و بالتالي تباين قيم السمية حيث سجلت اكبر قيم سمية في المناطق الصناعية و التي سببها الهيدروكربونات العطرية متعددة الحلقات عالية الوزن الجزيئي المتمثلة في البنزو ا بيران و ايضا دي بنزو ا, ه انتراسين و المصنفة كخطر مركبات بسبب تأثيرها على صحة الانسان و اخذت و تزداد قيم السمية كلما زاد تركيز هذه المركبات .

اما المناطق الحضرية فكانت قيم السمية المسجلة بها اقل من تلك المسجلة في المناطق الصناعية , حيث كانت

الهيدروكربونات العطرية متعددة الحلقات ذات الوزن الجزيئي المنخفض هي السائدة و التي صنفت على انها اقل سمية من الهيدروكربونات العطرية متعددة الحلقات عالية الوزن الجزيئي .

المراجع

- [1]Luo, Q., Gu, L., Shan, Y., Wang, H., & Sun, L. (2020). Distribution, source apportionment, and health risk assessment of polycyclic aromatic hydrocarbons in urban soils from Shenyang, China. *Environmental geochemistry and health*, 42(7), 1817-1832.
- [2] Jeon, H. D., & Oh, S. Y. (2019). Distribution, toxicity, and origins of polycyclic aromatic hydrocarbons in soils in Ulsan, South Korea. *Environmental monitoring and assessment*, 191(7), 1-12.
- [3] Benlaribi, R., & Djebbar, S. (2020). Concentrations, distributions, sources, and risk assessment of polycyclic aromatic hydrocarbons in topsoils around a petrochemical industrial area in Algiers (Algeria). *Environmental Science and Pollution Research*, 27(23), 29512-29529.
- [4] Alsbou, E., Zaitoun, M. A., Alasoufi, A. M., & Al Shra'ah, A. (2019). Concentration and Source Assessment of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in the Street Soil of Ma'an City, Jordan. *Archives of environmental contamination and toxicology*, 77(4), 619-630.
- [5] Mungai, T. M., Yan, X., Makokha, V. A., Githaiga, K. B., & Wang, J. (2019). Concentrations, source identification and eco-toxicological risk of polycyclic aromatic hydrocarbons in agricultural soils of Kenya, Eastern Africa. *International Journal of Environmental Science and Technology*, 16(8), 4303-4314.
- [6]Konstantinova, E., Minkina, T., Sushkova, S., Antonenko, E., &Konstantinov, A. (2020). Levels, sources, and toxicity assessment of polycyclic aromatic hydrocarbons in urban topsoils of an intensively developing Western Siberian city. *Environmental geochemistry and health*, 42(1), 325-341.
- [7] Anifowose, A. J., Ogundola, A. O., Babalola, B. M., & Awojide, S. H. (2020). Measurement, Source-Profiling and Potential Toxicity of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in an Agrarian Soil. *Environmental Processes*, 7(3), 827-844.
- [8]Thiombane, M., Albanese, S., Di Bonito, M., Lima, A., Zuzolo, D., Rolandi, R., ... & De Vivo, B. (2019). Source patterns and contamination level of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in urban and rural areas of Southern Italian soils. *Environmental geochemistry and health*, 41(2), 507-528.

- [9] Soukarieh, B., El Hawari, K., El Hussein, M., Budzinski, H., & Jaber, F. (2018). Impact of Lebanese practices in industry, agriculture and urbanization on soil toxicity. Evaluation of the Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (PAHs) levels in soil. *Chemosphere*, 210, 85-92.
- [10] Liu, W., Ma, L., Abuduwaili, J., & Li, Y. (2017). Distribution, source analysis, and ecological risk assessment of polycyclic aromatic hydrocarbons in the typical topsoil of the Issyk-Kul Lake Basin. *Environmental monitoring and assessment*, 189(8), 1-11.

الفصل الرابع:

تحلل الهيدروكربونات العطرية

متعددة الحلقات

1.IV. مدخل

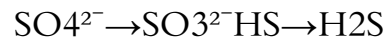
جذبت ملوثات التربة العضوية انتباه و اهتمام كبيرين بسبب تركيزها العالي , تركيبها المعقدة , استمرارها في التربة و حقيقة ان الحاضر يشكل تهديدا خطيرا لصحة الانسان . الهيدروكربونات العطرية متعددة الحلقات واحدة من أكثر العناصر العضوية انتشارا في التربة المحيطة بالمناطق الصناعية و كذا المناطق الحضرية نتيجة الانبعاثات الناتجة عن انشطتهم . لذا اصبح من الضروري الالتفات لها و ايجاد طرق لمعالجتها وتم اقتراح العديد من التقنيات لاحداث البحوث و الدراسات الجارية للتخلص من هذه الملوثات و التي تشمل الامتزاز الحراري و الاكسدة الكيميائية و المعالجة الحيوية .

2.IV. التحلل البيولوجي

بسبب السمية و صعوبة معالجة التربة الملوثة بالهيدروكربونات العطرية متعددة الحلقات تم اقتراح التحلل البيولوجي المعزز كحل لأنها عملية تحدث بشكل طبيعي في العديد من البيئات يمكن ان تتسرب هذه الملوثات الى باطن الارض في بيئة لاهوائية (غياب الاكسجين) الكائنات الحية الموجودة في هذه البيئات عبارة عن بيكتيريا لاهوائية الى حد كبير و قد اظهرت الابحاث ان لديهم القدرة على تحلل الالكانات و الهيدروكربونات العطرية احادية و متعددة الحلقات على الرغم من الظروف الهوائية فان التحلل البيولوجي غالبا ما يكون وسيلة علاج فعالة من حيث التكلفة و اقل تدخلا للبدائل . التحلل اللاهوائي غالبا مايكون بطيئا و يقلل من القدرات الانزيمية و يجد من المغذيات , ايضا مساراتها غالبا ما تكون غير مفهومة .

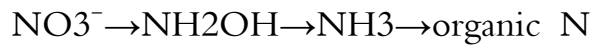
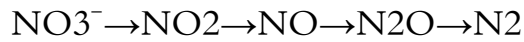
في المعالجة البيولوجية تستخدم المركبات العضوية كالكترولن الجهات المانحة اللازمة لمسارات التمثيل الغذائي يحدث التحلل الهوائي للهيدروكربونات العطرية متعددة الحلقات عبر عمليتين يمكنهم توليد الطاقة بارتباط اكسدة الركيزة عبر ارجاع مستقبل الكترولن طرفي بالتنفس غير الاوكسجين , او يمكنهم توليد الطاقة عبر مسار التخمر . تسمى هذه البيكتيريا المحللات المخمرة , تستخدم البيكتيريا اللاهوائية متقبلات الكترولنية بديلة مثل السولفات , نترات , المنغنيز , ثاني اكسيد الكربون للحصول على طاقة يتم ارجاع متقبلات الالكترولن والتي تساعد بدورها على الايض /التنفس البيكتيريا .

هذه المركبات غالبا ما يشار اليها بمتقبلات الالكترولن الطرفية بمعنى انهم يقبلون الالكترولنات كجزء من التنفس الخلوي . البيكتيريا التي ترجع الكبريتات هي كائنات كيميائية حيوية ترجع الكبريتات الى كبريتيد و الذي يمكن تحويله بعد ذلك العنصر الكبريت و احيانا الى حمض اميني يمكن للكائنات الحية التمثيلية استخدام الكبريتات كالكترولن اولى تحت الظروف اللاهوائية



ارجاع النترات تحدث عند استخدام النيتروجين او النترات كمستقبل الكترولن وحيد نزع النترات و تحويله الى نيتروجين جوي عبر النيتريت .

عن طريق امتصاص النيتروجين يقترن الكربون بدورة النيتروجين عن طريق ارجاع النترات الى امونيا وعمليات النترجة اللاحقة



بالاضافة الى الكبريتات و النترات و المعادن يمكن ايضا ان تستخدم الكائنات الحية الدقيقة المنغنيز و الحديد من خلال عملية تعرف باسم ارجاع المعادن التبادلية , يمكن ارجاع المعادن و توفير الطاقة الكيميائية المطلوبة للنمو بانشاء التدرجات الكهروكيميائية , باكسدة الجهات المانحة و ارجاع المعادن .

1.2.IV تحلل الهيدروكربونات العطرية متعددة الحلقات

غالباً ما تكون هذه المركبات شديدة التمرد و الثبات خاصة في التربة و الرواسب بسبب كراهيتها للماء و انخفاض قابليتها للذوبان في الماء . و تميل الى التراكم و تستمر و هناك اهتمام كبير بازالتها بسبب الاثار الضارة المحتملة على البيئة و صحة الانسان .

هناك عقبة اضافية امام تدهور الهيدروكربونات العطرية متعددة الحلقات و هي تعقيد بنيتها (حجمها) مما يزيد مقاومتها

يتم اضافة ركائز معينة و مانحين الكترولونات (تحفيز حيوي) امن اجل تعزيز قدرة التدهور اللاهوائي للنجاح في اطار زمني وجيز , ومع ذلك فانه

غالباً ما تكون العناصر الغذائية صعبة للغاية في البيئات الملوثة .

2.2.IV. الهيدروكربونات العطرية ثنائية الحلقة

التحلل البيولوجي للمركبات العطرية التي تحتوي على حلقتين مثل النفثالين يحدث بسهولة عن طريق البيكتيريا المرجعة للسلفات و اجهزة ازالة النيتروجين والتي تتحلل بمعدل اسرع في ظل ظروف ارجاع النترات من تحت ظروف ارجاع الكبريتات وبالتالي فهي تعتمد على مجموعة من المتغيرات مثل انواع السلالات , القدرات الانزيمية و ظروفها الاصلية الخاصة.

اما النجاح الاكبر لتدهور الهيدروكربونات العطرية في ظل ارجاع الكبريتات يعود الى حد كبير الى نسبة اكبر من مجموع السكان البيكتيرية كونها محللة للكبريتات و تكون حساسة للمتغيرات البيئية و الكيميائية .

بالاضافة الى ارجاع الكبريتات و ارجاع النترات قد تبين ان التحلل يتم بنجاح الى جانب ارجاع الحديد .

3.2.IV. الهيدروكربونات العطرية ثلاثية الحلقة

الفينانثرين كثيراً ما يتحلل بنجاح و غالباً ما يكون المركب الوحيد الذي يتحلل تحت ظروف ارجاع الكبريتات و هذا يرجع الى هيكله الزاوي والذي يمكن البيكتيريا من مهاجمته بسهولة .

عدد الدراسات التي ابلغت عن تدهور الهيدروكربونات العطرية ثلاثية الحلقات لا تزال قليلة نسبياً و عندما يحدث ذلك عادة في ظروف عملية معدلة .

تحدث معدلات تحلل الفينانثرين عند مستوى كبريتات مقدم 1.1 مم .

النفثالين و الفينانثرين و البيران يمكن تحليلها تحت ظروف نزع النيتروجين لتصبح متمعدنة كلياً الى CO₂

4.2.IV. الهيدروكربونات العطرية متعددة الحلقات عالية الوزن الجزيئي

تحللها محدود تحت ظروف كل من ارجاع الكبريتات و ارجاع النترات ولا يتم الا بلاغ عنها تحت ظروف ارجاع المعادن

الميثانوجينات هي واحدة من العديد من الاوراق البحثية المنشورة حديثاً التي تسلط الضوء على قدرة الهيدروكربونات العطرية متعددة الحلقات ذات الوزن الجزيئي العالي على التدهور بشكل كبير تحت الظروف الميثانوجينية او الميثانوجينية جزئياً

هناك حاجة الى الكثير من الابحاث المستقبلية من اجل تحسين تدهور الهيدروكربونات العطرية متعددة الحلقات لفهم

الامكانات و المسارات و الاليات الايضية التي يمكن ان يستخدمها هذه الملوثات لتحطيم الكائنات الدقيقة

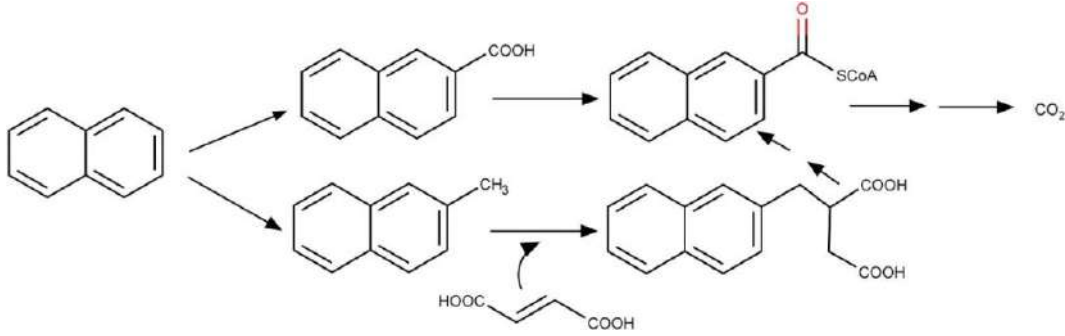
3.IV. العوامل المؤثرة في تحلل الهيدروكربونات العطرية

1.3.IV. تراكم النتريت

مستوى النترات و النتريت منخفضة 5 مم لتعزيز التدهور من الضروري الحفاظ على توازن منهجي مناسب داخل النظام

اللاهوائي خاصة حيث تكون الكائنات الدقيقة حساسة للتغيرات البيئية

2.3.IV. درجة الحرارة:



الشكل (09): آلية التحلل PAHs

احد العوامل الرئيسية التي تؤثر على معدلات التحلل اللاهوائي ، تأثير درجة الحرارة على معدل التحلل البيولوجي معقد للغاية و يعتمد على مجموعة كبيرة من العوامل مثل التركيب و الحالة الفيزيائية للهيدروكربونات ، المجتمع الميكروبي ، محتوى الماء ، ووفرة و نوع العناصر الغذائية الموجودة ، درجة الحرارة قادرة ايضا على تغيير الخصائص الكيميائية للهيدروكربونات

ابلق العديد من الباحثين عن نطاقات درجة الحرارة المثلى للبيكتيريا المختزلة للكبريتات التحلل الامثل حدث بين 28 و 35 درجة و ان 40 كان التحلل احسن من 20 .

لكن 30 ° و 40 ° مع تراكيز منخفضة للهيدروكربون زيادة درجة الحرارة تزيد من امتصاص الهيدروكربونات العطرية متعددة الحلقات و قابليتها للذوبان تأثر على التواتر البيولوجي في درجات الحرارة المنخفضة يتم استعمال مواد خافضة للتوتر السطحي لنقل الملوثات و أيضا زيادة التواتر البيولوجي في البيئات الباردة و القاسية و هذا يتم في معالجة الأس الهيدروجين

3.3 IV. تحولات الاس الهيدروجيني و التوازن المنتظم :

يمكن ان تؤثر تحولات درجة الحموضة على معدلات التمثيل الغذائي و النمو وكذلك تحديد مدى توافر مستقبلات الالكترود لذلك من الضروري مراقبة الاس الهيدروجيني .

البيئات المحايدة يمكن ان تصبح غير متوازنة نتيجة العمليات الكيميائية الحيوية و التي من شأنها ان تحول الاس الهيدروجيني الى حالة غير مواتية ، غالبا تجاه قيم الاس الهيدروجيني الحمضية هذه الظاهرة راجعة الى انتاج CO2 و H2S اثناء التحلل البيولوجي اللاهوائي .

تزداد مستويات تحلل الهيدروكربونات مع زيادة الرقم الهيدروجيني في المجال الحمضي الى القاعدي قليلا و الوصول الى الحالة المثلى بين 7 و 8 .

IV. 4.3. مستويات الملوحة

بالضافة الى درجة الحرارة و الس الهيدروجيني و درجة الحرارة هناك عامل اخر يؤثر في معدلات التحلل و هي الملوحة , غالبا ما ينظر الى البيئات ذات الملوحة العالية على انها مائية مثل البحار و المحيطات و يتم تجاهل الاراضي الملوثة . التربة ذات درجات عالية من الملوحة تمثل حوالي 40% من اراضي العالم وهي ملوثة بما في ذلك التربة المالحة القاعدية . تحدد الظروف الملحية من نشاط البيكتيريا بسبب مذاق الاملاح غير المفضل لها والقيمة المثلى للتحلل الحيوي تكون [1]

IV. 4.1. التحلل الكيميائي

يمكن استخدام الاكسدة الكيميائية في الموقع لاصلاح التربة الملوثة بالهيدروكربونات العطرية متعددة الحلقات , انظمة الاكسدة النموذجية محدودة بالبيئة الحمضية الازمة لتفاعلات فنتون .

مؤكسد قوي صديق للبيئة يتفاعل بدرجة عالية مع الهيدروكربونات العطرية متعددة الحلقات تنتج عنه مركبات مهلجنة محدودة .

معدل التحلل كان تقريبا 84% ل 0.90 مول/كجم من ثاني اكسيد الكلور , تم تقسيم عملية التحلل الى مرحلتين سريعة(اقل من ساعة) و بطيئة (1-48 ساعة) ازالة الهيدروكربونات العطرية متعددة الحلقات تم تثبيته بشكل جيد عند مستويات الاس الهيدروجيني الاعلى , و لكن تحلل اكثر من 70 % من الهيدروكربونات عند درجة حموضة التربة النموذجية من 5 الى 7 . المعالجة الكيميائية مواتية لازالة الهيدروكربونات العطرية متعددة الحلقات الممتصة في التربة تفاعلات فنتون هي تفاعل شاردة شاردة الحديد الثنائية و الماء الاوكسجيني للحصول على مؤكسد قوي والذي يستطيع فعلا ان يقلل من تركيز الهيدروكربونات في التربة و من اجل الحفاظ على نشاط شاردة الحديد و الحالة المستقرة .

يجب المحافظة على درجة حموضة التربة بين (2.8-3) من الصعب الحفاظ على درجة الحموضة هذه لان لها تاثير سلبي على خصائص التربة , قام فنتون بتعديل انظمة الاكسدة باستعمال اكاسيد الحديد و مركبات الحديد كعوامل محفزة , و مع ذلك فان هذه النظمة المحسنة لها ايضا قيود مثل انخفاض كفاءة الاكسدة و تسمم البيئة .

انظمة البرسلفات المنشطة تنتج عادة الجذور الحرة مثل، والتي تقوم باكسدة الهيدروكربونات العطرية متعددة الحلقات . تتضمن طرق التنشيط الشائعة استخدام المعادن القواعد و التنشيط الكهربائي و التنشيط الحراري , البرسلفات المنشط هي العامل المؤكسد الاكثر استخداما لمعالجة التربة لانها امنة نسبيا و طويلة الامد .

لقد ثبت ان دي اكسيد الكلور يبدأ بمهاجمة الذرات في المركب المستهدف التي لديها اعلى نسبة للكثافة الالكترونية ياخذ الكترون حتى يتشكل المركب المستهدف "وسيط تفاعلي" و بالتالي يتم ارجاعه الى كلوريت , يمر هذا الوسيط بارتباط جذري ثم اعادة ترتيب .

IV. 4.2_ العوامل الكيميائية المؤثرة في تحلل الهيدروكربونات العطرية متعددة الحلقات:

1.2.4.IV. البنية و التكوين الجزيئي للمركبات

من العوامل الرئيسية التي تؤثر على تحلل الهيدروكربونات العطرية متعددة الحلقات هي البنية , كان معدل رد فعل ثاني اكسيد الكلور و الانتراسين اعلى بكنير ممنن ثاني اكسيد الكلور و الفينانثرين لان جزيئات الانتراسين لها ترتيب خطي بينما الفينانثرين لها شكل زاوي .

2_2_4.IV الشحنة السالبة

حيث تحدد ذرات الكربون في الهيدروكربونات العطرية متعددة الحلقات اذا كانت قدرتها على التبرع بالالكترن مواتية او لا .

3.2.4.IV. تأثير تركيز ClO_2 على تحلل الهيدروكربونات العطرية متعددة الحلقات:

كلما زاد تركيزه زاد تدهور الهيدروكربونات العطرية متعددة الحلقات و ذلك في غياب المحفزو ذلك بالنسبة لقيمة مرجعية كما هو الحال في هذه الدراسة , حيث كلما كان التركيز اقل من 0.90 نقص تحلل الهيدروكربونات العطرية متعددة الحلقات والتي تعتبر قيمة مثلى .

4.2.4.IV. الاس الهيدروجيني

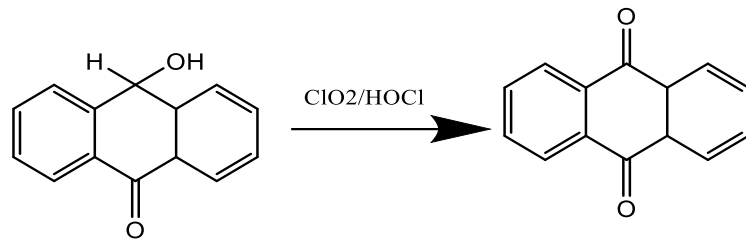
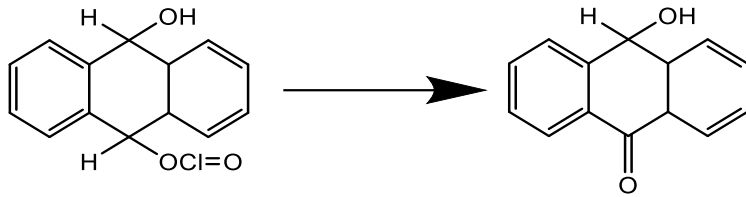
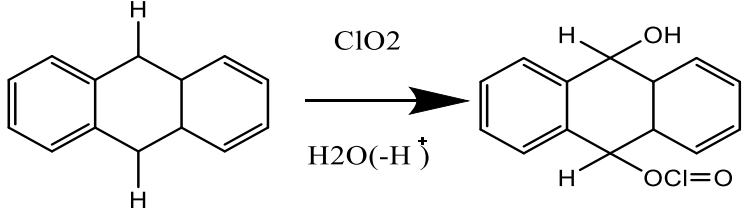
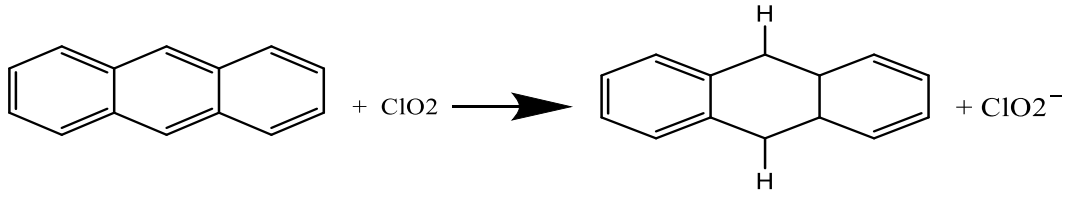
ارتفاع قيم الاس الهيدروجيني ادت الى انخفاض معدلات تحلل الهيدروكربونات العطرية متعددة الحلقات حيث تحللت في مجموعة من قيم الاس الهيدروجيني الحمضية الى المتعادلة قليلا التي تمتلكها معظم انواع التربة .

5.2.4.IV. درجات الحرارة

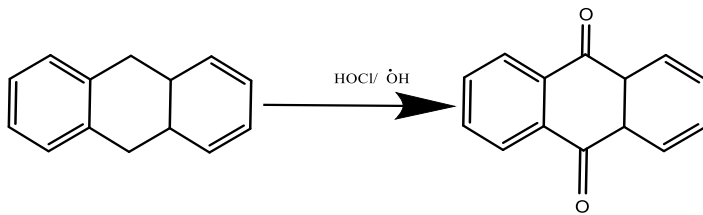
زادت درجة الحرارة من كفاءات اكسدة الهيدروكربونات العطرية متعددة الحلقات لكنها كانت اقل تأثيرا مقارنة بجرعة او قيمة الاس الهيدروجيني , و بالتالي درجة الحرارة ليست عاملا مهما في كفاءة ازالة الهيدروكربونات العطرية متعددة الحلقات بالاكسدة ب .

6.2.4.IV. المعالجات الكيميائية

المعالجة المسبقة تساعد الهيدروكربونات العطرية على التحلل و يعود ذلك على الارجح الى زيادة توافرها بعد المعالجة [2]



Oxidation directe



Oxidation Indirecte

الشكل (10): الآلية المقترحة لتدهور الانتراسين في نظام اكسدة clo₂

1.5.IV. الامتصاص الحراري

يعد الامتصاص الحراري احدى الطرق التي لها فترة معالجة قصيرة نسبيا , و قد حضي الامتصاص الحراري باهتمام متزايد بسبب مميزاته مثل ملائمته لانواع مختلفة من الملوثات و قصر وقت المعالجة و الكفاءة العالية و السلامة العالية , درجة حرارة المعالجة هي 250 درجة مئوية التي تقلل التراكيز الى قيمة و درجة حرارة 450 هي نقطة احتراق لجميع الملوثات . تم جمع العينات في ثلاث مناطق في روسيا و هي منطقة تندرا و تم اجراء المسح البيئي في صيف 2015 , اما في منطقة تايجا تم اجراء المسح البيئي في صيف 2017 , وفي منطقة السهوب و الغابات تم اجراء مسح بيئي في صيف 2018 .

كانت تراكيز الهيدروكربونات العطرية متعددة الحلقات في منطقة تندرا كان مستوى تلوث التربة بالغ الاهمية (>5000) و يشير هذا باكثر من 100 ضعف المستوى المسموح به .

و في منطقة تايغا الطبيعية وجد ان تركيز 9 عينات من اصل 21 عينة تجاوز المستوى المسموح به, وفي منطقة السهوب و الغابات بتقييم التراكيز وجد انها تجاوزت المستوى المسموح به في 3 عينات من اصل 5 في التربة .

وكانت تراكيز الهيدروكربونات العطرية متعددة الحلقات قبل و بعد المعالجة لعينات التربة في منطقة تايغا في 9 عينات كالتالي في 3 عينات الاولى 7000 و 5650 و 3540 مغ/كغ , انعدمت قيمة التراكيز بعد المعالجة , و في 3 عينات الثانية كانت 6650 و 7200 و 7950 مغ/كغ , بعد المعالجة اصبحت 360 و 410 و 130 مغ/كغ . وفي الموقع الثالث كانت 16300 و 24850 و 9100 و بعد المعالجة اصبحت 20 و 1 و 1 مغ/كغ .

اما في منطقة السهوب و الغابات وجد ان 3 عينات كان تركيز الهيدروكربونات العطرية متعددة الحلقات 2190 و 8000 و 2060 مغ/كغ لتصبح بعد المعالجة 415 و 670 و 345 مغ/كغ .

في منطقة تندرا كان مستوى التلوث مسموح به في 3 عينات من اصل 5 عينات . [3]

2.5.IV. تأثير درجة الحرارة

في هذه الدراسة و تحت تأثير درجات الحرارة مختلفة (200-400-600 °) و اوقات معالجة مختلفة (15-30-45-60 د) زادت كفاءة المعالجة مع زيادة درجة الحرارة من 200 الى 400 درجة مئوية و مع زيادة وقت المعالجة . و قد وجد انه بعد 15 دقيقة من العلاج كان متوسط كفاءة الازالة 96 % عند 200 درجة مئوية , عند 400 كان متوسط الازالة 98 % و 600 درجة مئوية كان 99 % , في حالة الامتصاص الحراري تكون درجة الحرارة العالية و المنخفضة واضحة و لكنها مصنفة على انها حوالي 300 الى 350 درجة مئوية , درجة الحرارة العالية تدمر بنية التربة و تتطاير المادة العضوية و تحلل الكربونات في معادن التربة من غير المناسب اعادة استخدام التربة بعد المعالجة . لكن لا يوجد اختلاف كبير بين المعالجة في درجتي حرارة 400 و 600 [4]

- [1] Wartell, B., Boufadel, M., & Rodriguez-Freire, L. (2021). An effort to understand and improve the anaerobic biodegradation of petroleum hydrocarbons: A literature review. *International Biodeterioration & Biodegradation*, 157, 105156.
- [2] Sun, Y., Niu, W. K., Hu, X. J., Ma, X. H., Sun, Y. J., & Wen, Y. (2020). Oxidative degradation of polycyclic aromatic hydrocarbons in contaminated industrial soil using chlorine dioxide. *Chemical Engineering Journal*, 394, 124857.
- [3] Bykova, M. V., Alekseenko, A. V., Pashkevich, M. A., & Drebenstedt, C. (2021). Thermal desorption treatment of petroleum hydrocarbon-contaminated soils of tundra, taiga, and forest steppe landscapes. *Environmental Geochemistry and Health*, 1-16.
- [4] Choi, B., Lee, S., & Jho, E. H. (2020). Removal of TPH, UCM, PAHs, and Alk-PAHs in oil-contaminated soil by thermal desorption. *Applied Biological Chemistry*, 63(1), 1-6.

الخاتمة

الخاتمة

في محاولة لتسليط الضوء على المصادر و الانماط الرئيسية المحتملة لتلوث التربة بالهيدروكربونات العطرية متعددة الحلقات ذات الاولوية لووكالة حماية البيئة الامريكية و اظهار المجالات الرئيسية المقلقة فضلا عن اعطاء دلالة على اكثر المصادر المحتملة لهذه الملوثات الا و هي الانشطة البشرية , لذلك يجب بذل جهود متضافرة من قبل السلطات المناسبة لتنظيف المواقع الملوثة و ايضا اتخاذ تدابير التخفيف الاخرى لتقليل الخطر على الانسان وعلى البيئة.

الملخص

في هذه الدراسة تم تقييم تراكيز وسمية و مصادر الهيدروكربونات العطرية متعددة الحلقات في التربة و التي تشكل تهديد كبيرا على النظام البيئي و صحة الانسان , و تم تصنيف 16 مركب عطري من قبل الوكالة الامريكية لحماية البيئة كمركبات مسببة لامراض للانسان و خاصة "البنزو ا بيرين" و صنف الاول من حيث الاضرار الناجمة عنه .

يتم تحليل الهيدروكربونات العطرية متعددة الحلقات باستعمال تقنيات عالية الاداء و دقيقة المتمثلة في الكروماتوغرافيا الغازية , الكروماتوغرافيا الغازية -مطياف الكتلة , كروماتوغرافيا السائلة عالية الاداء و الاشعة فوق البنفسجية .

و تم تحديد مستوى تلوث التربة حسب معيار المجلس الكندي للوزراء .

لهذا اقترحت بعض طرق تحلل الهيدروكربونات العطرية متعددة الحلقات لمعالجة التربة الملوثة المدروسة حاليا المعالجة البيولوجية , المعالجة الكيميائية و الامتصاص الحراري .

الكلمات المفتاحية

اخذ العينة , استخلاص, التحلل

In this study we evaluate the concentration toxicity and sources of PAHs in soil which pose a major threat to the ecosystem and human health

16 hydrocarbons have been classified by USEPA as disease-causing

Benzo [a]pyren was classified as the first in terms of damage caused by it

Polycyclic aromatic hydrocarbons are analysed using high-performance and accurate techniques such as gas chromatography , gas chromatography-mass spectrometry , high performance liquid chromatography and ultraviolet radiation

The level of soil contamination was determined according to the Canadian Council of Ministers standard

So we proposed some methods of decomposing PAHs to treat the contaminated soils currently studied : biological treatment , chemical treatment and thermal absorption

Key words :

Decomposition , extraction , sampling