**وزارة التعليـم العالـي والبحـث العلمـي**

**جامعـة قاصـدي مربـاح ورقلـة**

**كليـة الرياضيات وعلـوم المـادة**

**قسـم الكيمياء**

**مذكـرة مقدمة لنيل شهادة ماستر أكاديمي**

**فـي كيـمياء المحيط**

**من إعداد: بوزيد فاطمة، قادرين ايمان**

**بعنـوان**

# دراسة تحليلية حول طرق معالجة التربة الملوثة بالهيدروكربونات العطرية متعددة الحلقات

**نوقشت يوم:** 2022/06/08 **أمام لجنة المناقشة:**

| | | |
|---|---|---|
| زاوي منال | أستاذ محاضر "أ" | رئيسا |
| بن منين عبد القادر | أستاذ محاضر "أ" | مناقشا |
| شاوش خولة | أستاذ محاضر "ب" | مقررا |

**السنة الجامعية : 2021 / 2022**

# شكر وعرفان

{وَآخِر دَعْوَاهُمْ أَنْ الْحَمْد لِلَّهِ رَبّ الْعَالَمِينَ}

نتوجه بالشكر الكبير ل الله سبحانه وتعالى الذي وفقنا لإنجاز هذا العمل أولا ثم ، نتوجه بالشكر والتقدير إلى مشرفنا الأستاذة الفاضلة خولة شاوش ، لما قدمته لنا من نصح وتوجيه ، وبذلها الجهد واقتطاع الكثير من وقتها لمتابعة المذكرة ، وكما نتقدم بالعرفان أعضاء لجنة المناقشة : الاستاذة منال زاوي ،الأستاذ عبد القادر بن منين، كما لا ننسى أيضا أن نتقدم بخالص الشكر إلى كل من قدم لنا عوناً أو أمدنا بالمعلومات اللازمة لإتمام هذا البحث ، ونسأل الله عز وجل أن يكون هذا البحث لرفعة وخدمة الإسلام والمسلمين ، وأن يكون في ميزان حسناتنا يوم لا ينفع مال ولا بنون إلا من أتى الله بقلب سليم.

# إهداء

أهدي هذا العمل المتواضع للشمس التي أنارت حياتي

وأظهرت لي الحب بكل حواسها والتي دخلت إلي

بمشاعرها الجميلة وحنانها

أمي الحبيبة**"حدي دبه"**

أهديه من أجل سر كبريائي ، الشمعة التي تحترق لتنويرنا

أبي الغالي**" أحمد بوزيد "**

أهديه لأخواتي: **فتيحة وسعاد**

أهديه لإخواني: **إبراهيم, عبد المجيد, نصر الدين,**

**محمد البشير, محمد وزين العابدين**

أهديه لأعز صديقاتي وعشيراتي اللاتي أستندي في حياتي ومسيرتي.

**فاطمة**

# اهداء

أهدي هذا العمل إلى الشخص الذي زرع في روحي الطموح
والمثابرة، والدي عزيزي "احمد"،
و إلى الشخص الذي أدخل طعم الحياة والشعور بالمسؤولية أمي
العزيزة "كريمة"،كما أهدي هذا العمل لأخواتي العزيزات صبرينة، هاجر، زينب،وشقيقي العزيز محمدوابنة اختي العزيزة لجين
اهديه الى كل عائلة "قادرين"و عائلة "طرابلسي"
أهدي هذا العمل إلى تلك الخطوط لا تكفي لتسميتها، أصدقائي،
أهديها لجميع المعلمين وإلى جميع المعلمات الذين أوضحوا طريقي إلى المعرفة،
في النهاية، أهديها لأولئك الذين شجعوني على الوصولإلى وجهتي: النجاح.

**ايمان**

# قائمة الاختصارات

| المختصر | معنى المختصر باللغة العربية | معنى المختصر باللغة الأجنبية |
|---|---|---|
| **CD** | سيكلوديكسترين | Cyclo dixtryne |
| **DNA** | الحمض النووي الريبي منقوص الأكسجين | Deoxyribonucleic acid |
| **HAN** | الهيدروكربونات العطرية متعددة النوى | Hydrocarbures aromatiques polynucléaires |
| **HMW PAHs** | الهيدروكربونات العطرية متعددة الحلقات عالية الوزن الجزيئي | High molecular weight |
| **IARC** | الوكالة الدولية لبحوث السرطان | International Agency for Research on Cancer |
| **ISCO** | الأكسدة الكيميائية | Chemical oxidation |
| **LMW PAHs** | الهيدروكربونات العطرية متعددة الحلقات منخفضة الوزن الجزيئي | Low molecular weight |
| **PAHs** | الهيدروكربونات العطرية متعددة الحلقات | polycyclic aromatic hydrocarbons |
| **PMS** | بيروكسي مونوسلفات | Peroxymonosulfate |
| **PoPs** | المركبات العضوية الثابتة | persistent organic pollutants |
| **RNA** | الحمض النووي الريبي | Ribonucleic Acid |
| **UE** | الاتحاد الأوروبي | European Union |
| **USEPA** | وكالة حماية البيئة الأمريكية | US Environmental Protection Agency |

# قائمة الجداول


| رقم الجدول | عنوان الجدوال | الصفحة |
|---|---|---|
| **الجدول (1)** | خصائص الـ 16 الهيدروكربونات العطرية متعددة الحلقات الرئيسية التي تم اختيارها كمواد ملوثة ذات أولوية من قبل وكالة حماية البيئة الأمريكية (USEPA) | **13** |
| **الجدول (2)** | معالجة الهيدروكربونات العطرية متعددة الحلقات والتربة الملوثة عن طريق غسل التربة المعززبالميثيل- بيتا-سيكلوديكسترين المتتالي - الزيادة الميكروبية: تقييم مختبري | **38** |
| **الجدول (3)** | معالجة التربة باستخدام غسل التربة متبوعًا بأكسدة الأوزون | **39** |
| **الجدول (4)** | المعالجة الفيزيائية والكيميائية للتربة الملوثة بالهيدروكربونات العطرية متعددة الحلقات | **40** |
| **الجدول (5)** | إمكانية استخدام البكتيريا الشعاعية الداخلية في معالجة التربة الملوثة بالهيدروكربونات البترولية | **41** |
| **الجدول (6)** | تحلل الهيدروكربونات العطرية متعددة الحلقات ذات الوزن الجزيئي المنخفض بواسطة الكائنات الحية الدقيقة المعزولةمن التربة الملوثة | **43** |
| **الجدول (7)** | مجتمع بكتيري مهين بالهرمونات العطرية متعددة الحلقات المخصب بالتربة الزراعية الملوثة وفائدته في المعالجة الحيوية الميكروبية | **45** |
| **الجدول (8)** | المعالجة النباتية بمساعدة الفاعل الحيوي لاستخدامات التربة الصناعية المتعددة الملوثات زهرة الشمس (Helianthusannuus.L) | **46** |
| **الجدول (9)** | معالجة كهربائية بيولوجية على نطاق تجريبي للتربة الملوثة بشدة بالهيدروكربونات العطرية متعددة الحلقات من موقع مصنع فحم مهجور | **47** |
| **الجدول (10)** | المعالجة الحيوية للأراضي الزراعية الملوثة بالهيدروكربونات العطرية متعددة الحلقات: تجربة ميدانية | **48** |
| **الجدول (11)** | الأكسدة الكيميائية للهيدروكربونات العطرية متعددة الحلقات في المركزات من تطهير التربة الملوثة | **49** |
| **الجدول (12)** | من التربة الصناعية (PAHs) إزالة الهيدروكربونات العطرية متعددة الحلقات باستخدام ضوء الشمس والأشعة فوق البنفسجية | **50** |
| **الجدول (13)** | اختيار مادة مؤكسدة لمعالجة التربة القديمة الملوثة بالهيدروكربونات العطرية متعددة الحلقات عن طريق الأكسدة الكيميائية في الموقع | **52** |
| **الجدول (14)** | استخدام البرسلفات المنشط في إزالة الهيدروكربونات البترولية من التربة الملوثة بالنفط الخام | **53** |
| **الجدول (15)** | استخدام الفاعل بالسطح توين 80 لتعزيز أكسدة فنتون للهيدروكربونات العطرية في التربة المعالجة مسبقًا بكواشف فينتون (PAHs) متعددة الحلقات | **54** |
| **الجدول (16)** | مساهمة عالية في التحول الهيدروكربوني أثناء إزالة الهيدروكربونات العطرية متعددة الحلقات من التربة والصلصال والطين بالمعالجة الحرارية عند درجة حرارة 100- 200 درجة مئوية | **55** |
| **الجدول (17)** | إزالة البينزو (أ) البيرين من التربة الملوثة بالزيت بواسطة العلاجات الحرارية الخالية من الأكسجين | **56** |
| **الجدول (18)** | الذوبان المعزز بالرامنوليبيد والتحلل البيولوجي للهيدروكربونات العطرية متعددة الحلقات في التربة بعد المعالجة البيولوجية التقليدية | **57** |
| **الجدول (19)** | إمكانات أكسدة بيرسلفات متكاملة والتحلل البيولوجي بنقص الأكسجين من الهيدروكربونات العطرية متعددة الحلقات في التربة تحت السطحية القديمة | **59** |

# قائمة الاشكال


| الشكل | عنوان الشكل | الصفحة |
|---|---|---|
| **الشكل (01)** | اشكال التلوث البيئي | **04** |
| **الشكل (02)** | التركيبة الكيميائية لـ PAHS 16 ذات الأولوية من الوكالة الامريكية لحماية البيئة | **10** |
| **الشكل (03)** | مصيرPAHS في التربة | **18** |
| **الشكل (04)** | تفاصيل الهجرة في تقنية المعالجة الكهربائية | **25** |
| **الشكل (05)** | الطرق الكيميائية لمعالجة التربة الملوثة ب الهيدروكربونات العطرية متعددة الحلقات | **27** |
| **الشكل (06)** | رسم تخطيطي للامتصاص الحراري في الموقع. | **30** |
| **الشكل (07)** | آلية التدفئة بالترددات الراديوية | **30** |
| **الشكل (08)** | آلية التزجيج في الموقع ،حيث يتضمن صهر ودمج الملوثات والتربة في منتج نهائي زجاجي مستقر | **31** |
| **الشكل (09)** | مدرج تكراري يوضح عدد المقالات البحثية المنشورة خلال الفترة مابين 2010- 2022 حول موضوع طرق معالجة التربة الملوثة بالهيدروكربونات العطرية متعددة الحلقات في قاعدة البيانات .Sience Direct | **37** |

# الفهرس


| الصفحة | الرقم |
|---|---|
| شكر و عرفان | i |
| إهداء | ii |
| قائمة الاختصارات | iii |
| قائمة الجداول | iv |
| قائمة الأشكال | v |
| الفهرس | vii |
| **الفصل الأول :عموميات حول تلوث التربة** | |
| مقدمة عامة | 1 |
| تمهيد | 3 |
| **I - عموميات حول تلوث التربة** | 3 |
| I-1 مفهوم التلوث | 3 |
| I-2 أشكال التلوث | 3 |
| I-1-2 تلوث الهواء | 3 |
| I-2-2 تلوث المياه | 3 |
| I- 2- 3 تلوث التربة | 4 |
| I-4-2 أشكال أخرى من التلوث | 6 |
| خلاصة | 6 |
| قائمة المراجع | 7 |
| **الفصل الثاني :عموميات حول الهيدروكربونات العطرية متعددة الحلقات** | |
| تمهيد | 8 |
| II- عموميات حول الهيدروكربونات العطرية متعددة الحلقات | 9 |
| II-1 تعريفها | 9 |
| II-2 مصادرها | 10 |
| II-3 آلية تكوين الهيدروكربونات العطرية متعددة الحلقات | 10 |
| II-4 الخصائص الفيزيائية والكيميائية | 11 |
| II-4-1 الذوبانية | 11 |
| II-4-2 معامل فصل الأوكتانول / الماء | 11 |
| II-4-3 ضغط البخار | 12 |
| II-5 الخصائص الفيسولوجية | 15 |
| II-6 تصنيف الهيدروكربونات العطرية متعددة الحلقات | 15 |
| II-6-1 التصنيف حسب عدد الحلقات | 15 |
| II-6-2 التصنيف حسب معيار التسرطن | 15 |

| | |
|---|---|
| II-6-3 التصنيف حسب السمية | 16 |
| II-7 سميتها | 16 |
| II-8 سلوك الهيدروكربونات العطرية متعددة الحلقات في التربة | 17 |
| II-9 حدود سمية المركبات الهيدروكربونية العطرية متعددة الحلقات في التربة و النبات | 18 |
| خلاصة | 19 |
| قائمة المراجع | 20 |
| **الفصل الثالث : طرق معالجة التربة الملوثة الهيدروكربونات العطرية متعددة الحلقات** | |
| تمهيد | 24 |
| III- طرق معالجة التربة الملوثة بالهيدروكربونات العطرية متعددة الحلقات | 24 |
| III-1 طرق المعالجة الفيزيائية | 24 |
| III-1 -1 الاستخلاص بالمذيبات / غسل التربة | 24 |
| III-1-2 المعالجة الكهربائية | 25 |
| III-2 طرق المعالجة الكيميائية | 25 |
| III-2-1 الأكسدة الكيميائية في الموقع"ISCO" | 25 |
| III-2-2 الأكسدة الكيميائية الضوئية | 27 |
| III-3 طرق المعالجة البيولوجية | 27 |
| III -1-4 المعالجة البيولوجية في الموقع | 28 |
| III-3-2 المعالجة البيولوجية خارج الموقع | 28 |
| III-4 طرق المعالجة الحرارية | 29 |
| III-4-1 الامتزاز الحراري | 29 |
| III-4-2 التدفئة بالترددات الراديوية / التسخين بالميكروويف | 30 |
| III-4-3 التزجيج في الموقع | 31 |
| III -5 التقنيات الهجينة | 31 |
| III-6 المعالجة بمساعدة الفاعل بالسطح | 32 |
| III-7 اختيار واعتماد العلاج المستدام المناسب | 32 |
| خلاصة | 33 |
| قائمة المراجع | 34 |
| **الفصل الرابع : تحليل دراسات سابقة** | |
| تمهيد | 37 |
| IV– 1 تحليل دراسات سابقة | 38 |
| IV - 2 تحليل و مناقشة أهم النتائج المتحصل عليها | 60 |
| IV-2 - 1 طرق المعالجة الفيزيائية | 60 |
| IV- 2 -2 طرق المعالجة البيولوجية | 61 |
| IV- 2 - 3 طرق المعالجة الكيميائية | 63 |
| IV- 2 - 4 التقنيات المهجنة او المتكاملة | 64 |

| | |
|---|---|
| IV- 2 - 5 طرق المعالجة الحرارية | 64 |
| IV- 2- 6 المعالجة بمساعدة المواد الخافضة للتوتر السطحي | 65 |
| قائمة المراجع | 66 |
| خلاصة عامة | 70 |
| **الملاحق** | |

# المقدمة العامة

## المقدمة العامة

التربة هي مصفوفة بيئية مهمة لدعم حياة جميع الكائنات الحية بشكل مباشر أو غيرمباشر، فهي تعتبر الحوض النهائي لجميع الملوثات. يؤثر وجود المعادن الثقيلة والمبيدات الحشرية وثنائي الفينيل متعدد الكلور والهيدروكربونات العطرية متعددة الحلقات (PAHs) على جميع أشكال الحياة نظرًا لأن هذه المواد الكيميائية مرتبطة بالسمية والطفرات والسرطنة [1].

استمرار هذه المواد الكيميائية في التربة يشكل تهديدا لصحة الإنسان ،وتعتبر الهيدروكربونات العطرية متعددة الحلقات من أكثر الملوثات العضوية الثابتة (PoPs) شيوعا خاصة في المناطق الصناعية الحضرية التي تساهم بشكل كبير في انبعاثها في الجو ثم إلى التربة، والتي كلما زادت الكثافة السكانية وبالتالي زيادة الأنشطة البشرية التي تعد من أهم مصادرها. الهيدروكربونات العطرية متعددة الحلقات هي ملوثات مستقرة نسبيًا تظهر طبيعة غير متقنة في التربة ، بها حلقتان أو أكثر من حلقات البنزين ، وقد تم الاستشهاد بـ 16 منها على أنها ملوثات ذات أولوية من قبل وكالة حماية البيئة في الولايات المتحدة (USEPA) نظرًا لأنها تسبب الأورام ، وماسخة ، وخصائص الطفرات الجينية. تنشا الهيدروكربونات العطرية متعددة الحلقات في البيئة الطبيعية من الاحتراق غير الكامل للمواد العضوية ، بما في ذلك الوقود الأحفوري والكتلة الحيوية ، والأنشطة الزراعية والتعدينية والصناعية ، أو من مدخلات جغرافية طبيعية [2].

بالنظر إلى الخصائص السامة وثبات الهيدروكربونات العطرية متعددة الحلقات في التربة ، يصبح استصلاح التربة الملوثة بالهيدروكربونات العطرية متعددة الحلقات أمرًا ضروريًا. العلاجات المنفذة لمعالجة التربة عديدة ولسنوات حتى الآن، تم تطوير تقنيات جديدة. في هذا المجال، تعتبر تقنيات المعالجة البيولوجية الحرارية والفيزيائية والكيميائية هي الأكثر انتشارًا، بالإضافة إلى تقنية المعالجة المهجنة.

هذا العمل عبارة عن دعم بيبليوغرافي، مقسم إلى أربع فصول حيث تضمن :

**الفصل الأول :** عرض عموميات حول تلوث التربة وملوثاتها.

**الفصل الثاني :** قدم البيانات المتعلقة بالهيدروكربونات (المصادر ، الطبيعة ، السمية ، إلخ) .

**الفصل الثالث :** تضمن طرق معالجة التربة الملوثة بالهيدروكربونات العطرية متعددة الحلقات الأكثر انتشارا.

**الفصل الرابع :** تحليل دراسات سابقة خلال السنوات الأخيرة ومناقشة أهم نتائجها.

**[1]** Sakshi, S. K. Singh & A. K. Haritash (2019). Polycyclic aromatic hydrocarbons: soil pollution and remediation. International Journal of Environmental Science and Technology vol 16, pages 6489–6512.

**[2]** Manish Kumar a Nanthi S. Bolan b,c,d , Son A. Hoang d , Ankush D. Sawarkar e , Tahereh Jasemizad f , Bowen Gao g , S. Keerthanan h , Lokesh P. Padhye f , Lal Singh a , Sunil Kumar a , Meththika Vithanage h , Yang Li i , Ming Zhang i , M.B. Kirkham j , Ajayan Vinu k , Jorg ¨ Rinklebe l '(2021). Remediation of soils and sediments polluted with polycyclic aromatic hydrocarbons: To immobilize, mobilize, or degrade?. Journal of Hazardous Materials 420 (2021) 126534.

# الفصل الاول

## عموميات حول تلوث التربة

## تمهيد

يعد التلوث من اخطر المشكلات و الأزمات التي تهدد كل أشكال العناصر الحية.يؤدي تلوث التربة إلى الإخلال بجميع أشكال الحياة فهي تعتبر الحوض النهائي لجميع الملوثات،ومنها تنتقل عبر عمليات مختلفة إلى الكائنات الحية يستعرض على الفصل ملخص حول التلوث عامة و تلوث التربة خاصة.

## I -1 مفهوم التلوث

يُعزى مصطلح التلوث إلى وجود مادة يجب ألا يكون تركيزها مساويًا أو أكبر من مستوى التركيز المرجعي بمعنى آخر ، الملوث هو مادة غير مرغوب فيه بالرغم من أنه لا يجب أن يكون ضاًرا. بينما يشير التلوث إلى الوجود مادة ملوثة ضارة بالكائنات الحية أو البنية التحتية [1] .

## I -2 أشكال التلوث

### I -2-1 تلوث الهواء :

تلوث الهواء هو تغيير نقاء الهواء بواسطة مادة أو أكثر من المواد أو الجسيمات الموجودة بتراكيز ولفترة زمنية كافية لإحداث تأثير سام. يتكون الهواء من 78٪ نيتروجين، و21٪اكسجين، و1٪ ارغان، و 0.04٪ ثاني أكسيد الكربون. وجميع المواد الغريبة عن هذه التركيبة تسبب تلوث الهواء.ملوثات الهواء إما صلبة (رماد، سخام)، أو غازية (مادة عضوية متطايرة، ثاني أكسيد الكبريت، حمض الهيدروكلوريك، الخ)، قطرات سائلة أو مخاليط مختلفة من هذه الأشكال [1] .

### I -2-2 تلوث المياه :

تلوث المياه (أو التلوث المائي) هو تلوث المسطحات المائية ، عادة نتيجة للأنشطة البشرية ، بطريقة تؤثر سلبًا على استخداماتها المشروعة [2] . يؤدي تلوث المياه إلى تقليل قدرة جسم الماء على توفيره. خدمات النظام البيئي التي قد توفرها بخلاف ذلك. تشمل المسطحات المائية على سبيل المثال البحيرات والأنهار والمحيطات وطبقات المياه الجوفية والخزانات والمياه الجوفية. ينتج تلوث المياه عند إدخال الملوثات في هذه المسطحات المائية. يمكن أن يُعزى تلوث المياه عادةً إلى أحد المصادر الأربعة: مياه الصرف الصحي والصناعة والزراعة والجريان السطحي للمناطق الحضرية بما في ذلك مياه الأمطار [3].

## I - 2-3 تلوث التربة :

التربة هي إحدى موارد البيئة المتجددة تتكون من مواد صلبة عضوية وغير عضوية ,وتعد من العناصر البيئية بعد الهواء والماء , فهي تؤلف جزءا لا يتجزأ من المنظومة البيئية، بحيث تتبادل المادة والطاقة مع النظامين المائي والهوائي. تلوث التربة يعني دخول مواد غريبة أو زيادة في تركيز إحدى مكوناتها الطبيعية مما يؤدي إلى التغير في التركيب الكيمائي والفيزيائي لها. وأيضا إذا وجد ما يخل بوظائف التربة عن أداء مهامها فهو يعتبر تلوث وإجهاد لها. وهذه المواد التي يطلق عليها ملوثات قد تكون مبيدات أو مواد وأسمدة كيميائية أو نفايات صناعية أو النفايات المشعة [4].

**الشكل (01) : أشكال التلوث البيئي**

### I - 2-3- 1 ملوثات التربة

هناك العديد من المواد الكيميائية التي قد تلوث التربة، بدءًا من الأيونات غير العضوية البسيطة إلى الجزيئات العضوية المعقدة،ويمكن تحديد مجموعتين رئيسيتين من الملوثات: غير العضوية والعضوية.

- **الملوثات غير العضوية :** تشمل الملوثات غير العضوية المعادن (على سبيل المثال ، Cd، Cr، Cu، Hg، Mn، Ni،Pb، و Zn)، أشباه الفلزات (على سبيل المثال، As،Bo، و Sb)، اللافلزات (على سبيل المثال، Se) ، أكتينويد (على سبيل المثال، U)، والهالوجينات (على سبيل المثال ، I وF) بعض هذه العناصر ضرورية للحياة وتعتبر مغذيات دقيقة (مفيدة بكميات صغيرة، ولكنها سامة

عندما تتجاوز عتبات معينة - على سبيل المثال ، B، Cl، Cu، Fe، Mn، Mo ، و Zn) ؛ بينما يعتبر البعض الآخر عناصر سامة (سامة في جميع التركيزات ، على سبيل المثال ، Hg و As و Tl).

مجموعة أخرى مهمة من الملوثات غير العضوية هي النويدات المشعة ، وهي نظائر غير مستقرة قد تخضع للاضمحلال الإشعاعي (على سبيل المثال ، Cs و Sr و Eu و Th)، كما توجد بعض الملوثات غير العضوية الأخرى التي ليست سامة بشكل خاص ، ولكنها قد تسبب مشاكل بيئية نظرًا لاستخدامها بكميات كبيرة (مثل النترات والفوسفات).

- **الملوثات العضوية:** يشير مصطلح الملوثات العضوية إلى المركبات التي تحتوي على الكربون في هيكلها (مع أو بدون مجموعات وظيفية) وتشمل عدة مجموعات مثل مبيدات الآفات ، والهيدروكربونات ، والهيدروكربونات العطرية متعددة الحلقات (PAHs)، وثنائي الفينيل متعدد الكلور، وديوكسين ثنائي بنزو متعدد الكلور (PCDDs)، ثنائي بنزوفيوران متعدد الكلور (PCDF)، متعدد البروم ثنائي الفينيل (PBBs) ، إثيرات ثنائية الفينيل متعددة البروم (PBDEs)، خافضات التوتر السطحي ، أو المستحضرات الصيدلانية.لذلك ، فهو يشمل آلاف المركبات لأن كل مجموعة من هذه المجموعات قد تحتوي على عشرات أو مئات المركبات المختلفة [3].

### I - 2-3-2 أنواع تلوث التربة

يمكن أن يكون تلوث التربة منتشرًا أو بشكل نقطي.

- **التلوث المنتشر:** يتطور على مساحات كبيرة من التربة، وينتج بشكل عام من انتشار المنتجات الصلبة أو السائلة ، ورواسب الرواسب أثناء الفيضانات والتساقط الجوي على شكل غبار داخل دائرة نصف قطرها قريبة نسبيًا من مصدر الانبعاث (موقع صناعي، سيارات، مدافئ منزلية، الخ).

- **تلوث المصدر النقطي (أو المركز):** يختلف هذا التلوث عن التلوث المنتشر من خلال التواجد النقطي في التربة وباطن التربة للمواد الخطرة الناتجة عمومًا عن الإنسكابات أو التسربات أو ترسب النفايات غير المحتواة وبتركيزات عالية. وغالبًا ما تكون هذه كميات كبيرة من الملوثات (مدافن القمامة والمواقع الصناعية والمباني المهجورة).

### I-2-4 أشكال أخرى من التلوث

I -2-4-1 **التلوث البصري:** التلوث البصري هو كل تدهور يضر بالمناظر الطبيعية. ومن الأمثلة على التلوث البصري كيس بلاستيكي معلق من أغصان شجرة وقلب ذبابة.

I -2-4-2 **التلوث الضوئي:** يشير التلوث الضوئي إلى الوجود غير الطبيعي أو المزعج للضوء في الليل (الإضاءة الاصطناعية). هذا التلوث له آثار ضارة على الحيوانات والنباتات، وكذلك على صحة الإنسان.

I -2-4-3 **التلوث الحراري:** التلوث الحراري بشكل عام يتعلق بالمياه ، يتوافق مع زيادة قوية في درجة حرارة البيئة مقارنة بدرجة الحرارة العادية ، وهذا الاختلاف يرجع بشكل عام إلى عمل الإنسان (تصريف المياه من تبريد محطات الطاقة ومياه الصرف الصحي).

I -2-4-4 **التلوث الإشعاعي:** يرتبط التلوث الإشعاعي بنفايات المحطات النووية (الغبار المشع) والانفجارات الذرية (كارثة تشيرنوبيل). إنه يؤثر على جميع البيئات الأرضية والمائية والجوية.

I -2-4-5 **التلوث الصوتي (الضوضاء):** يشمل مفهوم التلوث الصوتي عمومًا التلوث الناجم عن الصوت. يمكن أن تكون ناجمة عن مصادر مختلفة (الضوضاء، الآلات الصناعية، والنقل، وما إلى ذلك) ويمكن أن تتراوح العواقب من الإزعاج المؤقت إلى التداعيات الخطيرة على صحة الإنسان ونوعية الحياة.

I -2-4-6 **تلوث الرائحة:** كل مصنع مهما كان نوع نشاطه يصدر روائح غثيان أو مزعجة. ظاهرة الروائح تنتج عن تفاعل الملوثات الكيميائية [5].

## خلاصة

يعتبر التلوث عامة و تلوث التربة خاصة من اخطر المشاكل التي تواجه الإنسان و الكائنات الحية، وتعتبر الملوثات العضوية الثابتة الأكثر انتشارا وسمية وثباتا.

يستعرض الفصل التالي البيانات المتعلقة ب أكثر المركبات العضوية الثابتة شيوعيا و هي الهيدروكربونات العطرية متعددة الحلقات.

## المراجع العربية

**[1]** احمد السروري (2014). مقدمة في كيمياء التلوث البيئي، دار حامد للنشر والتوزيع، الطبعةالأولى -ص (68-65).

## المراجع الاجنبية

**[2]** Von Sperling, M. (2015). Wastewater Characteristics, Treatment and Disposal. IWA Publishing. 6. doi:10.2166/9781780402086. ISBN 9781780402086.

**[3]** IBRAHIM Fatima et BOUKENDOUL Nawel (2015). Synthèse bibliographique sur l'impact de la pollution au niveau de de la vallée de la Soummam . Université A. MIRA – Bejaia , Mémoire de master p : 3-5.

**[4]** AnabelaCachada12TeresaRocha-Santos1Armando C.Duarte1(2017) .Soil and Pollution: An Introduction to the Main Issues. doi.org/10.1016/B978-0-12-849873-6.00001-7.

**[5]** Kazouit S.,Hamadache L. (2006). Inventaire et étude de l'impact des activités industrielles sur l'environnement à Bejaia. Mémoire de fin d'étude en écologie et environnement, option. Pathologie des écosystèmes. Université A/mira, Bejaia, p 91.

# الفصل الثاني

## عموميات حول الهيدروكربونات العطرية متعددة الحلقات

## تمهيد

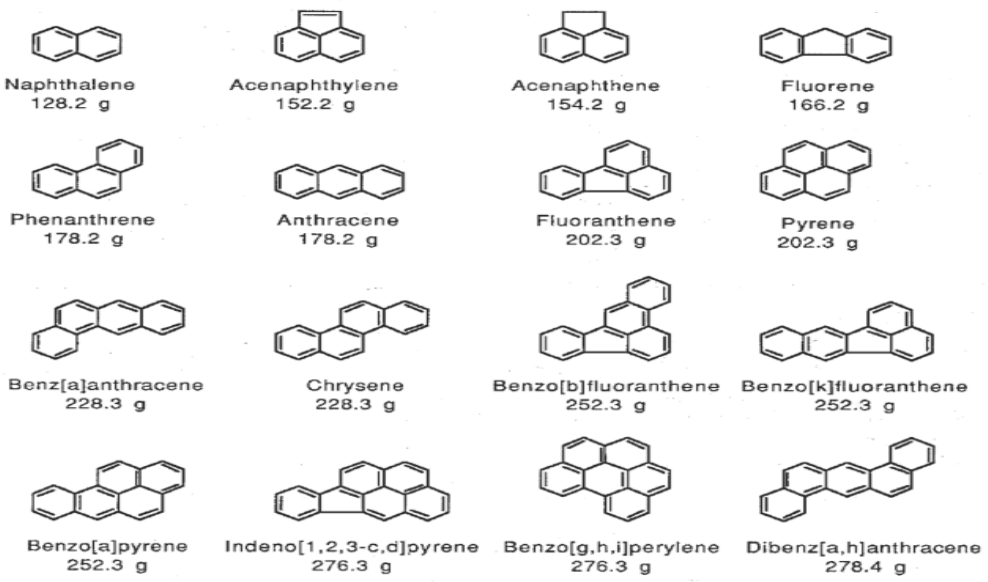
الهيدروكربونات العطرية متعددة الحلقات هي ملوثات عضوية ثابتة تنتشر في جميع أنحاء العالم في بيئتنا ، بما في ذلك الهواء والتربة والماء. إنها فئة كبيرة من الملوثات العضوية المنبعثة بشكل أساسي من مصادر بشرية المنشأ ، بما في ذلك السيارات والاحتراق غير الكامل للوقود الأحفوري ومحطات الطاقة والمصادر الطبيعية مثل حرائق الغابات والانفجارات البركانية.

يستعرض هذا الفصل اهم خصائص هذه المركبات وسميتها وكيفية تكوينها و سلوكها في التربة،الخ.

## II -1 تعريفها

تسمى الهيدروكربونات العطرية متعددة الحلقات (PAHs) أيضًا بالهيدروكربونات العطرية متعددة النوى (HAN) ، أو المادة العضوية متعددة الحلقات .الهيدروكربونات العطرية متعددة الحلقات هي عائلة من المركبات العضوية ، تتكون من الكربون والهيدروجين ، مرتبة على شكل حلقتين أو أكثر من حلقات البنزين المكثف بترتيبات خطية أو زاويّة أو عنقودية. هناك هيدروكربونات عطرية متعددة الحلقات أخرى تشتمل على حلقات عطرية من مجموعات الألكيل، أو الهالوجينات، أو ذرات الكبريت والنيتروجين والأكسجين. يمكن أن يصل عدد الهيدروكربونات العطرية متعددة الحلقات المحتمل وجودها إلى أكثر من 1000 مركب ، ولكن تم تحديد حوالي مائة مركب فقط [1]، من عدة مئات من الجزيئات ، تم إدراج 16 من الهيدروكربونات العطرية متعددة الحلقات الموضحة في (الشكل1) من قبل وكالة حماية البيئة الأمريكية (USEPA) وفي قائمة الملوثات العضوية الثابتة لترددها في الماء ، وبساطة تركيبها الكيميائي وسهولة اكتشافها.

تنقسم الهيدروكربونات العطرية متعددة الحلقات إلى فئتين: المركبات ذات الوزن الجزيئي المنخفض التي تحتوي على أقل من أربع حلقات (الهيدروكربونات العطرية متعددة الحلقات الخفيفة) والمركبات ذات الوزن الجزيئي العالي مع أربع حلقات وأكثر (الهيدروكربونات العطرية متعددة الحلقات الثقيلة) (الشكل 2).




**الشكل (02):** التركيبة الكيميائية لـ 16 PAHs ذات الأولوية من الوكالة الامريكية لحماية البيئة

## II -2 مصادرها

تشمل المصادر الشائعة للهيدروكربونات العطرية متعددة الحلقات في البيئة المصادر الطبيعية وكذلك البشرية. تشمل المصادر الطبيعية حرائق الغابات ، والإفرازات من الأشجار، والتسربات النفطية ، والانفجارات البركانية. تشمل المصادر البشرية المنشأ من الهيدروكربونات العطرية متعددة الحلقات بشكل أساسي احتراق الوقود الأحفوري، وحرق الأخشاب، وحرق النفايات البلدية والصناعية، وقطران الفحم، وفحم الكوك، والطرق الإسفلتية، وقطران الأسقف، والتصريفات من المنشآت الصناعية ، ومحطات معالجة مياه الصرف الصحي، ومواقع النفايات الخطرة، ومواقع تغويز الفحم، ودخان المنازل والتلوث الجوي للنباتات المورقة ودخان السجائر وما إلى ذلك [2]. تتشكل الهيدروكربونات العطرية متعددة الحلقات بشكل أساسي من خلال عمليات الانحلال الحراري التي تنطوي أساسًا على احتراق غير كامل للمواد العضوية أثناء الأنشطة الصناعية وغيرها من الأنشطة البشرية ، مثل معالجة الفحم والنفط الخام ، واحتراق الغاز الطبيعي، واحتراق النفايات، والطهي، وتدخين التبغ ، وكذلك في العمليات الطبيعية مثل الكربنة [3].

## II -3 آلية تكوين الهيدروكربونات العطرية متعددة الحلقات

تأتي الهيدروكربونات العطرية متعددة الحلقات من ظاهرة الانحلال الحراري والاحتراق غير الكامل للمواد العضوية. يتضمن هذا الاحتراق تفتيت المواد العضوية إلى مركبات غير مستقرة تحت

تأثير درجة الحرارة. هذه الشظايا، خاصة الجذور الحرة شديدة التفاعل، لها عمر قصير جدًا. سيتفاعل بعضها مع الأكسجين الموجود لتكوين ثاني أكسيد الكربون والماء. لكن الأكسجين بشكل عام غير كافٍ لتحقيق أكسدة كاملة، فسوف يتفاعل جزء آخر من هذه الأجزاء فيما بينها. سيؤدي إعادة تركيب هذه الأجزاء ، أثناء التبريد ، إلى مركبات عضوية معقدة بشكل متزايد.

تؤدي هذه الآليات إلى تكوين مجموعة متنوعة من الهيدروكربونات العطرية متعددة الحلقات ذات الكتلة المولية بين $78\ g.mol^{-1}$ و $1792\ g.mol^{-1}$[4].

## II -4 الخصائص الفيزيائية والكيميائية

تتيح معرفة الخصائص الفيزيائية والكيميائية للهيدروكربونات العطرية متعددة الحلقات إمكانية التنبؤ بشكل أفضل بتوزيعها وتأثيرها المحتمل على الأجزاء المختلفة للبيئة (الهواء والماء والتربة والرواسب والكائنات الحية).

### II -4-1 الذوبانية :

ترتبط القابلية للذوبان بتركيز المنتج في الطور المائي عند التوازن. يزيد مع درجة الحرارة. معظم الهيدروكربونات العطرية متعددة الحلقات غير قابلة للذوبان عمليًا في الماء [5] . قابليتها للذوبان تتناسب عكسيا مع عدد دورات الجزيء (الحجم والزاوية) [6]. إن قابليتها للذوبان في الوسط المائي ملحوظة في النفثالين (30 mg/L) ولكنها تتناقص بسرعة كبيرة مع عدد الحلقات العطرية ؛ 160 µg/L للبيرين 4 µg/L للبنزو (أ) بيرين.

### II -4-2 معامل فصل الأوكتانول / الماء :

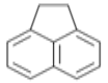
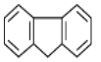
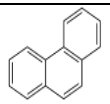
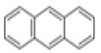
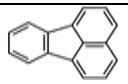
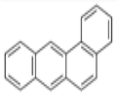
يعكس معامل تقسيم الأوكتانول / الماء (log kow) توزيع الجزيء المذاب بين الطور المحبة للدهون (الأوكتانول) والمرحلة المحبة للماء (الماء). يقوم بتقييم الكراهية للماء للجزيء وإمكانية تحبيبه للدهون. يجعل من الممكن معرفة قدرة الجزيء العضوي على التراكم في الكائنات الحية على مستوى الأنسجة الدهنية والأغشية الفوسفورية [7]. من خلال تحديده، من الممكن تقدير امتصاص المركب على مستوى المناطق الكارهة للماء في التربة. (المواد العضوية، والشموع، الدهون، والجسيمات) [8]. يتم ذلك عن طريق روابط كارهة للماء أكثر أو أقل استقرارًا، مما يسمح لها بالاستمرار في البيئة.

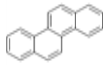
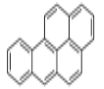
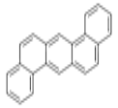
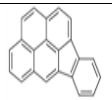
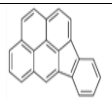
يعتبر اللوغاريتم Log kow لـ PAHs مرتفعًا نسبيًا، ويتراوح من 3.37 إلى 6.5، اعتمادًا على عدد الحلقات العطرية في المركب، وبالتالي يشير إلى الحاجة إلى استخدام المذيبات العضوية أو السطحي لاستخلاصها [9].

### II -4-3 ضغط البخار :

يشيرالضغط أو ضغط البخار إلى قدرة المنتج على الانتقال من الطور الغازي إلى الطور المائي. من 105 kPa، تعتبر المركبات متقلبة. تشير ضغوط بخار الهيدروكربونات العطرية متعددة الحلقات لدورتين إلى ثلاث دورات إلى أن هذه الجزيئات متطايرة، وبالتالي تُثري الوسط نسبيًا في الهيدروكربونات العطرية متعددة الحلقات ذات الوزن الجزيئي العالي. يتم التحكم في تحولها وحركتها في البيئة بشكل أساسي من خلال قابليتها للذوبان المنخفضة ، والكارهة للماء وضغط بخار التشبع. الجدول (1) أدناه يعطينا 16 من الهيدروكربونات العطرية متعددة الحلقات الرئيسية المصنفة على أنها الأكثر أهمية للبيئة مع خصائصها المحددة وفقًا لوكالة حماية البيئة الأمريكية (USEPA).

**الجدول (01):** خصائص الـ 16 الهيدروكربونات العطرية متعددة الحلقات الرئيسية التي تم اختيارها كمواد ملوثة ذات أولوية من قبل وكالة حماية البيئة الأمريكية (USEPA).

| مركباتPAHs | البنية | عدد حلقات البنزن | الكتلة المولية($g.mol^{-1}$) | الذوبان في الماء(mg/L) | نقطة الغليان(C°) | نقطة الانصهار(C°) | ضغط البخارعند (P،25C°) | Log Kaw | السرطنة |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| النفثالين(Nap) | | 2 | 128.17 | 3.93 | 218 | 80.2 | 10.4 | 3.37 | 3 |
| أسينافثيلين (Acy) | | 3 | 152.2 | 3.93 | 265.280 | 93-92 | $9 \times 10^{-1}$ | 4 | 3 |
| اسينافثين(Ace) |  | 3 | 154.2 | 1.93 | 279-278 | 96-90 | $3 \times 10^{-1}$ | 4 | 3 |
| فلورين(Flu) |  | 3 | 166.2 | 1.98-1.68 | 295-293 | 118-116 | $9 \times 10^{-2}$ | 4.18 | 3 |
| الفينانثرين (Phe) |  | 3 | 178.2 | 1.2 | 340-339 | 101-96 | $2 \times 10^{-2}$ | 4.57 | 3 |
| أنثراسين(Ant) |  | 3 | 178.2 | 0.076 | 340 | 219-216 | $1 \times 10^{-3}$ | 4.54 | 3 |
| فلورانثين (Fla) |  | 3 | 202.26 | 2.6-0.2 | 393-375 | 111-107 | $1.2 \times 10^{-3}$ | 5.22 | 3 |
| بيرين (Pyr) | | 4 | 202.25 | 0.077 | 404-360 | 156-150 | $6 \times 10^{-4}$ | 5.18 | 3 |
| بنزو (a) أنثراسين (BaA) |  | 4 | 228.3 | 0.01 | 435 | 167-157 | $2.8 \times 10^{-5}$ | 5.91 | 3 |

| | | | | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| كريسين (Chr) |  | 4 | 228.3 | 0.0028 | 448-441 | 256-252 | $5.7 \times 10^{-7}$ | 1.65 | 2B |
| بنزو (b) فلورانثين (BbF) | | 5 | 252.31 | 0.0012 | 481 | 168-167 | NA | 5.80 | 2B |
| بنزو (k) فلورانثين (BkF) | | 5 | 252.31 | 0.00076 | 480-471 | 217-198 | $5.2 \times 10^{-8}$ | 6 | 2B |
| بنزو (a) بيرين (BaP) |  | 5 | 252.31 | 0.0023 | 496-493 | 179-171 | $7 \times 10^{-7}$ | 6.04 | 1 |
| دي بينزو ((a,h)أنثراسين (DBahA) |  | 5 | 252.31 | 0.0005 | 524 | 270-266 | $3.7 \times 10^{-10}$ | 6.75 | 2A |
| إنديبو (c,d-1,2,3) بيرين (InP) |  | 6 | 276.33 | 0.062 | 530 | 163-162 | NA | 6.58 | 2B |
| بنزو (g,h,i) بيريلين (BghiP) |  | 6 | 276.33 | 0.00026 | 525 | 278-275 | $1.4 \times 10^{-8}$ | 6.5 | 3 |

**1:** مادة مسرطنة للإنسان.

**2A:** ربما تكون مسببة للسرطان للإنسان.

**2B:** يحتمل أن تكون مادة مسرطنة للإنسان.

**3:** لا يصنف على أنه مادة مسرطنة

## II -5 الخصائص الفيسولوجية

الهيدروكربونات العطرية متعددة الحلقات هي مركبات غير قطبية ومستقرة وذات تقلب منخفض. نتيجة لذلك ، هم مستمرون. بشكل عام ، يتم إبراز هذه الميول عندما تزداد كتلها المولية. بمجرد انبعاثها في الغلاف الجوي ، تميل هذه المركبات إلى التراكم في الأجزاء الصلبة المختلفة المرتبطة بالنظام البيئي (التربة ، الرواسب ، المادة المعلقة).

تسمح طبيعتها المحبة للدهون بنقلها بسهولة إلى فئات مختلفة من السلسلة الغذائية وتمنحها ميلًا للامتصاص على المصفوفات الصلبة مثل المواد العضوية.

تعد الهيدروكربونات العطرية متعددة الحلقات جزءًا من الملوثات العضوية الثابتة (POPs) لأنها تتميز بسميتها وثباتها في البيئة وتراكمها الأحيائي وانتقالها على المدى الطويل. معظم الهيدروكربونات العطرية متعددة الحلقات ليست متحركة في التربة لأنها سهلة الامتصاص. تختلف قابليتها للتحلل البيولوجي اختلافًا كبيرًا اعتمادًا على الظروف البيئية [4].

## II -6 تصنيف الهيدروكربونات العطرية متعددة الحلقات

### II -6-1 التصنيف حسب عدد الحلقات :

تصنف حسب عدد الحلقات إلى هيدروكربونات عطرية متعددة الحلقات خفيفة وتضم من2 الى 3 حلقات بنزين وهيدروكربونات عطرية ثقيلة أكثر من 3حلقات بنزين [10].

### II -6-2 التصنيف حسب معيار التسرطن :

تم تصنيف الهيدروكربونات العطرية متعددة الحلقات من طرف الوكالة الدولية لبحوث السرطان (CIRC)، وأيضا من قبل الاتحاد الأوروبي (UE) اللذان يركزان على عامل التسرطن، إذ يؤخذ هذا التصنيف بعين الاعتبار في الأوساط المهنية، يعتمد هذا التصنيف على النتائج المتحصل عليها من الدراسات العلمية سواء كانت على الحيوان أو المخبر[11].

### II -6-3 التصنيف حسب السمية:

تعتبر PAHsحسب تصنيف الوكالة الأمريكية لحماية البيئة [12] من الملوثات ذات الأولوية التي تتميز بخصائصها السامة و المختلفة عن بعضها البعض ،وهي عبارة عن جزيئات بيولوجية نشطة بمجرد امتصاصها من طرف العضوية ، نتيجة تفاعلات إنزيمية تؤدي إلى تشكل مواد ايبوكسيد أو مشتقاتها ,قد تكون نواتج الايض ذات الأثر السمي على جزيئات البيولوجية الأساسية مثل البروتينات و الأحماض النووية و DNA و ARN و الفوسفوليبيدات، هذا الأثر السمي اكبر من تأثير الجزيئات الأصلية وبالتالي تؤدي إلى تحفيز الاختلالات الوظيفة الخلوية [13].

## II -7 سميتها

في البيئة يحدث تلوث التربة والمياه بواسطة الهيدروكربونات بشكل عام بسبب الجريان السطحي والانبعاثات الجوية.

بسبب انخفاض قابليتها للتحلل والاستقرار ، تتراكم بعض الهيدروكربونات العطرية متعددة الحلقات في الكائنات الحية وتؤدي إلى تضخيم بيولوجي في سلاسل التغذية. في مناطق الزراعة والبستنة ، يمكن للهيدروكربونات العطرية متعددة الحلقات أن تهاجر من التربة إلى النباتات ، وبالتالي تلوث المواد الغذائية. لذلك يتعرض البشر للهيدروكربونات العطرية متعددة الحلقات بشكل رئيسي عن طريق الفم من خلال نظامهم الغذائي. في البشر ، تكون معظم حالات التسمم بالهيدروكربونات العطرية متعددة الحلقات مزمنة ، أي التعرض لجرعات منخفضة لفترة طويلة [14]. تأتي السمية بشكل رئيسي من نواتج أيض الهيدروكربونات العطرية متعددة الحلقات، والتي تحولها إلى إيبوكسيدات أو كينونات أو مشتقات هيدروكسيل تحت تأثير الإنزيمات. ثم ترتبط هذه الجزيئات بالجزيئات البيولوجية النشطة مثل البروتينات أو الحمض النووي الريبي أو الحمض النووي، وتعطل وظيفتها. تم العثور على النفتالين على أنه من الهيدروكربونات العطرية متعددة الحلقات التي تلتصق بخلايا الكلى والكبد والرئة. تم الإبلاغ عن أن البيرين ومشتقاته، باعتباره من الهيدروكربونات الأروماتية متعددة الحلقات الأكثر وفرة، يسبب الطفرات الجينية بوجود أربع حلقات، تم تصوير إزالة الملوثات من البيئة على أنها عملية شاقة.

على الرغم من أن مادة البيرين المسرطنة لم يتم إثباتها ، فقد تم تضمين الملوثات في قائمة وكالة حماية البيئة بناءً على آثارها المدمرة على صحة الإنسان (حيث تتحول إلى مادة بنزو بيرين سامة) [15].

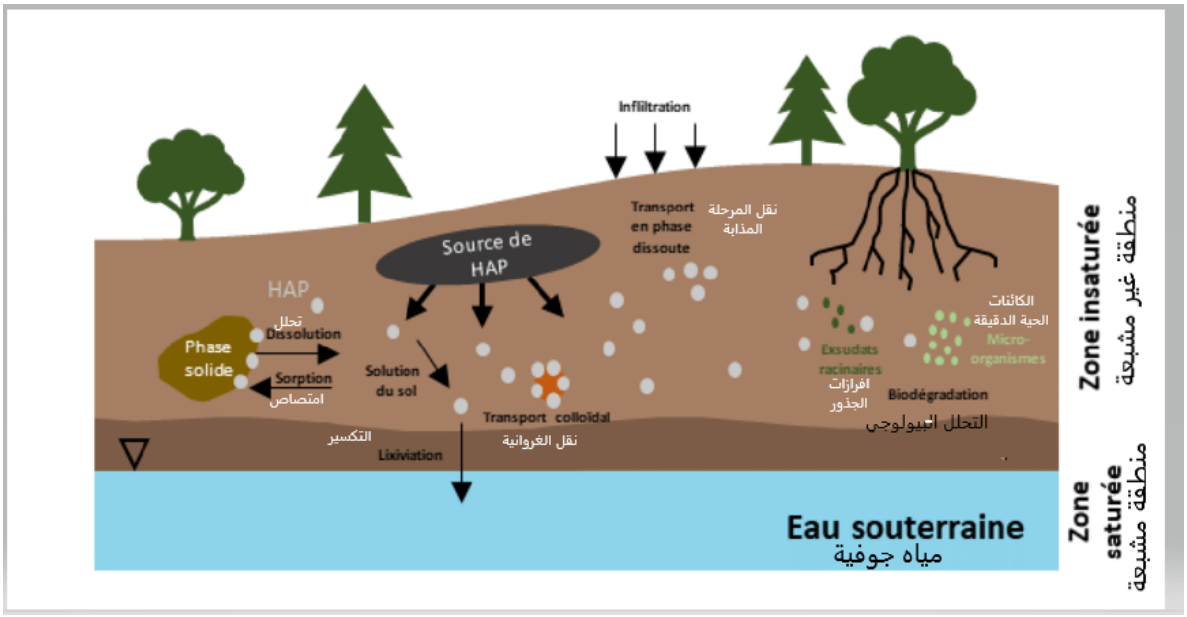
## II -8 سلوك الهيدروكربونات العطرية متعددة الحلقات في التربة

نظرًا لأن مستويات الهيدروكربونات العطرية متعددة الحلقات في التربة لا تخضع للتنظيم ، فلا توجد قيمة حدية تسمح بتحديد تلوث التربة بمركبات الهيدروكربونات العطرية متعددة الحلقات. ومع ذلك ، فإن التراكيز في كل مكان المرتبطة بالمصادر الطبيعية تتراوح من ($0.1\text{-}1\ mg.kg^{-1}$) لمجموع 16 هيدروكربونات عطرية متعددة الحلقات [16] ، ويتم قياس أعلى التراكيز في تربة الغابات الغنية عمومًا بالمادة العضوية.

تعتمد ديناميكيات وسلوك الهيدروكربونات العطرية متعددة الحلقات في التربة بشكل مباشر على حالة توافر الهيدروكربونات العطرية متعددة الحلقات ، مما يؤثر على مصيرها في التربة (الشكل3) [17]. كونها مركبات كارهة للماء ، تميل إلى الامتصاص على سطح المصفوفة الصلبة وخاصة على المواد العضوية [18]. اعتبر بعض المؤلفين أن المادة العضوية [19] هي "الحوض" الرئيسي للهيدروكربونات العطرية متعددة الحلقات في التربة ، في حين أن التفاعلات بينها وبين الطور المعدني تعتبر ضئيلة عندما تكون مستويات الكربون في التربة أكبر من 0.01٪. ومع ذلك ، ستؤثر العديد من المعلمات على قدرة الهيدروكربونات العطرية متعددة الحلقات على الامتصاص على المواد العضوية: تشكيل الجمعيات العضوية المعدنية [20] ونوع المادة العضوية . وبالتالي فإن الامتزاز هو العملية الرئيسية التي ينطوي عليها مرور الهيدروكربونات العطرية متعددة الحلقات من الشكل المتاح إلى الشكل غير المتاح. وتشارك آليات أخرى أيضًا في ديناميكيات الهيدروكربونات العطرية متعددة الحلقات في التربة ، مثل العزل. تؤدي هذه العملية إلى الانتقال من الهيدروكربونات العطرية متعددة الحلقات المتاحة إلى الأشكال غير المتاحة. ووفقًا للعديد من المؤلفين [22،21] فإن هذه الآلية تؤدي إلى انتشار الهيدروكربونات العطرية متعددة الحلقات في المسامات الدقيقة للتربة من المكون المعدني. إنها عملية ذات حركية أطول من الامتصاص وهي أكثر أهمية لأن وقت الاتصال بين المصفوفة الصلبة والهيدروكربونات العطرية متعددة الحلقات طويل [21]. ديناميكيات الهيدروكربونات العطرية متعددة الحلقات لها تأثير مباشر على التحلل الميكروبي لهذه المركبات ، وهي عملية رئيسية في تبديد الهيدروكربونات العطرية متعددة الحلقات في التربة . في الواقع ، أحد العوامل الرئيسية التي تحد من التحلل الميكروبي للهيدروكربونات العطرية متعددة الحلقات هو توافرها. بالإضافة إلى توافر الهيدروكربونات العطرية متعددة الحلقات في التربة ، يعتمد تحللها الكيميائي على الظروف البيئية ، وعدد الكائنات الدقيقة ونوعها وطبيعة المركب وتركيبه الكيميائي. بالإضافة إلى ذلك، توجد آليات تحلل أخرى ، مثل التطاير أو التحلل الضوئي أو التحلل [23] .

يمكن أن تحدث الهيدروكربونات العطرية متعددة الحلقات من المسامية الدقيقة للمكون المعدني إلى محلول التربة أثناء التحلل الميكروبي للمادة العضوية في التربة [24]. يذكر بعض المؤلفين أيضًا عمليات امتصاص الهيدروكربونات العطرية متعددة الحلقات على المصفوفة الصلبة ، لكن التجارب تظهر أن الامتزاز ليس ظاهرة قابلة للعكس لجميع الهيدروكربونات العطرية متعددة الحلقات [25].

أخيرًا ، تلعب النباتات دورًا مهمًا في توزيع الهيدروكربونات العطرية متعددة الحلقات في اتجاه أو آخر. على سبيل المثال ، يمكن أن يؤدي تغلغل الجذور في الركام إلى زيادة التبادل السطحي بين التربة والمحلول مما يزيد من توفر الهيدروكربونات العطرية متعددة الحلقات ، بالإضافة إلى إطلاق عوامل الذوبان (رواس بالجذور) التي تسهل حلها [26].




**الشكل (03) :** مصير PAHs في التربة [26].

## II -9 حدود سمية المركبات الهيدروكربونية العطرية متعددة الحلقات في التربة و النبات

يقدر الاندخال الناجم عن استنشاق الهواء الملوث بهذه المركبات بحوالي 21.0 µg في الاسبوع لكل شخص، ولقد تم تحديد الحد المسموح به لتواجد هذه المركبات في كل من الهواء الجوي ومياه المسطحات المائية. بينما لم يتم تحديد التراكيز الحرجة لهذه المركبات في التربة والنبات في معظم دول العالم الا بالنسبة لمركب البنزو(أ) بيرين في التربة وذلك نظرا لسميته المرتفعة وتأثيره المسرطن ولا بد من الإشارة إلى أن التركيز الحرج لهذا المركب يختلف من دولة إلى أخرى، ولا يأخذ بعين الاعتبار أنواع التربة وقدرة التربة على درء خطر التلوث وكذلك أنماط استعمالات الأراضي (استخدام زراعي،

غابات، ترب مدينة، مناطق صناعية). فعلى سبيل المثال حدد التركيز الحرج لمركب البزو (أ) بيرين في روسيا بحدود ($0.2\ mg.kg^{-1}$). تقدر التراكيز في التربة الواقعة بمحاذاة مناطق الاصدارات الصناعية بما يعادل ($1\ mg.kg^{-1}$)، وتقدر التراكيز لهذه المركبات في التربة التي تتلوث من عوادم السيارات بحوالي ($2\text{-}5\ mg.kg^{-1}$)، وفي المناطق غير الملوثة بحوالي ($100\ \text{-}5\ ug.mg^{-1}$). أما بالنسبة للحد الحرج لمركب الاسينافثين في التربة فهو أقل من ($0.01mg.kg^{-1}$) [27].

يمكن تصنيف تلوث التربة بالهيدروكربونات العطرية متعددة الحلقات إلى ثلاث فئات ، أي غير ملوثة (PAHs< 200 ng.g−1) ، وملوث بشكل ضعيف (PAHs 200–600 ng.g−1) ، وملوث بشدة (PAHs> 1,000 ng.g−1) [28].

## خلاصة

الهيدروكربونات العطرية متعددة الحلقات تشكل تهديدا لصحة الانسان ومختلف الكائنات الحية، وتعتبر التربة الحوض النهائي لهذه الملوثات لذلك يجب معالجتها لتقليل الضرر. وهذا ما سيستعرض في الفصل الموالي.

**[1]** INERIS, (2005). Fiches de données toxicologiques et environnementales des substances chimiques. Consulté le 11 Octobre 2018 [WWW Document]. URL https://www.ineris.fr/fr/base-documentaire#stheme-1921.

**[2]** Haritash AK, Kaushik CP(2009). Biodegradation aspects of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAH): a review. J Hazard Mater 2009;169:1–15.

**[3]** Polynuclear aromatic hydrocarbons (PAH), In: Air quality guidelines for Europe. Copenhagen, World Health Organization Regional Office for Europe; 1987. p. 105–17.

**[4]** RASOANARIVONY Andriambolahasimanga Mialy (2016). BIOREMEDIATION DES SOLS POLLUES PAR LES HYDROCARBURES AROMATIQUES POLYCYCLIQUES (HAP) ETUDE DE CAS DE LA REGION DE TSIMIRORO, MEMOIRE DE FIN D'ÉTUDES EN VUE DE L'OBTENTION, UNIVERSITE D'ANTANANARIVO, DOMAINE DES SCIENCES ET TECHNOLOGIES,page8**.**

**[5]** Edwards N. T. (1983). Polycyclic aromatic hydrocarbons (PAH) in the terrestrial environment-a review". Journal Environmental Quality. 12 :427-441.

**[6]** Haesseler F., Blanchet D. Druelle V., Werner P, and Vandecasteel J.P(1998) ..Degradation of PAH: polluant accessibility and efficiency of soil michloforae contamined soil's". Proceedings of the Sixth International FZK/TNO conference on contamined soil, Volume 2, Thomas Telford publisha: 1298p**.**

**[7]** Fu G., Kan A. T. and Thomson M. (1994). Adsorption and desorption hysteresis of PAHs in surface sediment". Environmental Toxicology and Chemistry., 13:1559-1567.

**[8]** Weissenfels W. D., Klewer H. J. and Langhoff J. (1992). Adsorption of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAH) by soil particles: influence on biodegradation and biotoxicity". Applied Microbiology and Biotechnology., 36: 689-696.

**[9]** Mackay D., Schiu W. Y. and Ma K. C (1992). Illustrated hand book of physical-chemical properties and environmental fate for organic chemicals". Volume 1. Lewis publishers. Chelsea: 697p.

**[10]** 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.

**[11]** National Research Council (1983). Atmospheric Transformations of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons. In Polycyclic Aromatic Hydrocarbons: Evaluation of Sources and Effects. National Academies Press (US).

**[12]** 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.

**[13]** Juste, C., Chassin, P., Gomez, A., Linères, M., & Mocquot, B (1995). Les micro-polluants métalliques dans les boues résiduaires des stations d'épuration urbaines (pp. 209-p).

**[14]** Bonnard, M., Devin, S., Leyval, C., Morel, J.L., Vasseur, P (2010). The influence of thermal desorption on genotoxicity of multipolluted soil. Ecotoxicol. Environ. Saf. 73, 955– 960. https://doi.org/10.1016/j.ecoenv.2010.02.023

**[15]** Gitipour, S., Sorial, G. A., Ghasemi, S., & Bazyari, M (2018). Treatment technologies for PAH_contaminated sites: a critical review. Environmental Monitoring and Assessment.

**[16]** INERIS (2003). Hydrocarbures Aromatiques Polycycliques (HAP). Rapport final. DRC-03-47026-ETSC– Bdo-N03DR177. doc.

**[17]** Barnier, C. (2009). Disponibilité des HAP dans les sols de friches industrielles et influence des conditions rhizosphériques." Institut National Polytechnique de Lorraine: 212.

**[18]** Accardi-Dey, A. and P. M. Gschwend (2002). Assessing the Combined Roles of Natural Organic Matter and Black Carbon as Sorbents in Sediments." Environmental Science & Technology 36(1): 21-29.

**[19]** Pernot, A., S. Ouvrard, P. Leglize, F. Watteau, D. Derrien, C. Lorgeoux, L. Mansuy-Huault and P. Faure (2014). Impact of fresh organic matter incorporation on PAH fate in a contaminated industrial soil."

**[20]** Chen, C.-W. and C.-F. Chen (2011). Distribution, origin, and potential toxicological significance of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in sediments of Kaohsiung Harbor, Taiwan." Marine pollution bulletin 63(5-12): 417-423. **[21]** Bogan, B. W. and W. R. Sullivan (2003).Physicochemical soil parameters affecting sequestration and mycobacterial biodegradation of polycyclic aromatic hydrocarbons in soil." Chemosphere 52(10): 1717- 1726.

**[22]** Hatzinger, P. B. and M. Alexander (1995).Effect of Aging of Chemicals in Soil on Their Biodegradability and Extractability." Environmental Science & Technology 29(2): 537-545.

**[23]** Wenzel, W. W. (2009). Rhizosphere processes and management in plant-assisted bioremediation (phytoremediation) of soils." Plant and Soil 321(1): 385-408.

**[24]** Goix, S., J. Dron, A. Raucau and P. Chamaret (2017). Lancement de l'étude de biosurveillance des populations exposées aux émissions atmosphériques à proximité de la zone industrialo-portuaire de Fos-surMer (INDEX)." Texte intégral.

**[25]** Jones, D. L., A. Hodge and Y. Kuzyakov (2004). Plant and mycorrhizal regulation of rhizodeposition New Phytologist. 163(3): 459-480.

**[26]** Guijisaite, V., (2008). Transport réactif en milieux poreux non saturés. Thèse de l'institut National Polytechnique de Lorraine.

**[27]** Eng.Leen Moien Solaiman (2019). Pollution monitoring of Green Spaces by Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in Damascus City. Faculty of Agriculture Engineering. Damascus University(p35-36).

**[28]** Wu, H., Sun, B., and Li, J (2019). Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in Sediments/Soils of the Rapidly Urbanized Lower Reaches of the River Chaohu, China. Int. J. Environ. Res. Public Health 16:2302. doi: 10.3390/ijerph16132302.

# الفصل الثالث

## طرق معالجة التربة الملوثة بالهيدوكربونات العطرية متعددة الحلقات

**تمهيد**

تعتبر اليوم معالجة التربة الملوثة بالهيدروكربونات العطرية مصدر قلق عالمي بسبب المخاطر السلبية على الصحة العامة. يعد استصلاح / معالجة التربة الملوثة بالهيدروكربونات العطرية متعددة الحلقات أمرًا ضروريًا ويمكن أن يتم ذلك بطرق مختلفة(في الموقع أو خارج الموقع) تتضمن إزالة / عزل أو تغيير الملوثات.

الخيارات العلاجية المتاحة لمعالجة التربة الملوثة بالهيدروكربونات العطرية متعددة الحلقات هي طرق المعالجة البيولوجية،طرق المعالجة الفيزيائية، طرق المعالجة الكيميائية، وطرق المعالجة الحرارية، كما في الآونة الأخيرة ، تم الإبلاغ أيضًا عن طرق المعالجة المتكاملة [1].

يستعرض هذا الفصل جميع طرق معالجة التربة الملوثة ب PAHs وكيفية تطبيقها (في الموقع/خارج الموقع).

## III-1 طرق المعالجة الفيزيائية

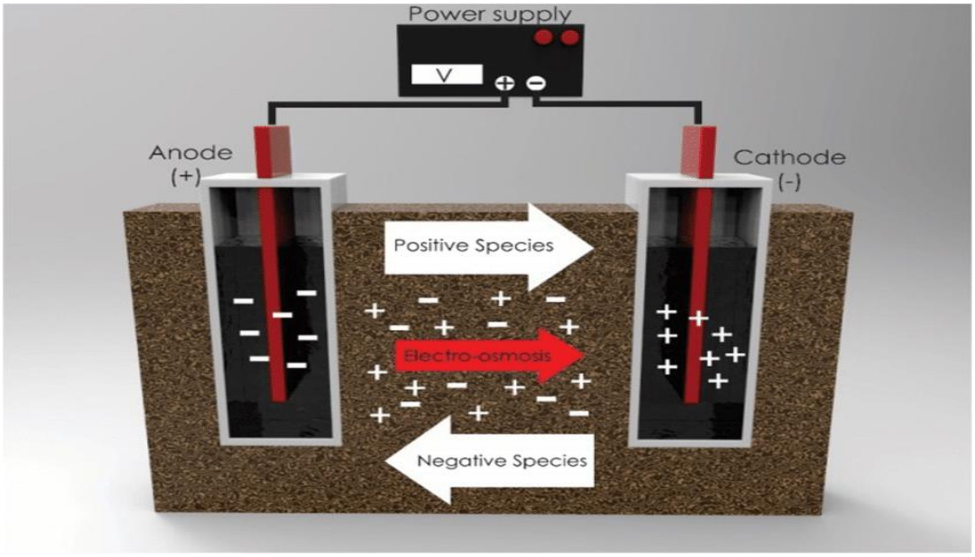
### III-1 -1 الاستخلاص بالمذيبات / غسل التربة :

نظرًا للخاصية الكارهة للماء للهيدروكربونات العطرية متعددة الحلقات ، فهي قابلة للذوبان في المذيبات العضوية مثل الأسيتون، والكحول، والهكسان، وثاني كلورو ميثان، وميثيل إيثيل كيتون، والتولوين، وما إلى ذلك. لذلك، يمكن استخدام مذيبات فردية مناسبة أو خليط من المذيبات لإزالة الهيدروكربونات العطرية متعددة الحلقات من التربة [2]. يعتبر غسل التربة بالمذيبات طريقة مناسبة لإزالة الهيدروكربونات العطرية متعددة الحلقات عالية الوزن الجزيئي (HMW PAHs)، والتي يصعب إزالتها من التربة بسبب قلة توافرها البيولوجي وتقاربها الشديد مع التربة [1]. يمكن أيضًا استخدام عوامل الاستخراج غير السامة والقابلة للتحلل الحيوي، مثل السيكلودكسترين والزيت النباتي وحمض الهيوميك والسوائل فوق الحرجة ودون الحرجة، يتم أيضًا استخدام بعض الإضافات الكيميائية مثل المواد الخافضة للتوتر السطحي. في طريقة غسل التربة.عملية استخلاص الهيدروكربونات العطرية متعددة الحلقات من التربة تتكون من خطوتين. الخطوة الأولى هي امتصاص المركب من التربة والخطوة الثانية تتضمن ترشيح (شطف المركب إلى فود الاستخلاص) للمركب الممتص. تتأثر كفاءة

الاستخلاص بالمذيبات بطبيعة المذيب المستخدم في عملية الاستخراج ونسبة كتلة التربة الملوثة إلى حجم المذيب.

### III-2-1 المعالجة الكهربائية

العلاج الكهربائي EK هو طريقة في الموقع لمعالجة المواقع الملوثة بالهيدروكربونات العطرية متعددة الحلقات منخفضة النفاذية [3]. تتضمن هذه التقنية تطبيق تيارمباشر منخفض الكثافة عبرالتربة بين الأقطاب الكهربائية الموزعة بشكل مناسب. يتم نقل الملوثات الأيونية إلى القطب المشحون بشحنة معاكسة عن طريق الهجرة الكهربائية. علاوة على ذلك، يوفر التدفق الكهربي قوة دافعة لحركة الملوثات القابلة للذوبان [4].




**الشكل (04):** تفاصيل الهجرة في تقنية المعالجة الكهربائية.

## III-2 طرق المعالجة الكيميائية

### III-2-1 الأكسدة الكيميائية في الموقع"ISCO"

تتضمن معالجة الأكسدة الكيميائية تفاعلات الأكسدة والاختزال (الأكسدة / الاختزال) التي تتضمن نقل الإلكترون من مادة كيميائية إلى مواد كيميائية أخرى. تتمثل الوظيفة الأساسية للمؤكسدات الكيميائية في حقن المواد الكيميائية السائلة / الغازية على الأرض. تعتبر ISCO واحدة من تقنيات المعالجة في الموقع القادرة على تحلل كل HMW PAHs التي يصعب القضاء عليها في التربة .

المؤكسدين الشائعين لمعالجة الهيدروكربونات الأروماتية متعددة الحلقات من المناطق الملوثة هما الأوزون وفنتون .

### III-2-1-1 كاشف فنتون :

أثناء الأكسدة من خلال كاشف فنتون، تتولد جذور الهيدروكسيل غير المستقرة ($OH^{\bullet}$) في وجود الحديدوز ($Fe^{2+}$)، والتي تستخدم في تحلل الهيدروكربونات العطرية متعددة الحلقات إما عن طريق استخراج الهيدروجين أو عن طريق إضافة الهيدروكسيل (المعادلات 1-3) [5].

التحدي الرئيسي الذي يواجهه علاج Fenton الوحيد هو ضرورة وجود حمولة مؤكسدة عالية، ومع ذلك، تم تطوير تكامل تقنية Fenton مع طرق العلاج الأخرى لمعالجة قيود Fenton فقط. وفي الوقت نفسه، فإن تدهور جودة التربة، وعدم توافر الهيدروكربونات العطرية متعددة الحلقات، وتحمض المجتمع الميكروبي والمتوسط هي القيود الرئيسية. يمكن للعديد من الكواشف الكيميائية أن تزيد من توافر الهيدروكربونات العطرية متعددة الحلقات في التربة الملوثة لتتحد مع أكسدة فينتون، مثل الزيت النباتي، والمذيبات المشتركة ، وسيكلودكسترين (CD)، وخافض للتوتر السطحي [6].

$$H_2O_2 + Fe^{2+} \rightarrow OH^{\bullet} + OH^{-} + Fe^{3+} \quad \ldots\ldots(1)$$

$$RH + OH^{\bullet} \rightarrow R^{\bullet} + H_2O \quad \ldots\ldots\ldots (2)$$

$$R + OH^{\bullet} \rightarrow ROH^{\bullet} \quad \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots (3)$$

### III-2-1-2 الأوزون"$O_3$" :

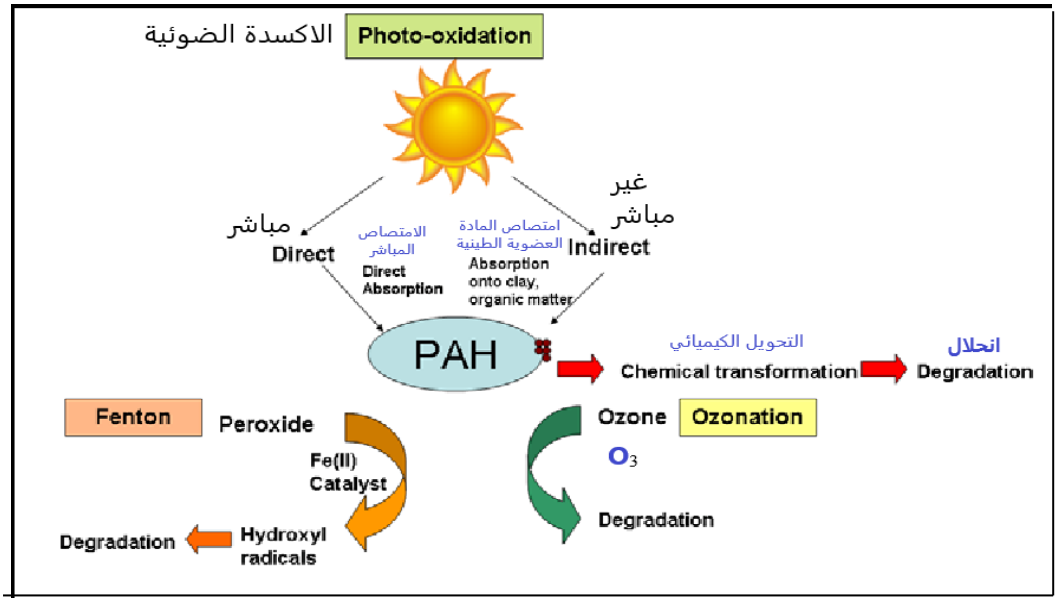
هو أحد أقوى العوامل المؤكسدة لتقنية الأكسدة الكيميائية ، والتي يمكن استخدامها لمعالجة التربة الملوثة بالهيدروكربونات العطرية متعددة الحلقات. يعتبر$O_3$ مؤكسد قوي مما يؤدي إلى أكسدة المركبات العضوية بسرعة ، وبالتالي يقلل من وقت المعالجة وتكاليفها. أثناء عملية الأكسدة ، قد يهاجم جزيء الأوزون الروابط المزدوجة مباشرةً ويمكن أن يشكل جذور هيدروكسيل تفاعلية. تتشكل المواد الوسيطة المختلفة مثل الكينون والمنتجات من نوع ثنائي الفينيل في عملية الأكسدة الجذرية لانقسام الحلقة [7].

### III-2-1-3 مؤكسدات أخرى :

حققت العديد من الدراسات في إمكانية استخدام مواد مؤكسدة بديلة أخرى مثل بيروكسي مونوسلفات (PMS) ، $H_2O_2$، والبرمنجنات ($MnO_4$) لمعالجة الأكسدة الكيميائية للهيدروكربونات العطرية متعددة الحلقات [8] .

### III-2-2الاكسدة الكيميائية الضوئية

تتضمن الأكسدة الكيميائية الضوئية تزاوج مركب كيميائي في وجود ضوء الشمس. في هذه الطريقة، يتم تشعيع خليط من الملوثات مع عامل حفاز بالضوء (UV أو ضوء الشمس) مما يتسبب في أكسدة الملوثات العضوية مما يؤدي إلى تكوين مركبات مثل الماء وثاني أكسيد الكربون [9].




**الشكل (05) :** الطرق الكيميائية المستعملة في معالجة التربة الملوثة ب الهيدروكربونات العطرية متعددة الحلقات.

## III-3 طرق المعالجة البيولوجية

تعتبر الطرق البيولوجية صديقة للبيئة وقد اكتسبت الكثير من الاهتمام لمعالجة الهيدروكربونات العطرية متعددة الحلقات مؤخرًا بسبب العديد من العيوب في الطرق الفيزيائية والكيميائية بما في ذلك التكلفة والتعقيد الإجرائي والعبء التنظيمي ونقص التدهور الكامل .

تشمل المعالجة البيولوجية للتربة الملوثة بالهيدروكربونات العطرية متعددة الحلقات كلاً من خيارات المعالجة في الموقع (زراعة الأراضي ، والتحفيز الحيوي ، والكمية الحيوية ، والتسميد والمعالجة النباتية) وخيارات المعالجة خارج الموقع (المفاعلات الحيوية).

### III-4-1المعالجة البيولوجية في الموقع

#### III-4-1-1 الزيادة الحيوية :

الزيادة الحيوية هي تقنية تتضمن إضافة الكائنات الحية الدقيقة (الأصلية أو الخارجية) إلى المواقع / التربة الملوثة، وهذه الكائنات الدقيقة تحلل الملوثات. تُستخدم تقنية المعالجة البيولوجية هذه في حالة وجود الميكروبات الطبيعية المهينة بأعداد قليلة أو غائبة. يتم اختيار الميكروبات على أساس قدرتها الأيضية على تحلل الملوثات [10].

#### III-3-1-2 التحفيز الحيوي :

تُعرف عملية التعديل البيئي من خلال إضافة العناصر الغذائية (النيتروجين ، والفوسفور ، والكربون ، والمنشطات الحيوية العضوية) ، والأكسجين (متقبل الإلكترون) لتحفيز نشاط الكائنات الحية الدقيقة الأصلية الملوثة / المهينة باسم التحفيز الحيوي.

هذه العناصر الغذائية هي اللبنات الأساسية للحياة، وبالتالي فإن هذه العناصر الغذائية تسمح للميكروب بتجميع الإنزيمات اللازمة لتحطيم الملوثات [11].

### III-3-2 المعالجة البيولوجية خارج الموقع

#### III-3-2-1 زراعة الأراضي :

زراعة الأراضي هي تقنية معالجة بيولوجية بسيطة يتم فيها حفر التربة الملوثة ، ونقلها إلى موقع زراعة الأراضي ونشرها على سرير مُجهز وحرثها بشكل دوري (يتم قلبها لتوفير التهوية) حتى تتحلل الملوثات. تتحلل الملوثات وتتحول عن طريق عمليات التمثيل الغذائي الميكروبيولوجية والأكسدة [12].

تتضمن زراعة الأراضي استخدام الممارسات الزراعية التقليدية مثل الحرث ، والتكثيف (يوفر التهوية ويعزز تجانس التربة من أجل التحلل البيولوجي) ، والري (يوفر الرطوبة) واستخدام الأسمدة (يوفرالمغذيات لتعزيز تعداد السكان من المواد المسببة للتحلل من الهيدروكربونات العطرية متعددة الحلقات). لها ميزة مميزة لتحفيز الميكروبات الأصلية ،ومع ذلك ، فهي مقيدة في كفاءتها في التحلل عن

طريق الحد من العوامل مثل عدد أقل من المواد المتحللة للهيدروكربونات العطرية متعددة الحلقات ، والمعالجة السطحية (طبقة التربة من10-35 cm) ، وامتصاص الملوثات الضعيفة والتوافر البيولوجي المنخفض [13].

### III-3-2- 2 المعالجة بالنباتات :

يمكن تعريف المعالجة النباتية أو المعالجة الحيوية بمساعدة النبات على أنها تقنية في الموقع تستخدم النباتات الخضراء والكائنات الدقيقة المرتبطة بها لإزالة (استخراج أو تدهور أو تجميد) الملوثات ($PAH_s$) من البيئة (التربة). بشكل عام ، بمجرد أن تمتص الملوثات من قبل النباتات ، فإن التحلل الإنزيمي يكسر الهيدروكربونات العطرية متعددة الحلقات إلى جزيئات بسيطة ($CO_2$ و $H_2O$) [14].

الذرة الرفيعة ثنائية اللون ، Zea mays، Helianthus Annuus ، و Lolium multiflorum هي أنواع نموذجية مستخدمة في تحقيقات المعالجة النباتية [15].

### III-3-2-3 التسميد :

السماد هو طريقة كيميائية حيوية مبنية على قدرة الميكروبات لتحلل الركائز العضوية ، مما يترتب على ذلك من إطلاق للحرارة وثاني أكسيد الكربون والماء إلى جانب المواد العضوية (أي السماد)

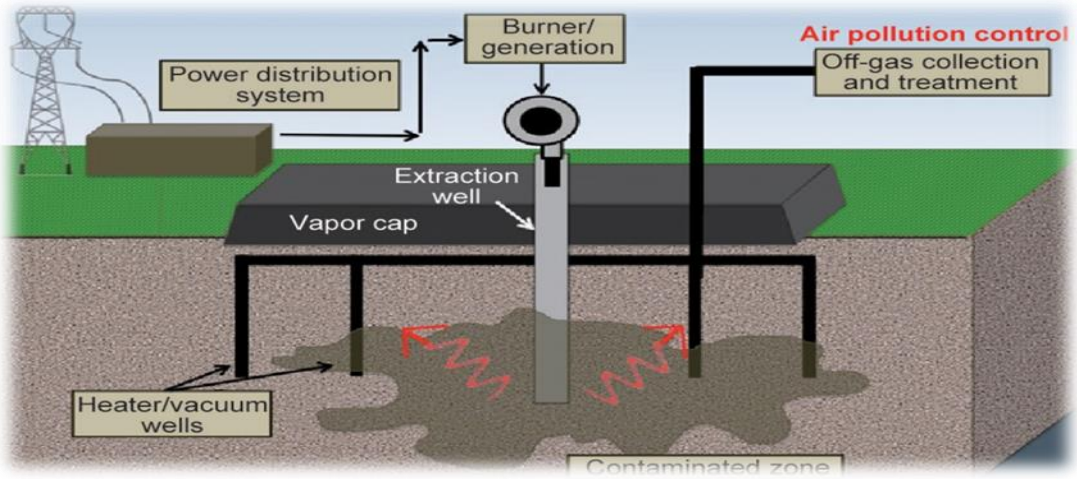
[16 ، 17]. مما يؤدي إلى مزيد من قابلية الذوبان للملوثات وزيادة النشاط الميكروبي في السماد.

## III-4 طرق المعالجة الحرارية

تستخدم المعالجة الحرارية لمعالجة التربة الحرارة لتدمير الملوثات. يمكن تدمير المواد الكيميائية العضوية مثل الهيدروكربونات العطرية متعددة الحلقات أو تتطاير بالحرارة ، وتتحول هذه الملوثات إلى غازات مما يؤدي إلى زيادة الحركة ويمكن جمع هذه الغازات في الآبار للمعالجة خارج الموقع. تم استخدام تقنيات مختلفة تحت المعالجة الحرارية مثل الامتصاص الحراري وتسخين تردد الميكروويف والتزجيج.

### III-4-1 الامتزاز الحراري :

الامتزاز الحراري هو العملية التي يتم فيها استخدام الحرارة لزيادة ضغط بخار الملوثات العضوية مما يؤدي إلى تطاير الملوثات وإطلاقها من المواقع الملوثة مثل التربة [18]. في هذه العملية ، تنقل الملوثات المتطايرة أو تكتسح بواسطة الغاز للمعالجة الثانوية أو الإزالة.

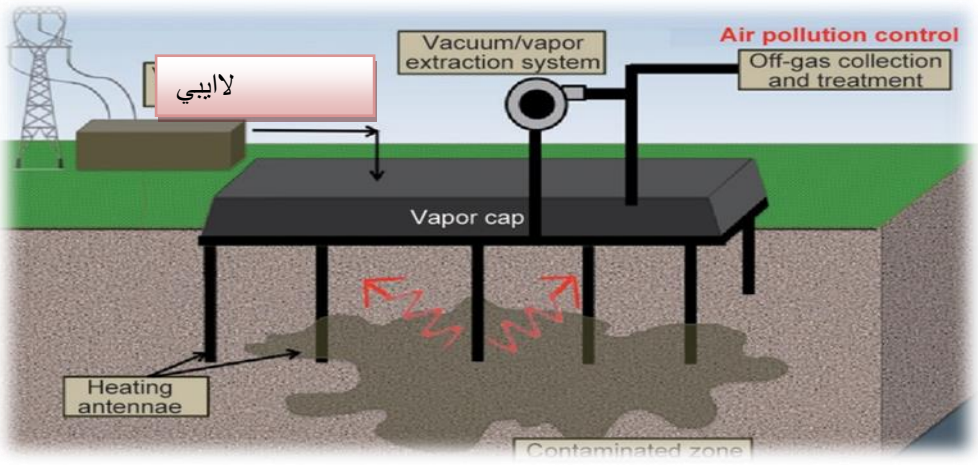



**الشكل (06) :** رسم تخطيطي للامتصاص الحراري في الموقع [19].

## III-4-2 التدفئة بالترددات الراديوية / التسخين بالميكروويف :

تم تطوير تدفئة الترددات الراديوية، أي تسخين الميكروويف لأول مرة لتعزيز استخلاص الزيت في رمال الصخر والقطران في السبعينيات. تسخين تردد الميكروويف هو أسلوب معالجة حراري فعال يتم فيه تحويل طاقة الميكروويف إلى طاقة حرارية لإزالة الملوثات من خلال التطاير عن طريق التسخين.

في هذه الطريقة يتم نقل الحرارة على المستوى الجزيئي ، عن طريق فرض مجال كهربائي على ثنائيات الأقطاب الكهربائية (الشحنات غير المتوازنة) في التربة [18].

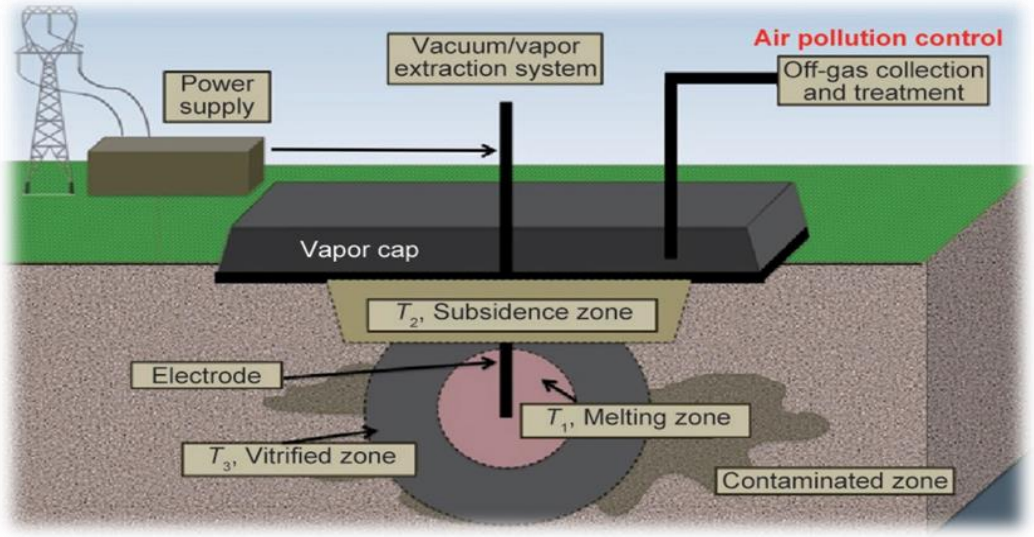



**الشكل (07) :** آلية التدفئة بالترددات الراديوية [19] .

### III-4-3 التزجيج في الموقع :

التزجيج هو تقنية حرارية يمكن استخدامها لمعالجة التربة في الموقع. تستخدم هذه التقنية درجات حرارة عالية جدًا ، أي°C 2000-1600 لإذابة وشل الملوثات في التربة. يتم توصيل الحرارة إلى التربة من خلال التيار الكهربائي عبر أقطاب الموليبدينوم. في هذه العملية ، تعمل درجات الحرارة العالية على إذابة الملوثات وكذلك التربة.

بعد عملية الصهر ، يتم قلب الأقطاب ، مما يسمح بدمج الملوثات مع التربة ثم بعد التبريد يتحول كلاهما إلى مادة صلبة تشبه الزجاج [22]. منتج التزجيج ، أي مادة صلبة شبيهة بالزجاج ، هي مادة بلورية مستقرة كيميائيًا ومقاومة للتسرّب.




**الشكل (08) :** آلية التزجيج في الموقع ،حيث يتضمن صهر ودمج الملوثات والتربة في منتج نهائي زجاجي مستقر [19].

### III-5 التقنيات الهجينة

اقتران طريقتين أو أكثر من تقنيات المعالجة لإزالة الهيدروكربونات العطرية متعددة الحلقات يشار إليها باسم تقنية المعالجة الهجينة. تمارس العديد من التقنيات الفيزيائية والكيميائية والبيولوجية والبيولوجية والفيزيائية والفيزيائية والكيميائية والبيولوجية والبيولوجية.

احد القيود في تطبيق هذه التكنولوجيا المتكاملة على نطاق واسع هو الزيادة في تكلفة المعالجة بسبب ضرورة ضبط الأس الهيدروجيني ، والذي ينخفض بشكل كبير بعد المعالجات المسبقة و بالتالي يحد من قابلية التحلل البيولوجي للهيدروكربونات العطرية متعددة الحلقات [2].

## III-6 المعالجة بمساعدة الفاعل بالسطح

يمكن أن تعمل المواد الخافضة للتوتر السطحي على تحسين قابلية ذوبان الهيدروكربونات العطرية متعددة الحلقات في الماء وتعزيز التوافر البيولوجي في نفس الوقت [20،21] . المواد الخافضة للتوتر السطحي هي مواد عضوية طبيعية وتركيبية ويمكن تصنيفها على أنها كاتيونية ، أو أنيونية ، أو غير أيونية وفقًا للشحنة الأيونية الموجودة في هذه المواد.

## III-7 اختيار واعتماد العلاج المستدام المناسب

تعتمد التكنولوجيا على عوامل مختلفة يمكن أن تؤثر على عملية المعالجة والكفاءة والملاءمة ، بما في ذلك :

- العوامل اللا أحيائية والعوامل الحيوية والعلمية وغير العلمية ، بالإضافة إلى نقص الأدلة العلمية الواضحة فيما يتعلق بهذه العوامل ، وكيف يمكن أن تؤثر على الكفاءة وعملية العلاج أثناء التطبيق الحقيقي.

- من الضروري أن يكون هناك فهم ومعرفة كاملان بالخصائص الفيزيائية والكيميائية ، والتلوث والخصائص البيئية ، والخصائص البيولوجية ، والمصدر ، والتركيب ، والعمر ، والنوع ، وعدم التجانس ، والتركيز ، وظروف الموقع ، والعملية ، والموقع الجغرافي الهيدرولوجي ، وصعوبات المراقبة ، ومتطلبات المساحة ، ووقت العلاج الممتد ، والمستوى المطلوب من معيار التنظيف ، والنهج العلاجي ، والاستراتيجية ، واستراتيجية إدارة المخاطر ، وتحليل دورة الحياة ، ونسبة التكلفة إلى الفائدة ، والنتيجة ، والقدرة على تحقيق القيود والإدراك التنظيمي المناسب ضروريان للاختيار والتنبؤ تكنولوجيا مستدامة لإعادة الوسائط للتربة الملوثة بالهيدروكربون البترولي [23] .

## خلاصة

لكل طريقة من طرق معالجة التربة الملوثة بالهيدروكربونات العطرية متعددة الحلقات مزاياها و عيوبها. وتعتبر معالجة التربة الملوثة تحديا يجب النظر فيه بدقة قبل اختيار طريقة العلاج المناسبة.

**[1]** Peng, X., Xu, P.-F., Du, H., Tang, Y., Meng, Y., Yuan, L., et al (2018). Degradation of polycyclic aromatic hydrocarbons: a review. Appl. Ecol. Environ. Res. 16, 6419–6440.

**[2]** Kuppusamy, S., Thavamani, P., Venkateswarlu, K., Lee, Y. B., Naidu, R., and Megharaj, M. (2017). Remediation approaches for polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) contaminated soils: technological constraints, emerging trends and future directions. Chemosphere 168, 944–968. doi: 10.1016/j. chemosphere.2016.10.115.

**[3]** Gitipour, S., Sorial, G. A., Ghasemi, S., & Bazyari, M. (2018). Treatment technologies for PAH_contaminated sites: a critical review. Environmental Monitoring and Assessment.190:546.

**[4]** Reddy, K.R., Ala, P.R., Sharma, S., Kumar, S.N.(2006). Enhanced electrokinetic remediation of contaminated manufactured gas plant soil. Eng. Geol. 85, 132-146.

**[5]** Gong, C., Huang, H., Qian, Y., Zhang, Z., and Wu, H. (2017). Integrated electrocoagulation and membrane filtration for PAH removal from realistic industrial wastewater: effectiveness and mechanisms. RSC Adv. 7, 52366–52374. doi: 10.1039/c7ra09372.

**[6]** Yang, S., Li, J., & Song, Y(2017). Application of surfactant Tween 80 to enhance Fenton oxidation of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in soil pre-treated with Fenton reagents. Geology, Ecology, and Landscapes, 1(3), 197-204.

**[7]** Sakshi1 · S. K. Singh1 · A. K. Haritash1(2019). Polycyclic aromatic hydrocarbons: soil pollution and remediation. International Journal of Environmental Science and Technology .doi.org/10.1007/s13762-019-02414-3.

**[8]** Yen CH, Chen KF, Kao CM, Liang SH, Chen TY (2011). Application of persulfate to remediate petroleum hydrocarbon-contaminated soil: feasibility and comparison with common oxidants. J Hazard Mater 186:2097–2102.

**[9]** M. Mambwe1 , K.K. Kalebaila1,*, T. Johnson2 (2021). Remediation technologies for oil contaminated soil. Global Journal of Environmental Science and Management (GJESM). DOI: 10.22034/gjesm.2021.03.0.

**[10]** Boopathy R (2000) .Factors limiting bioremediation technologies. Bioresour Technol 74:63–67.

**[11]** Garon D, Sage L, Wouessidjewe D, Seigle-Murandi F (2004) Enhanced degradation of fuorine in soil slurry by Absidia cylindrospora and maltosyl-cyclodextrin. Chemosphere 56:159–166.

**[12]** Riser-Roberts E (1998) Bioremediation of petroleum contaminated soils. Lewis Publishers, Boca Raton.

**[13]** Wang, S.Y., Kuo, Y.C., Hong, A., Chang, Y.M., Kao, C.M (2016). Bioremediation of diesel and lubricant oil-contaminated soils using enhanced land farming system. Chemosphere 164- 558 :567.

**[14]** Agnello, A. C., Bagard, M., van Hullebusch, E. D., Esposito, G., and Huguenot, D (2016). Comparative bioremediation of heavy metals and petroleum hydrocarbons

co-contaminated soil by natural attenuation, phytoremediation, bioaugmentation and bioaugmentation-assisted phytoremediation. Sci. Total Environ. 563, 693–703. doi: 10.1016/j.scitotenv.2015.10.061.

**[15]** Baoune, H., Aparicio, J.D., Acuna, A., El Hadj-khelil, A.O., Sanchez, L., Polti, M.A., Alvarez, A(2019). Effectiveness of the Zea mays-Streptomyces association for the phytoremediation of petroleum hydrocarbons impacted soils. Ecotoxicol. Environ. Saf. 184, 109591. https://doi.org/10.1016/j.ecoenv.2019.109591.

**[16]** Rastogi, M., Nandal, M., Khosla, B., (2020). Microbes as vital additives for solid waste composting. Heliyon 6 (2), 03343.

**[17]** Ayilara, M.S., Olanrewaju, O.S., Babalola, O.O., Odeyemi, O., (2020). Waste management through composting: challenges and potentials. Sustainability 12 (11), 4456.

**[18]** Rushton D, Ghaly AE, Martinell K (2007). Assessment of Canadian regulations and remediation methods for diesel oil contaminated soils. Am J Appl Sci 4:465.

**[19]** Julia [E]. Vidonisha , Kyriacos Zygourakis [b] , Caroline [A]. Masiello [c] , Gabriel Sabadell [d] , Pedro [J]. J. Alvarez [a] (2016). Thermal Treatment of Hydrocarbon-Impacted Soils: A Review of Technology Innovation for Sustainable Remediation. J.E. Vidonish et al. / Engineering 2 (2016) 426–437.

**[20]** Li, H., Chen, J., Wu, W., Piao, X.(2010). Distribution of polycyclic aromatic hydrocarbons in different size fractions of soil from a coke oven plant and its relationship to organic carbon content. J. Hazard. Mater. 176, 729–734.

**[21]** Liang, X., Guo, C., Liao, C., Liu, S., Wick, L.Y., Peng, D., Yi, X., Lu, G., Yin, H., Lin, Z., Dang, Z.,( 2017). Drivers and applications of integrated clean-up technologies for surfactant-enhanced remediation of environments contaminated with polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs). Environ. Pollut. 225, 129–140.

**[22]** Shearer TL (1991). A comparison of In situ vitrifcation and rotary kiln incineration for soils treatment. J Air Waste Manag Assoc 41(9):1259–1264.

**[23]** Ossai, I.C., Ahmed, A., Hassan, A., Hamid, F.S.,( 2020). Remediation of soil and water contaminated with petroleum hydrocarbon: a review. Environ. Technol. Innovat. 17, 100526. https://doi.org/10.1016/j.eti.2019.100526.

# الفصل الرابع

## تحليل دراسات سابقة

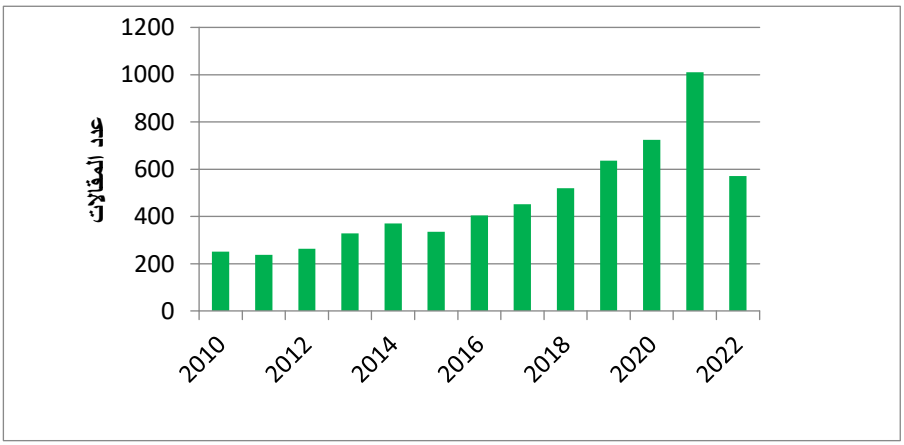
## تمهيد

إن التلوث الناجم عن الهيدروكربونات العطرية متعددة الحلقات مشكلة خطيرة في جميع أنحاء العالم. لحل المشكلة ، تم توجيه جهود بحثية كبيرة في جميع أنحاء العالم لاعتماد تقنيات مستدامة لمعالجة الهيدروكربونات العطرية متعددة الحلقات التي تحتوي على التربة.

هناك العديد من الدراسات السابقة التي تطرقت لموضوع معالجة التربة الملوثة بالهيدروكربونات العطرية متعددة الحلقات،وتناولته من زوايا مختلفة. يمثل الشكل (09) المدرج التكراري أدناه عدد المقالات المنشورة خلال السنوات الأخيرة (2010-2022)، في قاعدة البيانات Sience Direct، حيث نلاحظ ان البحث في مجال طرق معالجة التربة الملوثة بالهيدروكربونات العطرية متعددة الحلقات في تزايد وتطور بمرور السنوات.

سوف نستعرض في هذا الفصل إلى جملة من الدراسات وهي 18دراسة سابقة التي تم الاستفادة منها خلال السنوات الأخيرة و التي شملت جملة من البلدان و الدول، مع الإشارة إلى ابرز عناصرها و متغيراتها،مع تقديم تعليق ومناقشة عليها تتضمن جوانب الاتفاق و الاختلاف بين مختلف هذه الدراسات.

هذا وقد تم تصنيف هذه الدراسات حسب المتغيرات الأساسية و التي تتمثل في طريقة المعالجة المستعملة و كفاءتها.




**الشكل (09):** مدرج تكراري يوضح عدد المقالات البحثية المنشورة خلال الفترة مابين 2010- 2022 حول موضوع طرق معالجة التربة الملوثة بالهيدروكربونات العطرية متعددة الحلقات في قاعدة البيانات Sience Direct.

## IV– 1 تحليل دراسات سابقة

### دراسة تحليلية رقم (01) :

تمثل هذه الدراسة تجربة غسيل تربة صناعية ذات قوام طميي ذو محتوى من الطين و الرمل مأخوذة من معمل فحم الكوك مهجور يقع في حي المدينة القديمة في بكين الصين(2013)، والجدول التالي يلخص أهم عناصر ومتغيرات الدراسة :

**الجدول (2):** معالجة الهيدروكربونات العطرية متعددة الحلقات والتربة الملوثة عن طريق غسل التربة المعززبالميثيل- بيتا-سيكلوديكسترين المتتالي - الزيادة الميكروبية: تقييم مختبري.

| | |
|---|---|
| **العنوان** | "Remediation of polycyclicaromatichydrocarbon and metalcontaminatedsoil by successive methyl-β-cyclodextrin-enhancedsoilwashing–microbial augmentation:alaboratoryevaluation" |
| **موقع أخذ عينات التربة/سنة الدراسة** | معمل فحم الكوك مهجور يقع في حي المدينة القديمة في بكين (الصين)/2013 |
| **نوع المعالجة** | فيزيائية +بيولوجية |
| **نوع التربة** | صناعية |
| **قوام التربة** | طمييية ذات محتوى من الطين و الرمل (9.8٪ رمل ، 53.3٪ طمي ، 36.9٪ طين) |
| **العمق(cm)** | 20-0 |
| **محتوىPAHs** | 16 PAHs |
| **التركيز الأولي للـ (mg /kg)PAH** | 135.2 |
| **التقنية المستخدمة لتحليل PAHs** | الكروماتوغرافيا السائلة عالية الضغط (HPLC ). |
| **PH** | / |

**نتائج الدراسة :**بدأت هذه الدراسة للتحقيق في جدوى استراتيجية التنظيف التي استخدمت مرحلة أولية ، باستخدام محلول ميثيل بيتا-سيكلودكسترين (MCD) لتسهيل غسل التربة خارج الموقع لاستخراج الهيدروكربونات العطرية متعددة الحلقات ، متبوعًا بإضافة الهيدروكربونات العطرية متعددة الحلقات- البكتيريا المهينة (Paracoccussp. strain HPD-2) والمغذيات التكميلية لمعالجة بقايا الهيدروكربونات العطرية متعددة الحلقات المرتبطة بالتربة. كانت درجة الحرارة المرتفعة (50C°)

بالاقتران مع الموجات فوق الصوتية (35kh)،مدة 30 دقيقةعندMCD=100 g/L فعالة في استخلاص الهيدروكربونات العطرية متعددة الحلقات للمساعدة في غسل التربة ؛ تم إزالة 93٪ من إجمالي الهيدروكربونات العطرية متعددة الحلقات ، من التربة بعد ثلاث دورات غسيل ناجحة.

-أدت معالجة الهيدروكربونات العطرية متعددة الحلقات المتبقية المرتبطة بالتربة لمدة 20 أسبوعًا إلى معدلات تحلل أحيائي قصوى تبلغ 34 ، 45 ، 36 ، و 32٪ من إجمالي الهيدروكربونات العطرية متعددة الحلقات المتبقية ، و 3 حلقات ، و 4 حلقات ، و 5 (+6) سلسلة الهيدروكربونات العطرية متعددة الحلقات بعد إجراء الغسيل ، على التوالي.

**دراسة تحليلية رقم (02):**

تمثل هذه الدراسة تجربة لمعالجة تربة حضرية ذات قوام رملي ذو محتوى منخفض من الرمل و الطين عن طريق غسلها متبوعا ب الأكسدة الكيميائية مأخوذة من منطقة خنان بوليتكنيك في الصين(2018)، حيث تهدف هذه الدراسة الى التحقيق في استخدام العملية المزدوجة ، غسل التربة متبوعًا بأكسدة الأوزون لمعالجة التربة الملوثة بالفينانثرين الاصطناعي ، والجدول التالي يلخص أهم متغيرات وعناصر الدراسة :

**الجدول (3):** معالجة التربة باستخدام غسل التربة متبوعًا بأكسدة الأوزون

| **العنوان** | "Soil remediation using soil washing followed by ozone oxidation" |
|---|---|
| **موقع اخذ العينات/سنة الدراسة** | منطقة خنان بوليتكنيك في الصين/2018 |
| **نوع المعالجة** | المعالجة بالأكسدة الكيميائية+غسيل التربة |
| **نوع التربة** | حضرية |
| **قوام التربة** | رملية ذات محتوى منخفض من الطمي و الطين( رمل 60.3٪ ;الطمي 22.8٪ ;طين 16.9٪) |
| **عمق اخذ العينات(cm)** | 50-10 |
| **محتوى PAHs** | الفينانثرين(PHE) |
| **التركيز الأولي ل PAHs (mg/kg)** | 200 |
| **التقنية المستخدمة لتحليل PAHs** | HPLC مع كاشفUV |
| **PH** | 7.6 |

**نتائج الدراسة:**تم تحقيق كفاءة إزالة الفينانثرين بنسبة 80.2٪ (TX-100) و 73.8٪ (Brij-35) عند 3 g/L. تم الحصول على كفاءات تحلل الأكسدة بنسبة 90 ٪ (الفينانثرين) ، و 99 ٪ (TX-100) ، و 45 ٪ (Brij-35) بتركيز 20 mg/L من الأوزون لمدة ساعتين.

**دراسة تحليلية رقم (03):**

تمثل هذه الدراسة تجربة لمعالجة تربة صناعية عن طريق الاستخلاص بالمذيبات، مؤخوذة من منطقة انسكاب وقود الديزل حول منزل لتوليد الطاقة من حرم جامعي في الجزء الغربي من نيجيريا(2019)، والجدول التالي يلخص أهم عناصر ومتغيرات الدراسة :

**الجدول (4):** المعالجة الفيزيائية والكيميائية للتربة الملوثة بالهيدروكربونات العطرية متعددة الحلقات

| **العنوان** | "Physico-chemicalremediationof polycyclic aromatichydrocarbonscontaminatedsoil" |
|---|---|
| **موقع اخذ العينات/سنة الدراسة** | منطقة انسكاب وقود الديزل حول منزل لتوليد الطاقة من حرم جامعي في الجزء الغربي من نيجيريا/2019 |
| **نوع المعالجة** | معالجة فيزيائية(الاستخلاص بالمذيبات) |
| **نوع التربة** | صناعية |
| **قوام التربة** | / |
| **عمق اخذ العينات(cm)** | 5 |
| **محتوى PAHs** | 16PAHs |
| **التركيز الأولي ل PAHs** | / |
| **التقنية المستخدمة لتحليل PAHs** | كروماتوغرافيا الغاز (GC) |
| **المذيبات المستعملة في عملية الاستخلاص** | الإيثانول والهكسان و خليط من الإيثانول والهكسان |
| **PH** | / |

**نتائج الدراسة** :أظهرت هذه الفحوصات أن طريقة استخلاص السوكسليت مع الهكسان والإيثانول ومزيج الهكسان والإيثانول(250mL مذيب+ 50g تربة) أنتجت محصول ديزل أعلى من محصول الاستخلاص مع التقليب الميكانيكي لجميع نطاقات درجات الحرارة التي تم تقييمها. أظهرت الدراسة

أيضًا أن الهكسان كان فعالًا في إزالة مركبات الهيدروكربون من التربة(11.84٪، عند 60C°) أكثر من الإيثانول(7٪، عند 60C°) أو خليط الهكسان والإيثانول (10٪، عند 60C°) ، على الرغم من أن خليط الهكسان والإيثانول كان واعدًا. من ناحية أخرى ، كان تأثير الإيثانول في استخلاص الملوثات ضئيلاً. كما أظهرت التقييمات الكروماتوغرافية لاستخراج التربة الملوثة بالمذيب أنه تمت إزالة المزيد من المركبات الملوثة عندما كان الهكسان هو المذيب.كما أن إزالة الديزل المستخلص يتناسب طرديًا مع فترات الاستخراج.

**دراسة تحليلية رقم (04):**

تمثل هذه الدراسة تجربة لمعالجة تربة صناعية ملوثة عن طريقالبكتيريا الشعاعية الداخلية (Streptomycessp. Hlh) الملقحة في بذور الذرة (ZeamaysHAPs)،مأخوذة من منطقة حوض الحمراء القاعدة الشمالية لمصفاة نفط حاسي مسعود وحوض البركاوي الواقعة بمنطقة ورقلة جنوب شرق الجزائر(2017)، والهدف من هذه الدراسة هوتسليط الضوء على فائدة البكتيريا الشعاعية الداخلية في عملية المعالجة النباتية للتربة الملوثة بالهيدروكربونات البترولية والجدول التالي يلخص أهم عناصر ومتغيرات الدراسة :

**الجدول (5):** إمكانية استخدام البكتيريا الشعاعية الداخلية في معالجة التربة الملوثة بالهيدروكربونات البترولية

| العنوان | Potential of endophytic actinobacteria for biological use remediation of soil contaminated with petroleum ""in hydrocarbons |
|---|---|
| **موقع اخذ العينات/سنة الدراسة** | منطقة حوض الحمراء ، القاعدة الشمالية لمصفاة نفط حاسي مسعود وحوض البركاوي ، الواقعة بمنطقة ورقلة جنوب شرق الجزائر / 2017 |
| **نوع المعالجة** | بيولوجية |
| **نوع التربة** | صناعية |
| **قوام التربة** | رملية |
| **عمق اخذ العينات(cm)** | 5-2 |
| **محتوى PAHs** | Phe،Ant،Pyr |
| **التقنية المستخدمة لتحليل PAHs** | GC-FID |
| **التركيز الأولي ل (mg/kg)PAHs** | 20 |
| **التقنية المستخدمة لتحليل PAHs** | / |
| **PH** | / |
| **سلالة النبات المعزولة** | Streptomycessp. Hlh1 |

**نتيجة الدراسة :** أثبت النموذج المختار (Zeamays) فعاليته في التخلص من الهيدروكربونات المدروسة حتى بدون تلقيح. يكون هذا الإقصاء أكثرأهميةعندما ترتبط نباتات الذرة بـ Streptomycessp. Hlh1 حيث تم تبديد الزيت الخام والفينانثرين والأنثراسين بكفاءة أكبر (70 ٪،88٪،73٪،على التوالي) بعد 4 اسابيع.

**دراسة تحليلية رقم (05) :**

تمثل هذه الدراسة تجربة لمعالجة تربة حضارية ملوثة ب HAPs مؤخوذة من منطقة حصار(الهند)، عن طريق المعالجة البيولوجية بالكائنات الحية الدقيقة المتمثلة في البكتيريا (Micrococcus luteus وKocuria rosea ) و الفطريات ( Aspergillus ficuum Aspergillus flavuslink،p. Hennings Reichardt و Aspergillus fumigatusfresenius) والهدف من هذه الدراسة هو عزل الكائنات الحية الدقيقة التي تؤدي إلى تدهور الهيدروكربونات العطرية متعددة الحلقات من البيئة الملوثة ودراسة قدرتها على التكيف مع التركيزات العالية من الهيدروكربونات العطرية متعددة الحلقات.

الجدول التالي يلخص اهم عناصر ومتغيرات الدراسة :

**الجدول (6):** تحلل الهيدروكربونات العطرية متعددة الحلقات ذات الوزن الجزيئي المنخفض بواسطة الكائنات الحية الدقيقة المعزولة من التربة الملوثة

| العنوان | Degradation of low molecular weight polycyclic hydrocarbons by micro organisms "aromatic soil"isolatedfromcontaminated |
|---|---|
| موقع اخذ العينات/سنة الدراسة | حصار (الهند) / 2016 |
| نوع المعالجة | بيولوجية |
| نوع التربة | صناعية |
| قوام التربة | / |
| عمق اخذ العينات(cm) | / |
| محتوىPAHs | Pyr،FLU،Phe،Naph |
| التقنية المستخدمة | HPLCمع كاشف للأشعة فوق البنفسجيةUV |

| | |
|---|---|
| لتحليلPAHs | |
| التركيز الأولي ل (mg/kg)PAHs | / |
| PH | / |
| أنواع البكتيريا المعزولة | Kocuriaroseaو Micrococcusluteus |
| أنواع الفطريات المعزولة | Aspergillus ficuum (Reichardt) p. Hennings, Aspergillus flavuslink, et Aspergillus fumigatusfresenius |

**نتائج الدراسة**

بعد 15 يوم لوحظ التدهور الأقصى للنفتالين يليه الفينانثرين والفلورانثين والبيرين للبكتيريا، وانه يمكن أن يتحلل **M. luteus** للمركبات بمعدل أسرع من **K. rosea**، كما اظهرت النتائجكفاءة البكتيريا و الفطريات المستخدمة في المعالجة وهي كالتالي:

**بواسطةM. luteus:** النفثالين (68.7٪) يليه الفينانثرين (54.6٪) ، الفلورانثين (61.4٪) والبيرين (61.3٪)

**بواسطةK.Roseea:** النفثالين (59.8٪) يليه الفينانثرين (54.6٪) ، الفلورانثين (53.8٪) يليه البيرين (53.3٪).

**بواسطة A. ficuum:**فلورانثين (62.6٪) يليه النفثالين (59.0٪) ، البيرين (54.6٪) و الفينانثرين (49.7٪).

**بواسطة A. fumigatus:**النفثالين (73.7٪) يليه الفيناناثرين (61.9٪) ، الفلورانثين60.7٪) والبيرين (59.6٪).

**بواسطة A.flavus :**النفثالين (68.8٪) يليه فلورانثين (62.6٪) ، فينانثرين (61.6٪) وبيرين (59.8٪).

**دراسة تحليلية رقم (06) :**

تمثل هذه الدراسة تجربة لمعالجة تربة زراعية عن طريق المعالجة البيولوجية (التحفيز الحيوي)،مأخوذة من منطقة قديمة ملوثة بالهيدروكربونات العطرية متعددة الحلقات في مقاطعة جيانغسو،الصين(2019)، والهدف من الدراسة إثراء المجتمع البكتيري بالهيدروكربونات العطرية متعددة الحلقات (PAHs) للتربة الملوثة لتحسين دراسة تدهور الهيدروكربونات العطرية بواسطة بكتيريا التربة الأصلية . الجدول التالي يلخص اهم عناصر ومتغيرات الدراسة :

**الجدول (7):** مجتمع بكتيري مهين بالهرمونات العطرية متعددة الحلقات المخصب بالتربة الزراعية الملوثة وفائدته في المعالجة الحيوية الميكروبية

| **العنوان** | "A PAH-degradingbacterialommunityenrichedwithcontaminated agricultural soil and its utility for microbialbioremediation" |
|---|---|
| **موقع اخذ العينات/سنة الدراسة** | منطقة قديمة ملوثة بالهيدروكربونات العطرية متعددة الحلقات في مقاطعة جيانغسو ، الصين/2019 |
| **نوع المعالجة** | بيولوجية |
| **نوع التربة** | زراعية |
| **قوام التربة** | / |
| **عمق اخذ العينات(cm)** | 20-0 |
| **محتوى PAHs** | 16 PAHs( Nap, Acn, Acp, Flu, Phe, Ant, Flo, Pyr, Ban, Chr, Bbn, Bkn, Bke, Dib, Inc, Bgh). |
| **التقنيةالمستخدمة لتحليلPAHs** | |
| **التركيز الأولي لPAHs (mg/kg DW )** | 97.63 |
| **PH** | 7.21 |

**نتيجة الدراسة :** انخفضت أولوية الهيدروكربونات العطرية متعددة الحلقات الـ 16 لوكالة حماية البيئة من 95.23 إلى 23.41،اي بنسبة 75.42٪على مدار 35 يومًا. الهيدروكربونات العطرية متعددة الحلقات في التربة الملوثة بالعمر تدهورت بسرعة حتى بعد إضافة عدد أقل من البكتيريا.

**دراسة تحليلية رقم (07) :**

تمثل هذه الدراسة تجربة لمعالجة تربة صناعية ذات قوام رملي ذو محتوى منخفض من الطمي و الطين(65%رمل، 33%طمي، 2%طين)، عن طريق المعالجة البيولوجية معززة بالفاعل السطحي (rhamnolipid)، مأخوذة من ولاية ساو باولو ، البرازيل (2017) والهدف من هذه الدراسة تقييم استخدام مكملات "biosfactant rhamnolipid" التجارية (هي جليكوليبيدات ، مركبات نشطة السطح منتجة ميكروبيًا ، والتي تمثل المجموعة الأكثر بروزًا بين المواد الخافضة للتوتر السطحي) في المعالجة النباتية للتربة عن طريق زراعة عباد الشمس (Helianthusannuus L) ،والجدول التالي يلخص اهم عناصر ومتغيرات الدراسة :

**الجدول (8):** المعالجة النباتية بمساعدة الفاعل الحيوي لاستخدامات التربة الصناعية المتعددة الملوثات زهرة الشمس (L.Helianthusannuus)

| العنوان | "Biosurfactant-assistedphytoremediation of multi-contaminatedindustrialsoilusingsunflower (Helianthusannuus L.)" |
|---|---|
| موقع اخذ العينات/سنة الدراسة | ولاية ساو باولو ، البرازيل/2017 |
| نوع المعالجة | بيولوجية |
| نوع التربة | صناعية |
| قوام التربة | رملية ذات محتوى منخفض من الطمي و الطين(65%رمل, 33%طمي,2%طين) |
| عمق اخذ العينات(cm) | / |
| محتوى PAHs | خليط قياسي من 16 PAHs : كل واحدة بتركيز 2.0 mg لكل لتر في ثنائي كلورو ميثان . |
| التقنيةالمستخدمة لتحليل PAHs | CGمقرون بمطياف الكتلة |
| التركيز الأولي لPAHs( mg/kg DW) | 21152 |
| تركيز rhamnolipid | 4 |

| | |
|---|---|
| (mg/ kg | |
| PH | 7.48 |

**نتيجة الدراسة :** تم الحصول على أفضل النتائج لإزالة الملوثات من الاختبارات التي تمت فيها زراعة نباتات عباد الشمس في التربة باستخدام 4 mg/kg من rhamnolipid. في ظل هذه الظروف ، تم الحصول على تخفيضات بنسبة 48٪ في الهيدروكربون العطري متعدد الحلقات (PAH) بعد 90 يوما.

**دراسة تحليلية رقم (08) :**

تمثل هذه الدراسة تجربة لمعالجة تربة صناعية مسنة، عن طريق المعالجة البيولوجية الكهربائية

(EK-Bio)، مأخوذة من مصنع فحم الكوك السابق في شنيانغ في الصين/2019، و الهدف من الدراسة هو تقييم مدى فاعلية المعالجة المهجنة والجدول التالي يلخص اهم عناصر ومتغيرات الدراسة :

**الجدول (9):** معالجة كهربائية بيولوجية على نطاق تجريبي للتربة الملوثة بشدة بالهيدروكربونات العطرية متعددة الحلقات من موقع مصنع فحم مهجور

| **العنوان** | Pilot-scaleelectro-bioremediation of heavily PAH-contaminatedsoilfrom an abandoned coking plant site." |
|---|---|
| **موقع اخذ العينات/سنة الدراسة** | مصنع فحم الكوك السابق في شنيانغ في الصين/2020 |
| **نوع المعالجة** | بيولوجية كهربائية |
| **نوع التربة** | صناعية مسنة |
| **قوام التربة** | / |
| **عمق اخذ العينات(cm)** | / |
| **محتوى PAHs** | 16 PAHs |
| **التقنيةالمستخدمة لتحليل PAHs** | / |
| **التركيز الأولي لPAHs (mg/kg DW )** | 5635.60 |
| **PH** | / |

**نتائج الدرسة:** تم تحقيق تدهور إجمالي الهيدروكربونات العطرية متعددة الحلقات بنسبة 69٪ بنهج المعالجة البيولوجية الكهربائية (EK-BIO) مقارنة بـ 29٪ بالمعالجة الحيوية فقط بعد 182 يومًا من الحضانة.

**دراسة تحليلية رقم (09) :**

تمثل هذه الدراسة تجربة ميدانية لمعالجة تربة زراعية ، عن طريق المعالجة البيولوجية باستخدام قشور الفول السوداني كسماد عضوي،مأخوذة من مصنع فحم الكوك السابق في شنيانغ في الصين(2018) ، والهدف من الدراسة تعزيز التحلل الحيوي ل PAHs باستخدام قشور الفول كعامل حيوي والجدول التالي يلخص أهم عناصر ومتغيرات الدراسة :

**الجدول (10):** المعالجة الحيوية للأراضي الزراعية الملوثة بالهيدروكربونات العطرية متعددة الحلقات:تجربة ميدانية

| العنوان | Bioremediation of PAH-contaminated farmland: field " "experiment |
|---|---|
| موقع إجراء المعالجة الميدانية للتربة/سنة الدراسة | ببلدة قرية السجن ، مقاطعة غوانغدونغ ، الصين المزروعة بنبات الخردل/2018 |
| نوع المعالجة | بيولوجية |
| نوع التربة | زراعية |
| قوام التربة | / |
| عمق اخذ العينات(cm) | 20-0 |
| محتوىPAHs | 16 PAHs |
| التقنية المستخدمة لتحليلPAHs | GC-MS |
| التركيز الأولي للـ (mg/kg)PAHs | 2.5158 |
| PH | / |

**نتيجة الدراسة:** أدى استخدام مسحوق قشر الفول السوداني المعدل كعامل حيوي لـ Mycobacteriumgilvum ،تحسين معدلات تحلل الهيدروكربونات العطرية متعددة الحلقات في التربة لتصل إلى 16.5-43.5٪ ، على التوالي ، مقارنة بالتربة التي لا تحتوي على العامل الحيوي.

**دراسة تحليلية رقم (10) :**

تمثل هذه الدراسة تجربة لمعالجة تربة حضارية عن طريق الأكسدة الكيميائية بواسطة كاشف فنتون ($H_2O_2$ / $Fe^{+2}$) و / أو $KMnO_4$، مأخوذة من منطقة كيبيك، كندا (2016)، والهدف من الدراسة تقييم فعالية عمليات الأكسدة الكيميائية على تحلل الهيدروكربونات العطرية متعددة الحلقات المركزة في حمأة التآكل المحتوية على نسبة عالية من الفاعل بالسطح; المستخدمة أثناء إزالة التلوث من الأرضيات. والجدول التالي يلخص أهم عناصر ومتغيرات الدراسة :

**الجدول (11):** الأكسدة الكيميائية للهيدروكربونات العطرية متعددة الحلقات في المركزات من تطهير التربة الملوثة

| العنوان | "OXYDATION CHIMIQUE DES HYDROCARBURES AROMATIQUES POLYCYCLIQUES DANS LES CONCENTRÉS ISSUS DE LA DÉCONTAMINATION DE SOLS POLLUÉS" |
|---|---|
| **موقع اخذ العينات/سنة الدراسة** | كيبيك (كندا)/2016 |
| **نوع المعالجة** | كيميائية |
| **نوع التربة** | حضرية |
| **قوام التربة** | / |
| **عمق اخذ العينات** | / |
| **محتوى PAHs** | Phe، BaA، BaP، 27 PAHs |
| **التقنية المستخدمة لتحليلPAHs** | / |
| **التركيز الأوليPAHs** | / |
| **PH** | / |
| **نوع الكاشف المستخدم في عملية** | كاشف فنتون ($H_2O_2$ / $Fe^{+2}$) و / أو $KMnO_4$. |

| | |
|---|---|
| **الأكسدة** | |

**نتائج الدراسة :** سمحت الأكسدة الكيميائية لمدة 5.5 ساعة عند 60C° وفي وجود تركيز [$KMnO_4$] = 0.4 M بتحلل 42.9٪ ، 40.8٪ ، 41.0٪ و 46.0 ٪ من مجموع الـ 27 الهيدروكربونات العطرية متعددة الحلقات وPhe ،BaA، BaP، على التوالى.

**دراسة تحليلية رقم (11):**

تمثل هذه الدراسة تجربة لمعالجة تربة صناعية عن طريق استخدام ضوء الشمس والأشعة فوق البنفسجية،مأخوذة من قرب مصنع الأسمنت في بورصة تركيا(2015)، الهدف من الدراسة تقييم ومقارنة كفاءة العمليات القائمة على الطاقة الشمسية / فوق البنفسجية لإزالة الهيدروكربون العطري متعدد الحلقات (PAH) من التربة مع وبدون إضافات والجدول التالي يلخص أهم عناصر ومتغيرات الدراسة :

**الجدول (12):** إزالة الهيدروكربونات العطرية متعددة الحلقات (PAHs) من التربة الصناعية باستخدام ضوء الشمس والأشعة فوق البنفسجية

| **العنوان** | "Removal of PolycyclicAromaticHydrocarbons (PAHs) fromIndustrialSoilwithSolar and UV.Light" |
|---|---|
| **منطقة الدراسة/سنة الدراسة** | قرب مصنع الأسمنت في بورصة تركيا /2015 |
| **نوع المعالجة** | فيزيائية |
| **نوع التربة** | صناعية |
| **قوام التربة** | / |
| **العمق(cm)** | 5-0 |
| **محتوى PAHs** | BaP،Pyr،Flu،Ant،Phe،BkF،bBF،Chr،BaA،DahA،InP،BghiP |
| **التقنية المستخدمة لتحليلPAHs** | GC-MS |
| **تركيز الأولي (mg/kg)PAHs** | 4.382 |
| **PH** | / |

**نتائج الدراسة :** كانت نسبة إزالة PAH 12 التي تم الحصول عليها للعينات بدون إضافات محفوظة في تكييف الهواء المحيط 35٪. تم حساب هذه القيمة على أنها 90٪ و 86٪ لتطبيقات UVA و UVC

،على التوالى. كان يعتقد أن الطاقة العالية من ضوء الأشعة فوق البنفسجية قد تكون فعالة للحصول على نسب إزالة عالية من الهيدروكربونات العطرية متعددة الحلقات عند مقارنة ضوء الشمس الحقيقي. أيضًا ، قد يكون التساقط المحتمل للهيدروكربونات العطرية متعددة الحلقات من الهواء إلى التربة هو سبب ارتفاع قيم الهيدروكربونات العطرية متعددة الحلقات في ظروف الهواء المحيط.

-تم تحقيق أعلى نسب إزالة PAHs 12 بجرعات 20٪ من$TiO_2$٪ و 1٪ من$H_2O_2$٪.بنسب 89٪، 88٪على التوالي.

**دراسة تحليلية رقم (12) :**

تمثل هذه تجربة ل لمعالجة تربة صناعية مسنة ،ذات قوام طيني رملي، عن طريق المعالجة الكيميائية (فنتونبيروكسيد الهيدروجين المحفز بالحديد،$KMnO_4$)، مؤخوذة من مصنع سابق لتصنيع الصلب،شمال شرق فرنسا(2013)· هذا العمل هو جزء من مشروع OXYSOL الذي يهدف إلى تصور مسار معالجة عالمي بما في ذلك الأكسدة الكيميائية في الموقع لتنظيف التربة من المواقع المعدنية السابقة. إنه يتعامل مع اختيار أكثر المؤكسدات تكيفًا. الجدول التالي يلخص اهم عناصر ومتغيرات الدراسة :

**الجدول (13):** اختيار مادة مؤكسدة لمعالجة التربة القديمة الملوثة بالهيدروكربونات العطرية متعددة الحلقات عن طريق الأكسدة الكيميائية في الموقع.

| **العنوان** | "Oxidant selection to treat an aged PAH contaminated soil by in situ chemical oxidation" |
|---|---|
| **موقع أخذ عينات التربة/سنة الدراسة** | مصنع سابق لتصنيع الصلب( شمال شرق فرنسا)/2013 |
| **نوع المعالجة** | كيميائية |
| **نوع التربة** | صناعية مسنة |
| **قوام التربة** | طينية رملية |
| **العمق (cm)** | / |
| **محتوى PAHs** | 16 PAHs |
| **التركيز الأولي للـ PAH(mg /kg)** | 1100-800 |
| **PH** | / |
| **المؤكسدات** | فنتون(بيروكسيد الهيدروجين المحفز بالحديد)$KMnO_4$, |
| **جرعة المؤكسد (DSO)** | 9-6 |

**نتائج الدراسة :** أدى بيروكسيد الهيدروجين وكاشف فينتون المعدل والبيركربوناتوالبركبريتات المنشط إلى معدل تحلل أقصى يبلغ 45٪. تم الحصول على نسبة أعلى (70٪) بجرعة عالية من البرمنجنات.

**دراسة تحليلية رقم (13) :**

تمثل هذه تجربة ل لمعالجة تربة صناعية،عن طريق المعالجة الكيميائية،مؤخوذةمن حقل نفط بومو في ولاية ريفرز،نيجيريا (2011)، الهدف من الدراسة هو تقييم قدرة بيرسلفات البوتاسيوم المنشط بكبريتات الحديد (II) على تحلل الهيدروكربونات البترولية في عينات التربة الملوثة بالزيت الخام في الوسط الحمضي المحايد ووسط الأس الهيدروجيني ·الجدول التالي يلخص اهم عناصر ومتغيرات الدراسة :

**الجدول (14):** استخدام البرسلفات المنشط في إزالة الهيدروكربونات البترولية من التربة الملوثة بالنفط الخام

| **العنوان** | "Use of Activated Persulfate in the Removal of Petroleum Hydrocarbons from Crude Oil Polluted Soils" |
|---|---|
| **موقع اخد عينات التربة/سنة الدراسة** | حقل نفط بومو في ولاية ريفرز( نيجيريا)/2011 |
| **نوع المعالجة** | كيميائية |
| **نوع التربة** | صناعية |
| **قوام التربة** | / |
| **عمق اخذ العينات** | / |
| **محتوى PAHs** | DBahA،Acy،Fla،Chr،NaP،Pyr،Flu،Ant،Phe،Ace |
| **التقنية المستخدمة لتحليلPAHs** | جهاز (GC) مجهزمع كاشف اللهب |
| **التركيز الأولي لـ (mg/kg)PAHs** | 12.32،21.73،24.70،14.99،12.09،10.64، 9.23، 1.08، 12.96،1.12 ، 17.22على التوالي. |
| **PH** | / |

**نتيجة التجربة :** بلغ متوسط كمية الهيدروكربونات العطرية متعددة الحلقات التي تمت إزالتها بواسطة المؤكسد حوالي **26**٪ للوسط الحمضي و**27**٪ للوسط المحايد وحوالي **46**٪ للوسط الأساسي. تحللت الهيدروكربونات العطرية متعددة الحلقات الأربعة والخامسة الحلقية أكثر من الثلاثة وذات الحلقتين.

**دراسة تحليلية رقم (14):**

تمثل هذه تجربة ل لمعالجة تربة صناعية،ذات قوام رملي(87.88٪ رمل ، 10.18٪ طمي ، 1.94٪ طين) عن طريق المعالجة الكيميائية،مأخوذة من مصنع مهجور لصناعة الصلب في بكين،الصين (2017)، والهدف من هذه الدراسة فحص تطبيق الفاعل بالسطح Tween 80( مستحلب وخافض للتوتر السطحي غير أيوني) لتسريع عملية التفتيت وأكسدة Fenton لـPAHs في التربة بعد مرتين أكسدة فنتون ·والجدول التالي يلخص أهم عناصر ومتغيرات الدراسة :

**الجدول (15):** استخدام الفاعل بالسطح توين 80 لتعزيز أكسدة فنتون للهيدروكربونات العطرية متعددة الحلقات (PAHs) في التربة المعالجة مسبقًا بكواشف فينتون.

| | |
|---|---|
| **العنوان** | "Application of surfactant Tween 80 to enhance Fenton oxidation of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in soil pre-treated with Fenton reagents" |
| **موقع أخذ عينات التربة/سنة الدراسة** | مصنع مهجور لصناعة الصلب في بكين(الصين)/2017 |
| **نوع المعالجة** | كيميائية |
| **نوع التربة** | صناعية |
| **قوام التربة** | تربة رملية (87.88٪ رمل ، 10.18٪ طمي ، 1.94٪ طين) |
| **عمق اخذ العينات(cm)** | 400-300 |
| **محتوىPAHs** | 9 PAHs ذات الاولوية (ACE, FLU, PHE, FLT, PRY, CHR, BbFA, BaP ,DBA) |
| **التقنية المستخدمة لتحليلPAHs** | HPLC |
| **التركيز الأولي للـ (mg/kg)PAHs** | 6.63،6.11،6.11،5.61،5.32،5.30،171.29،349.76،428.25 |
| **PH** | 8.07 |

**نتيجة الدراسة :**حسن توين 80(6400mg/L)بشكل كبير من كفاءة التحلل لـ3 و 4-هيدروكربونات عطرية متعددة الحلقات بالنسبة إلى التحكم (13-22٪).

**دراسة تحليلية رقم (15) :**

تمثل هذه الدراسة المعالجة الحرارية لتربة سطحية زراعية مسننة ملوثة ب البنزو [أ] البيرين مأخوذة من مقاطعات شنشي وخنان وهيلونغجيانغفي (الصين) عند درجة حرارة 100-200 درجة مئوية (2020)، و الهدف من الدراسة هو التحقيق في تحول وتطاير البنزو [أ] البيرين لاستكشاف آليات الإزالة الأساسية والجدول التالي يلخص أهم عناصر ومتغيرات الدراسة :

**الجدول (16):** مساهمة عالية في التحول الهيدروكربوني أثناء إزالة الهيدروكربونات العطرية متعددة الحلقات من التربة والصلصال والطين بالمعالجة الحرارية عند درجة حرارة100-200 درجة مئوية

| العنوان | "High contribution of hydrocarbon transformation during the removal of polycyclic aromatic hydrocarbons from soils, humin and clay by thermal treatment at 100-200 °C" |
|---|---|
| موقع أخذ عينات التربة/سنة الدراسة | مقاطعات شنشي وخنان وهيلونغجيانغفي (الصين)/2020 |
| نوع المعالجة | حرارية |
| نوع التربة | زراعية |
| قوام التربة | / |
| عمق اخذ العينات(cm) | 20-0 |
| محتوىPAHs | BaP |
| التقنية المستخدمة لتحليلPAHs | HPLC |
| التركيز الأولي للـ (mg/kg)PAHs | / |
| PH | / |

**نتيجة الدراسة :** درجة حرارة التسخين ومكونات التربة كان لها تأثير كبير على تطاير وتحويل البنزو [أ] بيرين حيث زادت مساهمة التحول الحراري في إزالة بنزو [أ] بيرين مع زيادة درجة الحرارة. تعزز معادن الطين أكسدة بنزو [أ] البيرين ، وإنتاج بنزو مؤكسج [أ] بيرين ومركبات عطرية أخرى. يمثل التحول ، بدلاً من التطاير ، جزءًا كبيرًا من إزالة بنزو [أ] البيرين في التربة عند درجة حرارة 100-200 درجة مئوية.

**دراسة تحليلية رقم (16):**

تمثل هذه الدراسة المعالجة الحرارية الخالية من الأكسجين لتربة صناعية ملوثة ب البنزو (أ) البيرين مأخوذة من موقع مركزي روماني صناعي، عند درجة حرارة 400-800 درجة مئوية (2019)، والهدف من الدراسة هو تحديد تركيزBaP من التربة الخام ومن المنتجات الحرارية الناتجة عن العمليات الحرارية و تحديد كفاءة تقنيات الانحلال الحراري المطبقة على نطاق من درجات الحرارة بين 400 درجة مئوية - 800 درجة مئوية والجدول التالي يلخص أهم عناصر ومتغيرات الدراسة :

**الجدول (17):** إزالة البينزو (أ) البيرين من التربة الملوثة بالزيت بواسطة العلاجات الحرارية الخالية من الأكسجين

| العنوان | "REMOVAL OF BENZO(A)PYRENE FROM OIL CONTAMINATED SOIL BY OXYGEN-FREE THERMAL TREATMENTS" |
|---|---|
| **موقع أخذ عينات التربة/سنة الدراسة** | موقع مركزي روماني صناعي/2013 |
| **نوع المعالجة** | حرارية |
| **نوع التربة** | صناعية |
| **قوام التربة** | / |
| **عمق اخذ العينات(cm)** | 20 |
| **محتوىPAHs** | BaP |
| **التقنية المستخدمة لتحليلPAHs** | HPLC |
| **التركيز الأولي للـ (mg/kg)PAHs** | 8.33 |

**نتيجة الدراسة :** تحقيق أقصى إزالة ل BaP عند درجات الحرارة بين °C 400-800 لمدة ساعة تقدر ب 99.99٪.

**دراسة تحليلية رقم (17) :**

تمثل هذه الدراسة تجربة لمعالجة تربة صناعية،ذات قوام رملي بمحتوى من الطمي و الطين(رمل 48.33٪، الطمي 36.60٪، الطين 15.07٪)عن طريق البيولوجية مأخوذة من حديقة تشنجيانغ، الصين/2019، و الهدف من الدراسة أهمية توصيف حركية امتصاص الهيدروكربونات الأروماتية متعددة الحلقات لتقييم دور الفاعل بالسطح الحيوي في المعالجة البيولوجية. والجدول التالي يلخص أهم عناصر ومتغيرات الدراسة :

**الجدول (18):** الذوبان المعزز بالرامنوليبيد والتحلل البيولوجي للهيدروكربونات العطرية متعددة الحلقات في التربة بعد المعالجة البيولوجية التقليدية

| العنوان | "Rhamnolipid-enhanced solubilization and biodegradation of PAHs in soils after conventional bioremediation" |
|---|---|
| موقع أخذ عينات التربة/سنة الدراسة | التربة 01 : من منشأة تاريخية لمعالجة الأخشاب في جنوب إسبانيا.<br>التربة 02 : ممن محطة التجارب الزراعية بجامعة برشلونة. |
| نوع المعالجة | بيولوجية- كيميائية. |
| نوع التربة | حضرية |
| قوام التربة | □ |
| عمق اخذ العينات(cm) | / |
| محتوىPAHs | 16 PAHs |
| التقنية المستخدمة لتحليلPAHs | HPLC |
| التركيز الأولي للـ PAHs(mg/kg) | التربة 01 : 4370 (لم تخضع لأي معالجة مسبقة)<br>التربة 02 : 580 (تلقت علاجًا حيويًا مع تعديل المغذيات في البيوبيل لمدة 5 أشهر). |
| PH | / |

**نتيجة الدراسة :** تراوح التحلل البيولوجي للهيدروكربونات العطرية متعددة الحلقات 73.53-98.06٪ في وجود رامنوليبيد ، بينما تم الحصول على 72.22-97.43٪ في غياب رامنوليبيد.

من خلال النهج الموجهة نحو تحقيق التربة ذات ملف الامتصاص البطيء، قبل تطبيق المواد الخافضة للتوتر الحيوي. وبهذه الطريقة ، يمكن تجنب الآثار السلبية على التحلل البيولوجي عن طريق إذابة الهيدروكربونات العطرية متعددة الحلقات سريعة الامتصاص ، الموجودة في البداية بتركيزات عالية.

**دراسة تحليلية (18) :**

تمثل هذه الدراسة تجربة لمعالجة تحت سطحية،ذات قوام رملي ذو محتوى من الطمي والطين ( رمل 56.48 ٪،الطمي 37.21٪،الطين6.32٪) عن طريق الاكسدة الكيميائية، والهدف من هذه الدراسة هي التحقيق في إمكانات أكسدة بيرسلفات متكاملة والتحلل البيولوجي بنقص الأكسجين من الهيدروكربونات العطرية متعددة الحلقات في التربة تحت السطحية القديمة.والجدول التالي يلخص اهم عناصر ومتغيرات الدراسة :

**الجدول (19):** إمكانات أكسدة بيرسلفات متكاملة والتحلل البيولوجي بنقص الأكسجين من الهيدروكربونات العطرية متعددة الحلقات في التربة تحت السطحية القديمة.

| **العنوان** | "Enhanced degradation of polycyclic aromatic hydrocarbons in aged subsurface soil using integrated persulfate oxidation and anoxic biodegradation" |
|---|---|
| **موقع أخذ عينات التربة/سنة الدراسة** | / |
| **نوع المعالجة** | كيميائية – بيولوجية. |
| **نوع التربة** | تحت سطحية |
| **قوام التربة** | / |
| **عمق اخذ العينات(cm)** | 500-400 |
| **محتوىPAHs** | PAHS ذات الحلقات الثلاثية. |
| **التقنية المستخدمة لتحليلPAHs** | HPLC |
| **التركيز الأولي للـ (mg/kg)PAHs** | 562.81 |
| **PH** | 8.25 |

**نتيجة الدراسة :** بعد 180 يومًا من حضانة نقص الأكسجين، تمت إزالة 34.47-95.47٪ من الحلقات الثلاثية الهيدروكربونات العطرية متعددة الحلقات باستخدام المعالجة المتكاملة مقارنة بأكسدة PS وحدها (18.67-84.11٪) أو التحلل البيولوجي بنقص الأكسجين وحده (23.42-52.25٪).

## IV- 2 تحليل و مناقشة أهم النتائج المتحصل عليها

### IV - 2 - 1 المعالجة الفيزيائية

غسيل التربة أو الاستخلاص بالمذيبات هي عملية فيزيائية، يتم فيها إزالة الهيدروكربونات العطرية متعددة الحلقات من التربة باستخدام واحد أو خليط من المذيبات أو عن طريق الاستخلاص بمساعدة الفاعل بالسطح، عن طريق عملية الفصل والتركيز، حيث تعتمد فعالية الاستخراج على تحقيق اتصال وثيق بين التربة وخليط المذيب.

**-الدراسة (1،2):** كانت عمليات إزالة الهيدروكربونات العطرية متعددة الحلقات 57-79٪ في المعالجات التي تحتوي على MCD ولكن فقط 2- 10 ٪ في المعالجات بدون MCD**(الدراسة 1)**،كما زادت كفاءة الغسل بشكل حاد مع تركيز المادة الخافضة للتوتر السطحي**(الدراسة2)**، تتوافق البيانات التي تم الحصول عليها مع النتائج السابقة التي تفيد بأن إلى المحاليل المائية السطحية التي عززت إذابة وامتصاص PAHs من جزيئات التربة، أي يمكن أن تسهل إذابة مذاب غير قطبي في الماء [19].

على الرغم من زيادة كفاءة إزالة الهيدروكربونات العطرية متعددة الحلقات مع زيادة تركيزات MCD من 25g/Lإلى 100 g/L ، لوحظ انخفاض طفيف في كفاءة إزالة الهيدروكربونات العطرية**(الدراسة 1)**، كما لاحظنا في **(الدراسة 2)** انه لم تتحسن كفاءة الإزالة بشكل واضح عندما كان زيادة تركيز المادة الخافضة للتوتر السطحي من 3g/Lالى 4 g/L،.وهذا بسبب اللزوجة العالية للمحاليل التي قد تعيق نقل الهيدروكربونات العطرية متعددة الحلقات من جسيمات التربة إلى الطور المائي،وهذا ما يؤكد أن كفاءة الاستخلاص بالمذيبات/غسل التربة تتأثر بنسبة كتلة التربة الملوثة إلى حجم المذيب.

كما تتأثر كفاءة الاستخلاص أيضا بطبيعة المذيب و هذا ما تم تأكيده في **(الدراسة 3)**، حيث أظهرت الدراسة أن الهكسان كان فعالًا في إزالة مركبات الهيدروكربون من التربة (11.84٪،عند 60C°) أكثر من الإيثانول (7٪، عند 60C°) أو خليط الهكسان والإيثانول (10٪، عند 60C°) ، على الرغم من أن خليط الهكسان> والإيثانول كان واعدًا. من ناحية أخرى، كان تأثير الإيثانول في استخلاص الملوثات ضئيلاً.

كان لدرجة الحرارة تاثير على عملية الاستخلاص، ففي **(الدراسة 1)**تم امتصاص ما يقرب من73.3 ٪ من الهيدروكربونات العطرية متعددة الحلقات(MCD=100g/L) عند 50C° مقارنة بـ

32٪ من الهيدروكربونات العطرية متعددة الحلقات عند 25 C°،كما ذكر في **(الدراسة 2)** انه زادت الغلة بزيادة درجة الحرارة .يمكن أن يُعزى ذلك إلى حقيقة أن ارتفاع درجة الحرارة أدى إلى انخفاض معاملات التقسيم بين الملوثات وجزيئات التربة ، اي تحسين نقل المواد التحليلية التي تمت إزالتها من مصفوفة التربة إلى الجزء الأكبر من المذيب العضوي وتحسين قابليته للذوبان وبالتالي زيادة معدلات امتصاص الهيدروكربونات العطرية متعددة الحلقات من الحالة الصلبة إلى المرحلة المائية.

**الاستنتاج :** من خلال هذه المناقشة نستنتج ان المعالجة الفيزيائية تتاثر ب طبيعة المذيب المستعمل و حجم التربة الى حجم المذيب ودرجة الحرارة.

### IV - 2 -2 المعالجة البيولوجية

تعتبر المعالجة البيولوجية جذابة بشكل خاص لانها صديقة للبيئة. تنطوي المعالجة البيولوجية على عملية الزيادة الحيوية و ذلك من خلال إضافة البكتيريا الأصلية أو الخارجية الى التربة الملوثة ب PAHs، والتي تحلل هاته الملوثات.التحفيز الحيوي هو تقنية بيولوجية ثانية يتم فيها إضافة المغذيات/الأكسجين لتحفيز نشاط البكتيريا الأصلية،كما تتضمن المعالجة البيولوجية زراعة الأراضي التسميد وذلك من خلال حفر التربة الملوثة ، ونقلها إلى موقع زراعة الأراضي ونشرها على سرير مُجهز وحرثها بشكل دوري حتى تتحلل الملوثات.

**-الدراسة (04):** اثبت نموذج نبات الذرة فعاليته حتى بدون تلقيح و ذلك في وجود تركيز اولي يقدرب20 mg/L. ومنه يمكن أن نستنتج أن النباتات التي تنمو في التربة الملوثة بالهيدروكربونات تظهر مخزونًا من البكتيريا مع القدرة على تحلل الهيدروكربونات وتعزيز نمو النبات. بالإضافة إلى ذلك ، فإن تلقيح الأنواع النباتية بهذه البكتيريا يمثل بديلاً واعدًا للقضاء على الوسائط البيئية وإزالة السموم منها.

**-الدراسة (06):** بعد 35 يوم و بوجود تركيز أولي للهيدروكربونات العطرية متعددة الحلقات يقدر ب 98.63 mg/kg تم تحقيق تدهور بنسبة 75.4-23.63٪،98.22-29.51٪،22.76-74.64٪،36.73-15.20٪ ل مجموع 16PAHs، الهيدروكربونات العطرية ذو 2-3 حلقات،4-5 حلقات،6 حلقات،على التوالي عند إثراء المجتمع البكتيري بالهيدروكربونات العطرية متعددة الحلقات (PAHs) للتربة الملوثة بواسطة بكتيريا التربة الأصلية من نوع (Consertuim).

**-الدراسة (05):** حققت البكتيريا من نوع M.Lutts المعزولة من التربة الملوثة من تبديد 68.7٪،54.6٪،61.4٪،61.3٪،من Naph،Phe،Flu،Pyr،على التوالي.وفي نفس الدراسة بددت البكتيريا من نوع K.Reso،53.3،53.8،54.6،59.8،ل نفس المركبات السابقة على التوالي بعد 15 يوما.في دراسة مماثلة تدهور الهيدروكربونات العطرية متعددة الحلقات بواسطة Stenotrophomonassp، تم فحصه في وسط استزراع ، وأظهرت النتائج أن البكتيريا أدت إلى تدهور 48.4٪ من الهيدروكربونات العطرية متعددة الحلقات [20].

**-الدراسة (05):** حققت الفطريات من نوع A.Ficum، A.Fumigatus، A.Flavusعلى التوالي ولمدة 15 يوما ازالة (62.6٪،60.7٪،62.6٪) ل Flu،و(59.0٪،73.7٪،68.8٪) ل Naph،و (49.7٪،61.9٪،61.6٪) لPhe،و (54.6٪،59.6٪،59.8٪) ل Pyr. في دراسة اخرى تم العثور على فطر Scopulariopsisbrevicaulis PZ-4 المعزول من تربة ملوثة بالهيدروكربون العطري متعدد الحلقات (PAH) لديها القدرة على تحلل الهيدروكربونات العطرية متعددة الحلقات. في التربة الملوثة بالهيدروكربونات العطرية متعددة الحلقات، أزال Scopulariopsisbrevicaulis PZ-4 77٪ من إجمالي الهيدروكربونات العطرية متعددة الحلقات وأعلى إزالة للهيدروكربونات العطرية متعددة الحلقات حدثت للفينانثرين (89٪) والبنزو (أ) البيرين (75٪)بعد الحضانة لمدة 28 يومًا [21].

**-الدراسة (09) :** المعالجة الحيوية عن طريق الزيادة الحيوية باضافةمسحوق قشر الفول السوداني المعدل كعامل حيوي لـ Mycobacterium gilvum في تجربة ميدانية اجريت ببلدةقرية السجن في الصين ، عزز التحلل البيولوجي للهيدروكربونات العطرية متعددة الحلقات في تربة الأراضي الزراعية بن بنسبة 16.5-43.5٪ ، على التوالي.في دراسة اخرى على نطاق تجريبي لمعالجة التربة القلوية العالية الصعبة (pH= 12.8) الملوثة بـ 200 mg/kg من PAHs عن طريق سماد مع حمأة الصرف الصحي ونفايات الفناء. تمت العملية باستخدام خزان مغلق مع تهوية قسرية لمدة 60 يومًا، تليها 70 يومًا مع التهوية الطبيعية. في ظل درجة حرارة مضبوطة ، ، وتحييد الأس الهيدروجيني الفعال، لوحظ انخفاض تدريجي في تركيز الهيدروكربونات العطرية متعددة الحلقات. بعد 130 يومًا كانت نسبة التحلل الإجمالية للهيدروكربونات العطرية متعددة الحلقات 68٪. وفي دراسة أخرى ، وجد أنه بعد 6 أشهر من المعالجة النباتية باستخدام ثلاثة أنواع من النباتات:

Medicagosativa (البرسيم) ، Panicum virgatum (عشب التبديل) ، و Schizachyriumscoparium (العشب الأزرق المضاء) ، هناك انخفاض بنسبة 57٪ في

إجمالي الهيدروكربونات العطرية متعددة الحلقات فيالتربة التي تم جمعها من مصنع سابق للغاز MGPفي نيوارك، نيو جيرسي [22] .

**الاستنتاج :** من خلال النتائج يمكن القول الى ان المعالجة البيولوجية فعالة في ازالة الهيدروكربونات منخفضة الوزن الجزيئي، لكنها غير قادرة على ازالة الهيدروكربونات العالية الوزن الجزئيي بنسبة كبيرة، كما انها معالجة بطيئة تستغرق وقت كبير.

**IV - 2– 3 المعالجة الكيميائية**

**- الدراسة (10) :** سمحت الأكسدة الكيميائية لمدة 5.5 ساعة عند 60C° وفي وجود تركيز [KMnO4] = 0.4 M بتحلل 42.9٪ ، 40.8٪ ، 41.0٪ و 46.0 ٪ من مجموع الـ 27 الهيدروكربونات العطرية متعددة الحلقات وPhe ، BaA، BaP، على التوالى.

**- في الدراسة (12)**، أدى بيروكسيد الهيدروجين وكاشف فينتون المعدل والبيركربونات والبركبريتات المنشط إلى معدل تحلل أقصى يبلغ 45٪،كما تم الحصول على نسبة أعلى (70٪) بجرعة عالية من البرمنجنات. في دراسة اخرى تم العثور على الاكسدة الكيميائية بواسطة كاشف فينتون ، عند استخدامها في ظل الظروف المناسبة ، لإزالة 48٪ من إجمالي الهيدروكربونات البترولية في التربة الملوثة في غضون ساعتين مما يشير إلى أنه يمكن استخدام الطريقة للتخلص من الهيدروكربونات البترولية‌من التربة الملوثة في فترة قصيرة [23].

**- الدراسة (13) :** بلغ متوسط كمية الهيدروكربونات العطرية متعددة الحلقات التي تمت إزالتها بواسطة المؤكسد حوالي **26**٪ للوسط الحمضي و**27**٪ للوسط المحايد وحوالي **46**٪ للوسط الأساسي. تحللت الهيدروكربونات العطرية متعددة الحلقات الأربعة والخامسة الحلقية أكثر من الثلاثة وذات الحلقتين.

**- الدراسة (11) :** باستخدام تقنية الاكسدة الضوئية،تم الحصول على أعلى نسب إزالة 12 PAHs بجرعات 20٪ TiO2(89٪) و 1٪ (88 H2O2٪).

**الاستنتاج :** مما سبق ومن من خلال النتائج نستنتج ان المعالجة الكيميائية طريقة سريعة و قادرة على تحلل الهيدروكربونات العطرية متعددة الحلقات عالية الوزن الجزيئي،الا انها تتطلب جرعات عالية من المؤكسد.

### IV - 2 -4 التقنيات المهجنة او المتكاملة

التقنيات المهجنة او المتكاملة هي استخدام طريقتين من اجل زيادة تدهور الهيدروكربونات العطرية متعددة الحلقات او تقليلها ثم القضاء عليها، وذلك باستخدام معالجة اولية تقلل من تركيز الهيدروكربونات، وفي المعالجة الثانية تزيد من تقليلها او القضاء عليها.

- **الدراسة (01) :** ادت اضافة البكتيريا المهيمنة من نوع HPD-2 الى تحلل احيائي بنسبة 34٪ من اجمالي الهيدروكربونات العطرية متعددة الحلقات المتبقية، وذلك بعد غسل التربة كمرحلة اولية.

- **الدراسة (08) :** تم الحصول على نسبة تدهور تقدر ب 69٪ وذلك عند تطبيق المعالجة البيوكهربائية (EK-BIO)،مقارنة ب نسبة 29٪ عند استخدام المعالجة البيولوجية.

- **الدراسة (18):** بعد 180 يومًا من حضانة نقص الأكسجين، تمت إزالة 34.47-95.47٪ من الحلقات الثلاثية الهيدروكربونات العطرية متعددة الحلقات باستخدام المعالجة المتكاملة مقارنة بأكسدة PS وحدها (18.67-84.11٪) أو التحلل البيولوجي بنقص الأكسجين وحده (23.42-52.25٪).

**الاستنتاج :** نستنتج ان طرق المعالجة المتكاملة طريقة فعالة ومجدية مقارنة بالتقنيات المنفردة لانها يمكن ان تزيل المركبات العالية الوزن الجزيئي ، كما ان الطرق المنفردة التي ينتج عنها ملوثات ثانوية تخض لتحلل بيولوجي كمعالجة ثانية

### IV - 2 – 5 المعالجة الحرارية

يمكن للمعالجة الحرارية تدمير الهيدروكربونات العطرية متعددة الحلقات أو تتطاير بالحرارة ، وتتحول هذه الملوثات إلى غازات مما يؤدي إلى زيادة الحركة ويمكن جمع هذه الغازات في الآبار للمعالجة خارج الموقع.

- **الدراسة (15) :** حولت درجة الحرارة (°C 100-200) البنزو(أ) بيرين الى بنزو مؤكسج ومركبات عضوية اخرى.

- **الدراسة (16) :** في درجة حرارة°C 400 – 800 تطاير البنزو(أ) بيرين بنسبة 99.99 ٪

**الاستنتاج :** درجة حرارة التسخين ومكونات التربة كان لها تأثير كبير على تطاير وتحويل البنزو(أ) بيرين حيث زادت مساهمة التحول الحراري في إزالة بنزو (أ) بيرين مع زيادة درجة الحرارة. مما سبق

نستنتج ان إلى أن المعالجة الحرارية قد لا تكون طريقة معالجة نظيفة تمامًا للتربة لأن المعالجة الحرارية تخلق ملوثات جديدة، كما انها تتطلب طاقة عالية وبالتالي زيادة التكلفة.

### IV -2-6 المعالجة بمساعدة المواد الخافضة للتوتر السطحي :

**- الدراسة (02) :** ادت الاكسدة الكيميائية بواسطة الاوزون كمرحلة ثانية بعد المعالجة باستخدام الفاعل بالسطح، الى تدهور 90٪ ل Phe.

- **الدراسة (08) :** حققت المعالجة النباتية باستخدام زهرة دوار الشمس نتائج افضل باضافة 4 mg/kg من الفاعل بالسطح، حيث تم الحصول على كفاءة تحلل تقدر ب 48٪ لاجمالي ال PAHs.

- **الدراسة (14):** أدى استخدام الفاعل بالسطح twin 80، في التربة المعالجة مسبقا ب كاشف فينتون الى تبديد الهيدروكربونات المتبقية بنسبة 13-22٪،ل 3-4 حلقات على التوالي.

- **الدراسة (17):** كان التحلل البيولوجي للهيدروكربونات العطرية متعددة الحلقات 73.53- 98.06٪ في وجود rhamnolipid ، بينما 72.22- 97.43٪ تم الحصول عليها في غياب rhamnolipid.

**[1]** Mingming Sun,Yongming Luo, Ying Teng, Zhongjun Jia & Zhengao Li, Shiping Deng(2013).Remediation of polycyclic aromatic hydrocarbon and metalcontaminated soil by successive methyl-β-cyclodextrin-enhanced soil washing–microbial augmentation: a laboratory evaluation. Environ Sci Pollut Res (2013) 20:976–986 DOI 10.1007/s11356-012-1064-0.

**[2]** Jianfei Liu(2018).Soil remediation using soil washing followed by ozone oxidation. doi.org/10.1016/j.jiec.2018.05.001.

**[3]**Augustine O. Ayeni[1], Daniel T. Oyekunle1 , Oluwatosin Adegbite[1] , Edith Alagbe[1] , Olayile Ejekwu[2](2019). Physico-chemical remediation of polycyclic aromatic hydrocarbons contaminated soil. Journal of Physics: Conf. Series 1299. doi:10.1088/1742-6596/1299/1/012121.

**[4]** Hafida BAOUNE. (2021). Potential of endophytic actinobacteria for biological use in remediation of soil contaminated with petroleum hydrocarbons. Thèse-Articles En vue de l'obtention du diplôme de Doctorat 3ème cycle.Université Kasdi Merbah Ouargla.domaine de Microbiologie appliquée.

**[5]** Haritash A.K، Kaushik C.P(2016). Degradation of low molecular weight polycyclic aromatic hydrocarbons by microorganisms isolated from contaminated soil.University of Science and Technology.Hisar، Haryana، India (125 001).

**[6]** Lu, C., Hong, Y., Liu, J., Gao, Y., Ma, Z., Yang, B., Ling, W., Waigi, M.G., (2019). A PAH degrading bacterial community enriched with contaminated agricultural soil and its utility for microbial bioremediation. Environ. Pollut. 251, 773–782.

**[7]** Vitor S. Liduino, Eliana F. C. Servulo & Fernando J. S. Oliveira (2018).Biosurfactant-assisted phytoremediation of multi-contaminated industrial soil usingsunflower (Helianthus annuus L.), Journal of Environmental Science and Health, Part A,. DOI:10.1080/10934529.2018.1429726.

**[8]** Li, F., Guo, S., Wu, B., and Wang, S. (2020). Pilot-scale electro-bioremediation of heavily PAH-contaminated soil from an abandoned coking plant site. Chemosphere 244:125467. doi: 10.1016/j.chemosphere.2019.125467

**[9]**Ma, L., Deng, F., Yang, C., Guo, C., Dang, Z., (2018). Bioremediation of PAH-contaminated farmland: field experiment. Environ. Sci. Pollut. Res. 25 (1), 64–72.

**[10]** Malika Bendouz(2016). OXYDATION CHIMIQUE DES HYDROCARBURES AROMATIQUES POLYCYCLIQUES DANS LES CONCENTRÉS ISSUS DE LA DÉCONTAMINATION DE SOLS POLLUÉS . Université du Québec.

**[11]** Gizem Eker and Burcu Sengul (2015). Removal of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (PAHs) from Industrial Soil with Solar and UV.Light,ttps://www.researchgate.net/publication/329223714

**[12]** Julien Lemaire, Michel Buès, Tanina Kabeche, Khalil Hanna, Marie-OdileSimonnot(2013). Oxidant selection to treat an aged PAH contaminated soil by in situ chemical oxidation. HAL Id: hal-00916658.

**[13]** Achugasim D, Osuji L.C.1 and Ojinnaka C.M.1(2011). Use of Activated Persulfate in the Removal of Petroleum Hydrocarbons from Crude Oil Polluted Soils.Research Journal of Chemical Science Vol. 1(7), 57-67.

**[14]** Sucai Yang, Jiabin Li & Yun Song (2017). Application of surfactant Tween 80 to enhance Fenton oxidation of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in soil pre-treated with Fenton reagents. Geology, Ecology, and Landscapes.1:3, 197-204. DOI: 10.1080/24749508.2017.1361152.

**[15]** Hanzhong Jia, Jinbo Liu, Kecheng Zhu, Pin Gao, Eric Lichtfouse(2020). High contribution of hydrocarbon transformation during the removal of polycyclic aromatic hydrocarbons from soils, humin and clay by thermal treatment at 100-200 °C. HAL Id: hal-02562580.

**[16]** BULM;U CORA[1], COCÂRX; DIANA MARIANA[1], NEAMXU SILVIA[1,2](2012). REMOVAL OF BENZO(A) PYRENE FROM OIL CONTAMINATED SOIL BY OXYGEN-FREE THERMAL TREATMENTS. EngineeringAnnals of the University of Craiova - Agriculture, Montanology, Cadastre Series..

**[17]** Posada-Baquero, R., Grifoll, M., Ortega-Calvo, J.-J., (2019). Rhamnolipid-enhanced solubilization and biodegradation of PAHs in soils after conventional bioremediation. Sci. Total Environ. 668, 790–796.20 .

**[18]**YalingGou[a†]QianyunZhao[a†]SucaiYang[a]PengweiQiao[a]YanjunCheng[a]YunSong[a]ZhongpingSun[a]TengfeiZhang[a]LiWang[a]ZhihaoLiu[a] (2020). Enhanced degradation of polycyclic aromatic hydrocarbons in aged subsurface soil using integrated persulfate oxidation and anoxic biodegradation.doi.org/10.1016/j.cej.2020.125040.

**[19]** Fava F, Bertin L, Fedi S, Zannoni D (2003). Methyl-β-cyclodextrin_enhanced solubilization and aerobic biodegradation of polychlori_nated biphenyls in two aged-contaminated soils. Biotech Bioeng 81:381–390.

**[20]** Zhang, H., Zhang, X., Geng, A., (2020). Expression of a novel manganese peroxidase from Cerrena unicolor BBP6 in Pichia pastoris and its application in dye decolorization and PAH degradation. Biochem. Eng. J. 153, 107402.

**[21]** Mao J, Guan W (2016). Fungal degradation of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) by Scopulariopsis brevicaulis and its application in bioremediation of PAH-contaminated soil. Acta Agric Scand B Soil Plant Sci 66(5):399–405.

**[22]** Reynolds CM, Wolf DC (1999). Microbial based strategies for assessing rhizosphere enhanced phytoremediation. In: Proceedings of the phytoremediation technical seminar, Calgary, AB, Environment Canada, Ottawa, pp 125–135.

**[23]** Adipah, S., (2018). Remediation of Petroleum Hydrocarbons Contaminated Soil by Fenton's Oxidation. J. Environ. Sci. Pub. Health, 2(4): 168-178.

# الخلاصة العامة

## الخلاصة العامة

كان الهدف من هذا العمل دراسة طرق معالجة التربة الملوثة بالهيدروكربونات العطرية متعددة الحلقات وتحديد التحديات و المعيقات التي تواجه العلماء وكذلك معرفة الافاق المستقبلية .

مما سبق نستنتج انه يمكن النظر إلى معالجة التربة الملوثة بالهيدروكربونات العطرية متعددة الحلقات على أنها أزمة متعددة الأبعاد تتطلب إدارتها تقييما دقيقا لجميع العوامل التي تعكس الضرر. هناك عدة طرق لمعالجة التربة الملوثة بالهيدروكربونات العطرية متعددة الحلقات ولكل طريقة مزاياها و عيوبها. تعتبر المعالجة البيولوجية طريقة جذابة بشكل خاص لأنها طريقة صديقة للبيئة أي لا ينتج عنها مواد كيميائية ثانوية والتي تكون اكثر ضررا، بالإضافة الى انها طريقة غير مكلفة، الا انها عملية بطيئة و غير قادرة على تحلل بعض الهيدروكربونات العطرية الحلقية عالية الوزن الجزيئي. يعتبر غسل التربة طريقة سهلة وفعالة بالرغم من أنها مطولة وتستغرق وقتًا طويلاً ومكلفة. فيما يتعلق بعملية الأكسدة الكيميائية ، في معظم الحالات ، أظهرت الطريقة تفوقًا على المعالجة البيولوجية من منظور تقني. على سبيل المثال، الوقت المطلوب للأكسدة الكيميائية أقل بكثير من الوقت اللازم للمعالجة البيولوجية وظروفها ويمكن تعديل الفعالية وفقًا لنوع سيناريو التلوث. تعتبر الأكسدة الكيميائية إجراءً أكثر تكلفة عند مقارنته بعمليات المعالجة البيولوجية وغسل التربة، كما يجب تفريغ الكواشف المستخدمة في الطريقة بحذرلأنها قد تؤدي الكواشف المتبقية إلى أكسدة مواد غير ضارة من التربة. الطرق المتكاملة التي من شانها ان تعزز تدمير الهيدروكربونات العطرية المتعددة الحلقات ب شكل متسارع، الا انها مكلفة في بعض الحالات. تعتبر المعالجة بمساعدة المواد الخافضة للتوتر السطحي خاصة المنتجة ميكروبيا نهج علاجي فعال في علاج التربة الملوثة بالهيدروكربونات العطرية متعددة الحلقات.

من الآن فصاعدًا، يجب تكريس الابحاث المستقبلية في :

- ✓ تحسين العوامل المؤثرة على عملية معالجة التربة الملوثة بالهيدروكربونات العطرية متعددة الحلقات مثل خصائص الموقع و البيئة المحيطة. الكائنات الحية الدقيقة والملوثات المشتركة الموجودة؛ وتكلفة العلاج هو المفتاح لتحسين فعالية تقنيات المعالجة وتنفيذها الناجح على المستوى الميداني.
- ✓ تم إنشاء المعالجة الحيوية لتكون تقنية فعالة وصديقة للبيئة يمكن نشرها للتحكم في تأثير التلوث من الهيدروكربونات العطرية متعددة الحلقات. ومع ذلك ، فإن تطبيق هذا لا تزال التكنولوجيا في مهدها بسبب عدم كفاية أدوات المراقبة والتقنيات التي يمكن أن تشهد على استمرار أساليب التحلل البيولوجي الفعالة.

✓ أظهرت التحقيقات أن هناك طرقًا مختلفة معالجة المواقع الملوثة بالهيدروكربونات العطرية متعددة الحلقات. ومع ذلك ، فإن تكلفة تقنيات العلاج ومراقبة المواقع الملوثة مرتفعة. يجب أن تركز التحقيقات المستقبلية على استراتيجيات معالجة متقدمة ومستدامة وفعالة من حيث التكلفة وموفرة للطاقة.

## الافاق المستقبلية

بعض التطورات في الآونة الأخيرة في الأساليب العلاجية المبتكرة التي هي في الغالب بيولوجية ومن المتوقع أن تؤدي إلى "عصر التكنولوجيا الحيوية الخضراء" في المستقبل القريب هي المعالجة النانوية والنهج المعدلة وراثيًا والأنظمة الميكروبية غير المتجانسة. هذه الناشئة نجحت التقنيات في إصلاح عدد من الملوثات العضوية و الملوثات غير العضوية. لكن، قدرتها على معالجة التربة الملوثة بالهيدروكربونات العطرية متعددة الحلقات لا تزال غير مستكشفة ، وبالتالي يمكن أن تكون محور البحث في المستقبل من أجل تطوير استراتيجية تنظيف سريعة وموثوقة ومنخفضة التكلفة وقائمة على المخاطر.

### المعالجة النانوية

يتيح الحجم الصغير (1-100 nm) والطلاء السطحي الجديد للجسيمات النانوية توزيعها على نطاق أوسع مقارنة بالجسيمات الأكبر حجمًا ، وهذه الخاصية الفريدة تجعلها أكثر ملاءمة للتطبيقات في الموقع . إنه يتيح المعالجة في التربة العميقة ويتوافق حتى مع التقنيات الأخرى مثل المعالجة الحيوية والمساعدات كأداة موسعة لتنظيف الملوثات.يمكن استكشاف تطوير واستخدام السماد النانوي (التحفيز الحيوي - الزيادة الحيوية) ، والمعادن النانوية (التحفيز الحيوي) أو المؤكسدات النانوية الخضراء (أكسدة PAH) لاستغلال الأهمية الهائلة للمعالجة النانوية في إزالة الهيدروكربونات العطرية متعددة الحلقات. إلى جانب ذلك ، يمكن دمج المعالجة النانوية مع بعض مناهج العلاج الحيوي المعمول بها في الهيدروكربونات العطرية متعددة الحلقات لتعزيز الكفاءة العلاجية وتحقيق التدهور السريع للهيدروكربونات العطرية متعددة الحلقات في ظل الظروف الميدانية.

### النهج المعدلة وراثيا

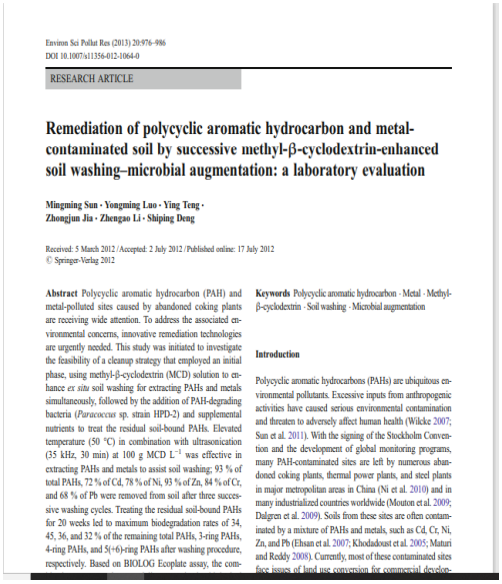
فتحت التطورات في تقنيات الهندسة الوراثية والبروتينات طرقًا جديدة لتطوير الكائنات الحية الدقيقة المعدلة وراثيًا (GMOs) والنباتات لتعمل كـ "محفزات حيوية حصرية" حيث يتم جمع بعض الإنزيمات المرغوبة أو مسارات التحلل من كائن حي متنوع معًا في مضيف واحد بهدف لأداء ردود فعل محددة

**نظام زراعة الخلايا المختلطة**

يجري حاليًا تطوير مجموعات من البكتيريا والبكتيريا والفطريات أو البكتيريا والطحالب واستخدامها في المعالجة البيئية. للتغلب على القيود المتعلقة بالميكروبات في المواقع الملوثة الحقيقية في وجود مستويات عالية من الملوثات المختلطة ، يمكن تطوير "اتحادات ميكروبية هندسية" واستخدامها في المستقبل القريب.

# الملاحق

## المقالة العلمية (01) :



Environ Sci Pollut Res (2013) 20:976–986
DOI 10.1007/s11356-012-1064-0

RESEARCH ARTICLE

**Remediation of polycyclic aromatic hydrocarbon and metal-contaminated soil by successive methyl-β-cyclodextrin-enhanced soil washing–microbial augmentation: a laboratory evaluation**

**Mingming Sun · Yongming Luo · Ying Teng · Zhongjun Jia · Zhengao Li · Shiping Deng**

Received: 5 March 2012 / Accepted: 2 July 2012 / Published online: 17 July 2012
© Springer-Verlag 2012

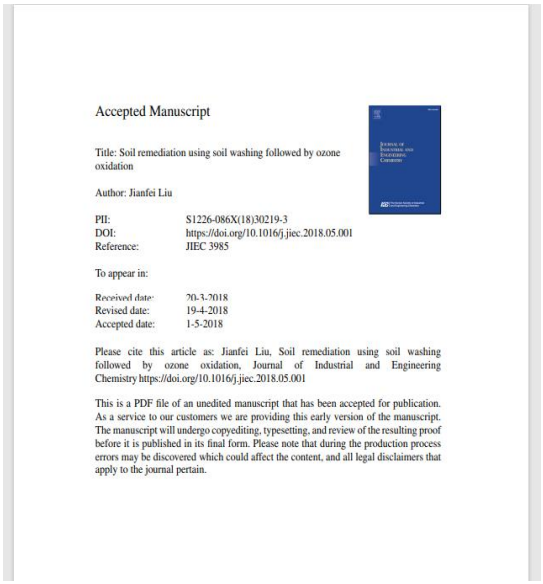
**Abstract** Polycyclic aromatic hydrocarbon (PAH) and metal-polluted sites caused by abandoned coking plants are receiving wide attention. To address the associated environmental concerns, innovative remediation technologies are urgently needed. This study was initiated to investigate the feasibility of a cleanup strategy that employed an initial phase, using methyl-β-cyclodextrin (MCD) solution to enhance *ex situ* soil washing for extracting PAHs and metals simultaneously, followed by the addition of PAH-degrading bacteria (*Paracoccus* sp. strain HPD-2) and supplemental nutrients to treat the residual soil-bound PAHs. Elevated temperature (50 °C) in combination with ultrasonication (35 kHz, 30 min) at 100 g MCD $L^{-1}$ was effective in extracting PAHs and metals to assist soil washing; 93 % of total PAHs, 72 % of Cd, 78 % of Ni, 93 % of Zn, 84 % of Cr, and 68 % of Pb were removed from soil after three successive washing cycles. Treating the residual soil-bound PAHs for 20 weeks led to maximum biodegradation rates of 34, 45, 36, and 32 % of the remaining total PAHs, 3-ring PAHs, 4-ring PAHs, and 5(+6)-ring PAHs after washing procedure, respectively. Based on BIOLOG Ecoplate assay, the com-

**Keywords** Polycyclic aromatic hydrocarbon · Metal · Methyl-β-cyclodextrin · Soil washing · Microbial augmentation

**Introduction**

Polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) are ubiquitous environmental pollutants. Excessive inputs from anthropogenic activities have caused serious environmental contamination and threaten to adversely affect human health (Wilcke 2007; Sun et al. 2011). With the signing of the Stockholm Convention and the development of global monitoring programs, many PAH-contaminated sites are left by numerous abandoned coking plants, thermal power plants, and steel plants in major metropolitan areas in China (Ni et al. 2010) and in many industrialized countries worldwide (Mouton et al. 2009; Dalgren et al. 2009). Soils from these sites are often contaminated by a mixture of PAHs and metals, such as Cd, Cr, Ni, Zn, and Pb (Ehsan et al. 2007; Khodadoust et al. 2005; Maturi and Reddy 2008). Currently, most of these contaminated sites face issues of land use conversion for commercial develop-

## المقالة العلمية (02) :



Accepted Manuscript

Title: Soil remediation using soil washing followed by ozone oxidation

Author: Jianfei Liu

PII: S1226-086X(18)30219-3
DOI: https://doi.org/10.1016/j.jiec.2018.05.001
Reference: JIEC 3985

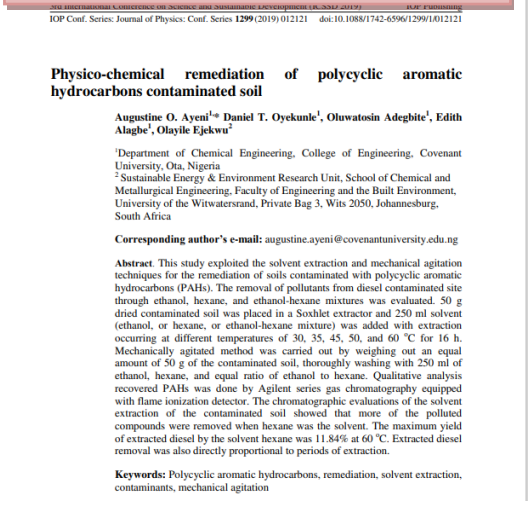
To appear in:

Received date: 20-3-2018
Revised date: 19-4-2018
Accepted date: 1-5-2018

Please cite this article as: Jianfei Liu, Soil remediation using soil washing followed by ozone oxidation, Journal of Industrial and Engineering Chemistry https://doi.org/10.1016/j.jiec.2018.05.001

This is a PDF file of an unedited manuscript that has been accepted for publication. As a service to our customers we are providing this early version of the manuscript. The manuscript will undergo copyediting, typesetting, and review of the resulting proof before it is published in its final form. Please note that during the production process errors may be discovered which could affect the content, and all legal disclaimers that apply to the journal pertain.

## المقالة العلمية (03) :



IOP Conf. Series: Journal of Physics: Conf. Series **1299** (2019) 012121 doi:10.1088/1742-6596/1299/1/012121

**Physico-chemical remediation of polycyclic aromatic hydrocarbons contaminated soil**

**Augustine O. Ayeni[1]+ Daniel T. Oyekunle[1], Oluwatosin Adegbite[1], Edith Alagbe[1], Olayile Ejekwu[2]**

[1]Department of Chemical Engineering, College of Engineering, Covenant University, Ota, Nigeria
[2] Sustainable Energy & Environment Research Unit, School of Chemical and Metallurgical Engineering, Faculty of Engineering and the Built Environment, University of the Witwatersrand, Private Bag 3, Wits 2050, Johannesburg, South Africa

**Corresponding author's e-mail:** augustine.ayeni@covenantuniversity.edu.ng

**Abstract**. This study exploited the solvent extraction and mechanical agitation techniques for the remediation of soils contaminated with polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs). The removal of pollutants from diesel contaminated site through ethanol, hexane, and ethanol-hexane mixtures was evaluated. 50 g dried contaminated soil was placed in a Soxhlet extractor and 250 ml solvent (ethanol, or hexane, or ethanol-hexane mixture) was added with extraction occurring at different temperatures of 30, 35, 45, 50, and 60 °C for 16 h. Mechanically agitated method was carried out by weighing out an equal amount of 50 g of the contaminated soil, thoroughly washing with 250 ml of ethanol, hexane, and equal ratio of ethanol to hexane. Qualitative analysis recovered PAHs was done by Agilent series gas chromatography equipped with flame ionization detector. The chromatographic evaluations of the solvent extraction of the contaminated soil showed that more of the polluted compounds were removed when hexane was the solvent. The maximum yield of extracted diesel by the solvent hexane was 11.84% at 60 °C. Extracted diesel removal was also directly proportional to periods of extraction.

**Keywords:** Polycyclic aromatic hydrocarbons, remediation, solvent extraction, contaminants, mechanical agitation

## المقالة العلمية (04) :

**République Algérienne Démocratique et Populaire**
**Université Kasdi Merbah Ouargla**
**Faculté des Sciences de la Nature et de la Vie**
**Département des Sciences Biologiques**

**Année universitaire : 2019 /2020** **N° d'enregistrement :**
/...../...../...../...../

***Thèse-Articles***

**En vue de l'obtention du diplôme de**
**Doctorat 3ème cycle**
**Spécialité : Microbiologie appliquée**

**Présentée Par:**
**Hafida BAOUNE**

**Potential of endophytic actinobacteria for biological use in remediation of soil contaminated with petroleum hydrocarbons**

Soutenue publiquement le 18 Janvier, 2021
**Devant le jury**

| | | | |
|---|---|---|---|
| **Présidente:** | S. BISSATI-BOUAFIA | Professeur | Université Kasdi Merbah-Ouargla |
| **Directrice de thèse:** | A. OULD EL HADJ KHELIL | Professeur | Université Kasdi Merbah-Ouargla |
| **Co-directrice:** | M.A. POLTI | Professeur | PROIML-CONICET, Argentina |

## المقالة العلمية (05) :

Research article ISSN 0976 – 4402

**Degradation of low molecular weight polycyclic aromatic hydrocarbons by microorganisms isolated from contaminated soil**

Haritash A.K, Kaushik C.P
Department of Environmental Science and Engineering, Guru Jambheshwar University of Science and Technology, Hisar, Haryana, India (125 001)
akharitash@dce.ac.in
doi:10.6088/ijes.6053

**ABSTRACT**

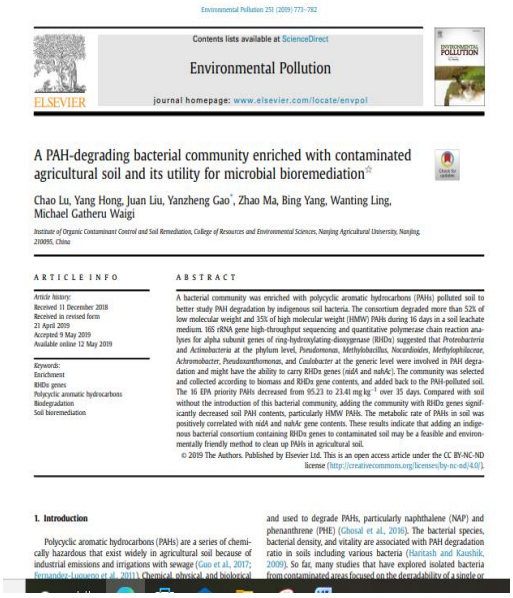
Degradation of low molecular weight PAHs by two bacterial species *Micrococcus luteus* and *Kocuria rosea* has been reported for the first time in the present study. Three fungal species of *Aspergillus* were also studied for their PAH-degradation potential. The microorganisms were isolated from oil contaminated soil and adapted with an exposure to high dose of PAH compounds for one year under laboratory conditions. The efficiency towards biodegradation increased from *Kocuria rosea* (55.4%) to *Aspergillus ficuum* (57.2%) to *Aspergillus flavus* (63.2%) *to Micrococcus luteus* (63.6%) to *Aspergillus fumigatus* (63.9%). Maximum degradation was observed for naphthalene followed by phenanthrene, fluoranthene, and pyrene for bacteria. *M. luteus* could degrade the compounds at a faster rate than *K. rosea*. *A. flavus* and *A. fumigatus* strains were better adapted to degradation. On the other hand, the removal efficiency of *A. ficuum* was considerably less, but it could remove fluoranthene efficiently. Observed trend of PAH biodegradation may be a function of melting point, aqueous solubility, structure of the PAH compound, and microbial growth. The microorganisms reported in the study can prove useful in remediation of PAH contaminated sites and may find an application in the design of novel bioremediation protocols.

**Keywords:** Biodegradation, PAHs, Biodegradation, *Aspergillus*, *Micrococcus*, *Kocuria rosea*.

**1. Introduction**

Incomplete combustion at high temperature (500-800°C) or subjection of organic material at low temperature (100-300°C) for long periods results in production of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs). Low molecular weight PAHs (MW<250) occur in vapour phase and higher molecular weight PAHs remain associated with the particulate phase. Their fate in environment includes volatilization, photo-oxidation, chemical oxidation, adsorption on particulate (Kaushik et al. 2012), leaching and microbial degradation (Wild and Jones 1995). The hazards associated with the PAHs can be overcome by the use of conventional methods which involve removal, alteration, incineration or containment. These technologies are expensive, and in many cases transfer the pollutant from one phase to another. On the other hand, bioremediation transforms the compounds to less hazardous/non-hazardous forms with less input of chemicals, energy, and time (Providenti et al. 1993; Ward et al. 2003).

## المقالة العلمية (06) :



Environmental Pollution 251 (2019) 773–782

Contents lists available at ScienceDirect

Environmental Pollution

journal homepage: www.elsevier.com/locate/envpol

**A PAH-degrading bacterial community enriched with contaminated agricultural soil and its utility for microbial bioremediation**☆

Chao Lu, Yang Hong, Juan Liu, Yanzheng Gao*, Zhao Ma, Bing Yang, Wanting Ling, Michael Gatheru Waigi

Institute of Organic Contaminant Control and Soil Remediation, College of Resources and Environmental Sciences, Nanjing Agricultural University, Nanjing, 210095, China

ARTICLE INFO

*Article history:*
Received 11 December 2018
Received in revised form
21 April 2019
Accepted 9 May 2019
Available online 12 May 2019

*Keywords:*
Enrichment
RHDα genes
Polycyclic aromatic hydrocarbons
Biodegradation
Soil bioremediation

ABSTRACT

A bacterial community was enriched with polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) polluted soil to better study PAH degradation by indigenous soil bacteria. The consortium degraded more than 52% of low molecular weight and 35% of high molecular weight (HMW) PAHs during 16 days in a soil leachate medium. 16S rRNA gene high-throughput sequencing and quantitative polymerase chain reaction analyses for alpha subunit genes of ring-hydroxylating-dioxygenase (RHDα) suggested that *Proteobacteria* and *Actinobacteria* at the phylum level, *Pseudomonas*, *Methylobacillus*, *Nocardioides*, *Methylophilaceae*, *Achromobacter*, *Pseudoxanthomonas*, and *Caulobacter* at the generic level were involved in PAH degradation and might have the ability to carry RHDα genes (*nidA* and *nahAc*). The community was selected and collected according to biomass and RHDα gene contents, and added back to the PAH-polluted soil. The 16 EPA priority PAHs decreased from 95.23 to 23.41 mg kg$^{-1}$ over 35 days. Compared with soil without the introduction of this bacterial community, adding the community with RHDα genes significantly decreased soil PAH contents, particularly HMW PAHs. The metabolic rate of PAHs in soil was positively correlated with *nidA* and *nahAc* gene contents. These results indicate that adding an indigenous bacterial consortium containing RHDα genes to contaminated soil may be a feasible and environmentally friendly method to clean up PAHs in agricultural soil.

© 2019 The Authors. Published by Elsevier Ltd. This is an open access article under the CC BY-NC-ND license (http://creativecommons.org/licenses/by-nc-nd/4.0/).

**1. Introduction**

Polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) are a series of chemically hazardous that exist widely in agricultural soil because of industrial emissions and irrigations with sewage (Guo et al., 2017; Fernandez-Luqueno et al., 2011). Chemical, physical, and biological and used to degrade PAHs, particularly naphthalene (NAP) and phenanthrene (PHE) (Ghosal et al., 2016). The bacterial species, bacterial density, and vitality are associated with PAH degradation ratio in soils including various bacteria (Haritash and Kaushik, 2009). So far, many studies that have explored isolated bacteria from contaminated areas focused on the degradability of a single or

## المقالة العلمية (07) :

Taylor & Francis

Journal of Environmental Science and Health, Part A
Toxic/Hazardous Substances and Environmental Engineering

ISSN: 1093-4529 (Print) 1532-4117 (Online) Journal homepage: http://www.tandfonline.com/loi/lesa20

**Biosurfactant-assisted phytoremediation of multi-contaminated industrial soil using sunflower (Helianthus annuus L.)**

Vitor S. Liduino, Eliana F. C. Servulo & Fernando J. S. Oliveira

To cite this article: Vitor S. Liduino, Eliana F. C. Servulo & Fernando J. S. Oliveira (2018): Biosurfactant-assisted phytoremediation of multi-contaminated industrial soil using sunflower (Helianthus annuus L.), Journal of Environmental Science and Health, Part A, DOI: 10.1080/10934529.2018.1429726

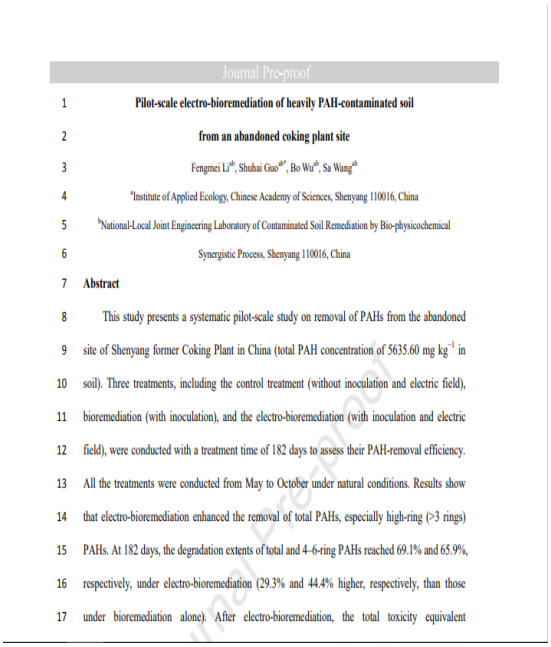
To link to this article: https://doi.org/10.1080/10934529.2018.1429726

Published online: 01 Feb 2018.

Submit your article to this journal

View related articles

## المقالة العلمية (08) :



Journal Pre-proof

**Pilot-scale electro-bioremediation of heavily PAH-contaminated soil from an abandoned coking plant site**

Fengmei Li[ab], Shuhai Guo[ab*], Bo Wu[ab], Sa Wang[ab]

[a]Institute of Applied Ecology, Chinese Academy of Sciences, Shenyang 110016, China

[b]National-Local Joint Engineering Laboratory of Contaminated Soil Remediation by Bio-physicochemical Synergistic Process, Shenyang 110016, China

**Abstract**

This study presents a systematic pilot-scale study on removal of PAHs from the abandoned site of Shenyang former Coking Plant in China (total PAH concentration of 5635.60 mg kg$^{-1}$ in soil). Three treatments, including the control treatment (without inoculation and electric field), bioremediation (with inoculation), and the electro-bioremediation (with inoculation and electric field), were conducted with a treatment time of 182 days to assess their PAH-removal efficiency. All the treatments were conducted from May to October under natural conditions. Results show that electro-bioremediation enhanced the removal of total PAHs, especially high-ring (>3 rings) PAHs. At 182 days, the degradation extents of total and 4-6-ring PAHs reached 69.1% and 65.9%, respectively, under electro-bioremediation (29.3% and 44.4% higher, respectively, than those under bioremediation alone). After electro-bioremediation, the total toxicity equivalent

## المقالة العلمية (09) :

Environ Sci Pollut Res
DOI 10.1007/s11356-016-7906-4

RESEARCH IN SOIL POLLUTION AND REMEDIATION IN CHINA

# Bioremediation of PAH-contaminated farmland: field experiment

Lin Ma[1] · Fucai Deng[1,2] · Chen Yang[1] · Chuling Guo[1] · Zhi Dang[1]

Received: 15 July 2016 / Accepted: 11 October 2016
© Springer-Verlag Berlin Heidelberg 2016

**Abstract** The agricultural soil contaminated by polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) is gradually emerging and becoming serious in China with the rapid development of economy. To reduce the risk of PAHs in agricultural soil and guarantee the food safety, the biological agent that *Mycobacterium gilvum* immobilized on modified peanut shell powder enhanced remediation of polycyclic aromatic hydrocarbon-contaminated vegetable farmland was investigated under the conditions of the field experiment. The results indicated that adding biological agent could promote PAH degradation in the soil, especially high-ring PAHs. The degradation rates of PAHs in the soil could be further improved to 16.5–43.5 %, respectively, compared with the soil without the biological agent. Adding the biological agent could significantly improve soil dehydrogenase activity and microbial diversity. It also could reduce the enrichment of PAHs in mustard planted in the polluted field, which indicated that the biological treatments might be less ecological risk. The work suggested that adding the biological agent might be a promising in situ bioremediation strategy for PAH-contaminated farmland field.

**Keywords** Soil · Biological remediation · Polycyclic aromatic hydrocarbons · Dehydrogenase · Microbial diversity

**Introduction**

Polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) are ubiquitous contaminants in the soil related with the petroleum industry (Levsen 1988; Mastral and Callen 2000), and their fates in the environment are concerned due to their potential toxicity, mutagenicity, and carcinogenicity (Goldman et al. 2001; Samanta et al. 2002). Residual PAHs in the soil not only affects the normal function of the soil but also reduces soil quality, eventually by direct contact or food chain, so as to endanger human health (Wilcke 2007). Remediation of PAH-contaminated soil has become a hot spot in the environmental engineering field (de Boer and Wagelmans 2016; Haritash and Kaushik 2016). The traditional physical and chemical remediation methods were expensive and would damage the structure and ecological system of soil (Yeom et al. 1995; Zhang et al. 2001). Bioremediation, which is expected to be an economic and efficient alternative method to chemical and physical ones, has been developed as a soil cleanup technique, especially for agricultural soil (Antizar-Ladislao et al. 2006; Mizwar et al. 2016; Potin et al. 2004). During the last few decades, numerous bacterial species, such as *Mycobacterium* sp., *Pseudomonas* sp., *Sphingomonas*, and *Rhodococcus* sp., have been well documented (Bastiaens et al. 2000; Doong and Lei 2003; Ho et al. 2000; Vila et al. 2001), and bioremediation has been applied for the treatment of PAH-contaminated soil

## المقالة العلمية (10) :

**Université du Québec**
**Institut National de la Recherche Scientifique**
**Centre Eau Terre Environnement**

OXYDATION CHIMIQUE DES HYDROCARBURES AROMATIQUES POLYCYCLIQUES DANS LES CONCENTRÉS ISSUS DE LA DÉCONTAMINATION DE SOLS POLLUÉS

Par

Malika Bendouz

Thèse présentée pour l'obtention du grade de
Philosophiae doctor (Ph.D.)
en sciences de l'eau

**Jury d'évaluation**

| | |
|---|---|
| Président du jury et Examinateur interne | Patrick Drogui<br>INRS-ETE, Université du Québec |
| Examinateur externe | Peter Jones<br>Université Sherbrooke |
| Examinateur externe | Catherine Mulligan<br>Université Concordia |
| Directeur de recherche | Jean François Blais<br>INRS-ETE, Université du Québec |
| Codirecteur de recherche | Guy Mercier<br>INRS-ETE, Université du Québec |

## المقالة العلمية (11) :

Polycyclic Aromatic Compounds

ISSN: 1040-6638 (Print) 1563-5333 (Online) Journal homepage: http://www.tandfonline.com/loi/gpol20

# Removal of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (PAHs) from Industrial Soil with Solar and UV Light

Gizem Eker & Burcu Sengul

To cite this article: Gizem Eker & Burcu Sengul (2018): Removal of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (PAHs) from Industrial Soil with Solar and UV Light, Polycyclic Aromatic Compounds, DOI: 10.1080/10406638.2018.1539018

To link to this article: https://doi.org/10.1080/10406638.2018.1539018

Published online: 27 Nov 2018.

Submit your article to this journal

Article views: 7

View Crossmark data

## المقالة العلمية (12) :

**Université du Québec**
**Institut National de la Recherche Scientifique**
**Centre Eau Terre Environnement**

OXYDATION CHIMIQUE DES HYDROCARBURES AROMATIQUES POLYCYCLIQUES DANS LES CONCENTRÉS ISSUS DE LA DÉCONTAMINATION DE SOLS POLLUÉS

Par

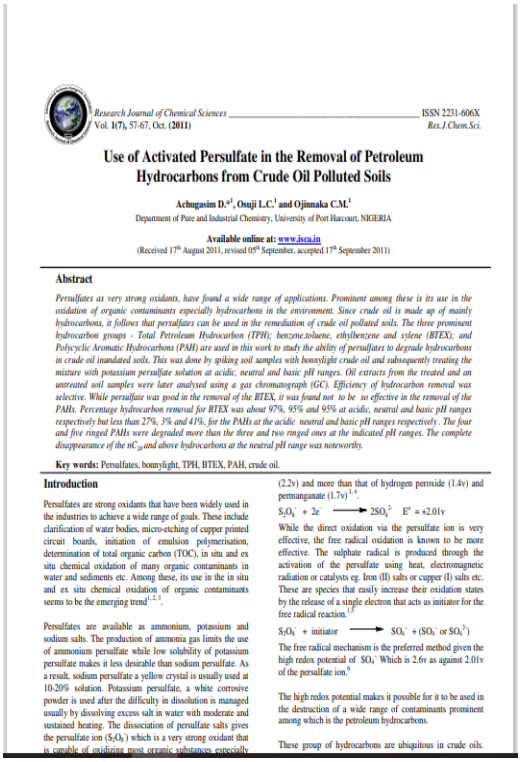
Malika Bendouz

Thèse présentée pour l'obtention du grade de
Philosophiae doctor (Ph.D.)
en sciences de l'eau

**Jury d'évaluation**

| | |
|---|---|
| Président du jury et Examinateur interne | Patrick Drogui<br>INRS-ETE, Université du Québec |
| Examinateur externe | Peter Jones<br>Université Sherbrooke |
| Examinateur externe | Catherine Mulligan<br>Université Concordia |
| Directeur de recherche | Jean François Blais<br>INRS-ETE, Université du Québec |
| Codirecteur de recherche | Guy Mercier<br>INRS-ETE, Université du Québec |

## المقالة العلمية (13) :



Research Journal of Chemical Sciences
Vol. 1(7), 57-67, Oct. (2011)
ISSN 2231-606X
Res.J.Chem.Sci.

**Use of Activated Persulfate in the Removal of Petroleum Hydrocarbons from Crude Oil Polluted Soils**

Achugasim D.*[1], Osuji L.C.[1] and Ojinnaka C.M.[1]
Department of Pure and Industrial Chemistry, University of Port Harcourt, NIGERIA

Available online at: www.isca.in
(Received 17th August 2011, revised 05th September, accepted 17th September 2011)

**Abstract**

*Persulfates as very strong oxidants, have found a wide range of applications. Prominent among these is its use in the oxidation of organic contaminants especially hydrocarbons in the environment. Since crude oil is made up of mainly hydrocarbons, it follows that persulfates can be used in the remediation of crude oil polluted soils. The three prominent hydrocarbon groups - Total Petroleum Hydrocarbon (TPH); benzene,toluene, ethylbenzene and xylene (BTEX); and Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (PAH) are used in this work to study the ability of persulfates to degrade hydrocarbons in crude oil inundated soils. This was done by spiking soil samples with bonnylight crude oil and subsequently treating the mixture with potassium persulfate solution at acidic, neutral and basic pH ranges. Oil extracts from the treated and an untreated soil samples were later analysed using a gas chromatograph (GC). Efficiency of hydrocarbon removal was selective. While persulfate was good in the removal of the BTEX, it was found not to be so effective in the removal of the PAHs. Percentage hydrocarbon removal for BTEX was about 97%, 95% and 95% at acidic, neutral and basic pH ranges respectively but less than 27%, 3% and 41%, for the PAHs at the acidic, neutral and basic pH ranges respectively. The four and five ringed PAHs were degraded more than the three and two ringed ones at the indicated pH ranges. The complete disappearance of the $nC_{29}$ and above hydrocarbons at the neutral pH range was noteworthy.*

**Key words:** Persulfates, bonnylight, TPH, BTEX, PAH, crude oil.

**Introduction**

Persulfates are strong oxidants that have been widely used in the industries to achieve a wide range of goals. These include clarification of water bodies, micro-etching of cupper printed circuit boards, initiation of emulsion polymerisation, determination of total organic carbon (TOC), in situ and ex situ chemical oxidation of many organic contaminants in water and sediments etc. Among these, its use in the in situ and ex situ chemical oxidation of organic contaminants seems to be the emerging trend[1-2,3].

Persulfates are available as ammonium, potassium and sodium salts. The production of ammonia gas limits the use of ammonium persulfate while low solubility of potassium persulfate makes it less desirable than sodium persulfate. As a result, sodium persulfate a yellow crystal is usually used at 10-20% solution. Potassium persulfate, a white corrosive powder is used after the difficulty in dissolution is managed usually by dissolving excess salt in water with moderate and sustained heating. The dissociation of persulfate salts gives the persulfate ion ($S_2O_8$) which is a very strong oxidant that is capable of oxidizing most organic substances especially (2.2v) and more than that of hydrogen peroxide (1.4v) and permanganate (1.7v)[3,4].

$$S_2O_8^{-} + 2e^{-} \longrightarrow 2SO_4^{2-} \quad E^{o} = +2.01v$$

While the direct oxidation via the persulfate ion is very effective, the free radical oxidation is known to be more effective. The sulphate radical is produced through the activation of the persulfate using heat, electromagnetic radiation or catalysts eg. Iron (II) salts or cupper (I) salts etc. These are species that easily increase their oxidation states by the release of a single electron that acts as initiator for the free radical reaction.[1,5]

$$S_2O_8^{-} + \text{initiator} \longrightarrow SO_4^{-} + (SO_4^{-} \text{ or } SO_4^{2-})$$

The free radical mechanism is the preferred method given the high redox potential of $SO_4^{-}$ Which is 2.6v as against 2.01v of the persulfate ion.[6]

The high redox potential makes it possible for it to be used in the destruction of a wide range of contaminants prominent among which is the petroleum hydrocarbons.

These group of hydrocarbons are ubiquitous in crude oils.

## المقالة العلمية (14) :

GEOLOGY, ECOLOGY, AND LANDSCAPES, 2017
VOL. 1, NO. 3, 197–204
https://doi.org/10.1080/24749508.2017.1361152

INWASCON

Taylor & Francis

OPEN ACCESS

**Application of surfactant Tween 80 to enhance Fenton oxidation of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in soil pre-treated with Fenton reagents**

Sucai Yang, Jiabin Li and Yun Song

Beijing Key Laboratory of Remediation of Industrial Pollution Sites, Environmental Protection Research Institute of Light Industry, Beijing, China

**ABSTRACT**

Successive Fenton oxidation (up to three times) was conducted to enhance the removal efficiency of nine USEPA priority PAHs in aged soil highly contaminated with PAHs. Results showed that PAHs concentrations decreased rapidly and the removal efficiency was relatively high during one-time Fenton oxidation. However, PAHs in soil exhibited a slow removal trend and decreased at an extremely slow rate during two- and three-times Fenton oxidation. Surfactant Tween 80 was used to increase the amount of PAHs available for hydroxyl radical (·OH) and enhance Fenton oxidation efficiency of PAHs in aged soil pre-treated with Fenton reagents in this study. Results showed that little effect of Tween 80 on desorption of nine USEPA priority PAHs was observed in treatment with low dose of Tween 80 (800 mg $L^{-1}$). However, high dose of Tween 80 (6400 mg $L^{-1}$) could improve desorption of 3- and 4-PAHs (10–18%) in soil pre-treated with Fenton reagents, therefore, Tween 80 could significantly improve degradation efficiency of 3- and 4-PAHs relative to control (13–22%). The results in this study offer a possible alternative to the removal of PAHs from soils.

**ARTICLE HISTORY**
Received 20 April 2017
Accepted 12 July 2017

**KEYWORDS**
Surfactant; desorption; Fenton oxidation; PAHs; aged soil

**1. Introduction**

Polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) are a class of organic compounds with two or more fused benzene rings in linear, angular or cluster structural arrangements (Antizar-Ladislao, Lopez-Real, & Beck, 2004; Rivas, 2006). They are wide-spread environmental contaminants that are mainly formed during the incomplete combustion of fossil fuels (Antizar-Ladislao et al., 2004; Jonsson et al., 2007; Rivas, 2006). Industrial sites associated with petroleum refining, manufactured gas

Over the last two decades, Fenton treatment has emerged as a promising remediation technology for PAHs-polluted soils (Gan, Lau, & Ng, 2009; Gan et al., 2013; Lemaire et al., 2013; Martens & Frankenberger, 1995; Rosas, Vicente, Santos, & Romero, 2013; Saxe, Allen, & Nicol, 2000; Venny, Gan, & Ng, 2012; Yap, Gan, & Ng, 2011). Fenton oxidation processes are environmentally clean technologies which depend on the formation of reactive and non-selective hydroxyl (·OH) radicals for oxidation (Diyauddeen, Aziz, & Daud, 2012). The

## المقالة العلمية (15) :

HAL open science

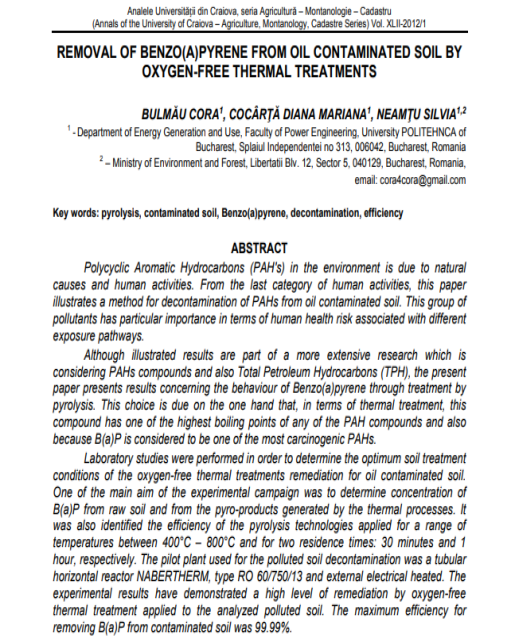
**High contribution of hydrocarbon transformation during the removal of polycyclic aromatic hydrocarbons from soils, humin and clay by thermal treatment at 100-200 °C**

Hanzhong Jia, Jinbo Liu, Kecheng Zhu, Pin Gao, Eric Lichtfouse

▶ To cite this version:

Hanzhong Jia, Jinbo Liu, Kecheng Zhu, Pin Gao, Eric Lichtfouse. High contribution of hydrocarbon transformation during the removal of polycyclic aromatic hydrocarbons from soils, humin and clay by thermal treatment at 100-200 °C. Environmental Chemistry Letters, Springer Verlag, 2020, 18, pp.923-930. 10.1007/s10311-020-00972-4 . hal-02562580

## المقالة العلمية (16) :



Analele Universităţii din Craiova, seria Agricultură – Montanologie – Cadastru
(Annals of the University of Craiova – Agriculture, Montanology, Cadastre Series) Vol. XLII-2012/1

**REMOVAL OF BENZO(A)PYRENE FROM OIL CONTAMINATED SOIL BY OXYGEN-FREE THERMAL TREATMENTS**

***BULMĂU CORA[1], COCÂRŢĂ DIANA MARIANA[1], NEAMŢU SILVIA[1,2]***
[1] - Department of Energy Generation and Use, Faculty of Power Engineering, University POLITEHNCA of Bucharest, Splaiul Independentei no 313, 006042, Bucharest, Romania
[2] – Ministry of Environment and Forest, Libertatii Blv. 12, Sector 5, 040129, Bucharest, Romania,
email: cora4cora@gmail.com

**Key words: pyrolysis, contaminated soil, Benzo(a)pyrene, decontamination, efficiency**

**ABSTRACT**

*Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (PAH's) in the environment is due to natural causes and human activities. From the last category of human activities, this paper illustrates a method for decontamination of PAHs from oil contaminated soil. This group of pollutants has particular importance in terms of human health risk associated with different exposure pathways.*

*Although illustrated results are part of a more extensive research which is considering PAHs compounds and also Total Petroleum Hydrocarbons (TPH), the present paper presents results concerning the behaviour of Benzo(a)pyrene through treatment by pyrolysis. This choice is due on the one hand that, in terms of thermal treatment, this compound has one of the highest boiling points of any of the PAH compounds and also because B(a)P is considered to be one of the most carcinogenic PAHs.*

*Laboratory studies were performed in order to determine the optimum soil treatment conditions of the oxygen-free thermal treatments remediation for oil contaminated soil. One of the main aim of the experimental campaign was to determine concentration of B(a)P from raw soil and from the pyro-products generated by the thermal processes. It was also identified the efficiency of the pyrolysis technologies applied for a range of temperatures between 400°C – 800°C and for two residence times: 30 minutes and 1 hour, respectively. The pilot plant used for the polluted soil decontamination was a tubular horizontal reactor NABERTHERM, type RO 60/750/13 and external electrical heated. The experimental results have demonstrated a high level of remediation by oxygen-free thermal treatment applied to the analyzed polluted soil. The maximum efficiency for removing B(a)P from contaminated soil was 99.99%.*

## المقالة العلمية (17) :

Science of the Total Environment 668 (2019) 790–796

Contents lists available at ScienceDirect

Science of the Total Environment

journal homepage: www.elsevier.com/locate/scitotenv

### Rhamnolipid-enhanced solubilization and biodegradation of PAHs in soils after conventional bioremediation

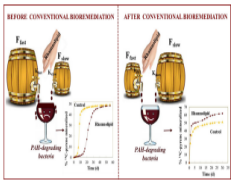
Rosa Posada-Baquero [a], Magdalena Grifoll [b], José-Julio Ortega-Calvo [a,*]

[a] Instituto de Recursos Naturales y Agrobiología de Sevilla (IRNAS), CSIC, Avenida Reina Mercedes, 10, E-41012 Sevilla, Spain
[b] Univ Barcelona, Fac Biol, Dept Genet Microbiol & Stat, Diagonal 643, E-08028 Barcelona, Spain

HIGHLIGHTS

- Rhamnolipid can enhance the biodegradation of desorption-resistant PAHs.
- The enhancement depends on the bioremediation history of the soils.
- Rhamnolipid action can be optimized by the removal of fast desorbing PAH fractions.

GRAPHICAL ABSTRACT




ARTICLE INFO

Article history:
Received 15 January 2019
Received in revised form 4 March 2019

ABSTRACT

The application of a rhamnolipid biosurfactant for enhanced solubilization and biodegradation of slowly desorbing polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in contaminated soils was determined in this study. The soil samples exhibited different levels of pollution and different bioremediation stages: the first soil originated

## المقالة العلمية (18) :

Chemical Engineering Journal 394 (2020) 125040

Contents lists available at ScienceDirect

Chemical Engineering Journal

journal homepage: www.elsevier.com/locate/cej

### Enhanced degradation of polycyclic aromatic hydrocarbons in aged subsurface soil using integrated persulfate oxidation and anoxic biodegradation

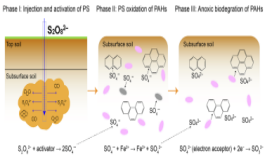
Yaling Gou [a,1], Qianyun Zhao [a,1], Sucai Yang [a,*], Pengwei Qiao [a], Yanjun Cheng [a], Yun Song [a], Zhongping Sun [a], Tengfei Zhang [a], Li Wang [a], Zhihao Liu [a]

[a] Beijing Key Laboratory of Remediation of Industrial Pollution Sites, Environmental Protection Research Institute of Light Industry, Beijing 100089, China

HIGHLIGHTS

- Integrated PS oxidation and anoxic biodegradation of PAH in subsurface soil was investigated.
- Soil bacterial abundance was negatively impacted by PS, but that can be restored.
- Both PS oxidation and anoxic biodegradation contributed to PAH removal in the soil added 1% of PS.
- PAH removal was primarily attributed to PS oxidation in soil added 1% of PS.
- Combined treatment was more efficient for PAH removal than either one alone in the soil added 1% of PS.

GRAPHICAL ABSTRACT



الملخص

تعتبر التربة الملوثة بالهيدروكربونات العطرية متعددة الحلقات مشكلة خطيرة تضر بالإنسان وبمختلف الكائنات الحية، ولذلك من الضروري معالجتها. في هذا السياق قمنا بتحليل 18 دراسة سابقة خلال السنوات الاخيرة حول الطرق الحالية المعتمدة في معالجة التربة بهاته المركبات، مع تقديم المعيقات و التحديات التي يواجهها علماء البيئة، والافاق المستقبلية التي من شانها تزيل هذه العوائق .

اظهرت النتائج أنه في حين أن طرق المعالجة الفيزيائية والكيميائية و الحرارية قد تكون مكلفة أوغير صديقة للبيئة، فإن المعالجة البيولوجية المعززة بالمواد الخافضة للتوتر السطحي تظهر كخيار فعال وصديق للبيئة للتخفيف أو ازالة الهيدروكربونات العطرية متعددة الحلقات.

الكلمات المفتاحية : الهيدروكربونات العطربة متعددة الحلقات، التربة الملوثة، المركبات العضوية، المواد الخافضة للتوتر السطحي، معالجة التربة.

**Abstract**

Soil contaminated with PAHs is a serious problem that harms humans and various living organisms, and therefore it is necessary to address them. In this context, we analyzed 18 previous studies in recent years on the current methods adopted for treating soils with these compounds, presenting the obstacles and challenges faced by environmental scientists, and future prospects that would remove these obstacles.

While physical, chemical and thermal treatment methods may be costly or environmentally unfriendly, bioremediation enhanced with surfactants is emerging as an effective and environmentally friendly option for dilution and removal of PAHs.

**Key words:** Polycyclic aromatic hydrocarbons, polluted soils, organic compounds, surfactants, soil remediation.