

توزع ومصادر المركبات الهيدروكربونية العطرية متعددة الحلقات في مياه نبع سوريث

الدكتور هيثم شاهين¹ الدكتور حسين جندي² الدكتور أحمد قره علي³
المهندسة أمال عطيه⁴

ملخص

تُصنف المركبات الهيدروكربونية العطرية المتعددة الحلقات (PAHS) من الملوثات العضوية الثابتة نظراً لثباتها وبقائها لفترات طويلة في البيئة، وهي شديدة السمية ومُسبب للسرطانات والتشوهات الخلقية عند الإنسان. تم جمع عينات مائية من موقع نبع سوريث خلال الفترة الممتدة ما بين 26/12/2019 و 5/12/2020، وتم التحليل الكيفي والكمي للخلاصات النهائية للعينات المدروسة باستخدام تقانة الكروماتوغرافيا الغازية المتصلة بمطيافية الكتلة (GC/MS)، تراوح مجموع تراكيز مركبات الـ PAHS الوسطي في المياه المدروسة ما بين 258,4ng/l – 380,5ng/l، وكان أعلى التراكيز في فصل الشتاء وأخفضها في فصل الصيف، ووجدنا تراكيز المركبات العطرية المكونة من ثلاث وأربع حلقات هي الأعلى في المياه المدروسة، وتم تحديد المصادر المحتملة للهيدروكربونات العطرية كمصدر مختلط للاحتراق والنفط.

كلمات مفتاحية: المركبات العطرية، الكروماتوغرافيا الغازية، مصادر الاحتراق والنفط، مياه نبع سوريث.

¹ أستاذ - قسم الهندسة البيئية - كلية الهندسة المدنية - جامعة تشرين
² مدرس - قسم هندسة النظم البيئية - المعهد العالي لبحوث البيئة - جامعة تشرين
³ أستاذ مساعد - قسم الكيمياء البحرية - المعهد العالي للبحوث البحرية - جامعة تشرين
⁴ طالبة دكتوراه - قسم الهندسة البيئية - كلية الهندسة المدنية - جامعة تشرين

Distribution and Sources of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in Sourit Spring

Dr. Haitham Shaheen¹

Dr. Hussein Junaidi²

Dr. Ahmed Qara Ali³

Eng. Amal Ateah⁴

ABSTRACT

Polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) are classified as persistent organic pollutants due to their stability and longevity in the environment, They are highly toxic and causing cancers and congenital malformations in humans. Water samples were collected from the Sourit spring site during the period between 26/12/2019 and 5/12/2020. The qualitative and quantitative analysis of the final extracts of the studied samples was determined by using the GC / MS technique. The total average concentrations of PAHs in the studied water ranged between 258,4 ng/l – 380,5 ng/l. The highest concentrations were in the winter and the lowest in the summer. We found the highest concentrations of aromatic compounds consisting of three and four rings in the studied water. Possible sources of aromatic hydrocarbons have been identified as a mixed source of combustion and petroleum.

Key words: Aromatic compounds, Gas chromatography, source of combustion and petroleum, Sourit spring water.

¹ Professor, Department of Environmental Engineering, Faculty of Civil Engineering, Tishreen University.

² Professor, Department of Environmental Systems Engineering, High Institute of Environmental Research, Tishreen University.

³ Professor, Marine chemistry department , high institute of marine research, Tishreen University.

⁴ PhD Student, Department of Environmental Engineering, Faculty of Civil Engineering, Tishreen University.

1 - مقدمة:

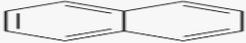
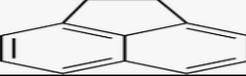
يُعد تلوث المياه العذبة بالمركبات الهيدروكربونية العطرية متعددة الحلقات من المشكلات الرئيسية التي نالت اهتمام الباحثين في الفترة الأخيرة لما تشكله من خطر حقيقي على البيئة المائية [1].

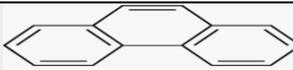
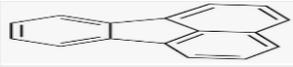
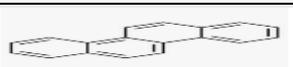
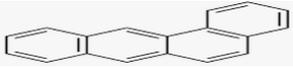
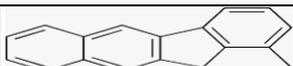
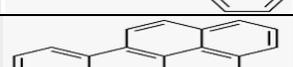
تعود المركبات العطرية بمصادرها إلى حيوية وحرارية وبتروولية، تفوق المركبات العطرية ذات المصدر الحيوي في بعض المناطق المركبات العطرية ذات المصدر البترولي، تكون الملوثات الحقيقية للنفط عبارة عن مركبات هيدروكربونية عطرية متعددة الحلقات Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (PAHs) [2].

تُعتبر مركبات الـ PAHs من المركبات العضوية المعقدة حيث تتألف من ذرات الكربون والهيدروجين مرتبة على شكل حلقتي بنزن ملتحمين أو أكثر كما مبين في الجدول (1)، وصنفت من الملوثات العضوية الثابتة Persistent organic pollutants (POPs) [3].

تتميز هذه المركبات بنصف عمر طويل، ذات أوزان جزيئية كبيرة نسبياً، وهي صعبة الانحلال في الماء وتتحل في العديد من المذيبات العضوية، وصنفت من الملوثات الخطيرة في البيئة المائية وفق اتفاقية استوكهولم لعام 2001 نتيجة لتأثيراتها السمية الحوية الجينية والمسرطنة والمسببة للطفرات الوراثية [4,5].

الجدول (1): خصائص بعض مركبات الـ PAHs.

اسم المركب	الصيغة الكيميائية	عدد الحلقات العطرية	التركيب الكيميائي
Naphthalene	C ₁₀ H ₈	2	
Acenaphthylene	C ₁₂ H ₈	3	
Acenaphthene	C ₁₂ H ₁₀	3	
Fluorene	C ₁₃ H ₁₀	3	

Phenanthrene	$C_{14}H_{10}$	3	
Anthracene	$C_{14}H_{10}$	3	
Fluoranthene	$C_{16}H_{10}$	4	
Pyrene	$C_{16}H_{10}$	4	
Chrysene	$C_{18}H_{12}$	4	
Benzo(a)anthracene	$C_{18}H_{12}$	4	
Benzo(b)fluoranthene	$C_{20}H_{12}$	5	
Benzo(k)fluoranthene	$C_{20}H_{12}$	5	
Benzo(a)Pyrene	$C_{20}H_{12}$	5	
Dibenzo(a,h)anthracene	$C_{22}H_{14}$	5	
Benzo(g,h,i)perylene	$C_{22}H_{12}$	6	
Indeno(1,2,3-cd)pyren	$C_{22}H_{12}$	6	

تتواجد مركبات الـ PAHs في الأوساط البيئية المختلفة كالهواء والماء والرسوبيات والغذاء وفي الأنسجة الدهنية للكائنات الحية، وهي إحدى المكونات الأساسية للنفط الخام والاسفلت والقطران والفحم والزيوت المعدنية، كما تستخدم كمواد أساسية في بعض الصناعات المختلفة كصناعة الأصبغة والألياف الزجاجية والبلاستيك والمبيدات الحشرية والمواد الصيدلانية [6,7].

تصل هذه المركبات إلى البيئة المائية من مصادر طبيعية بعيدة عن أي نشاط بشري كالتسربات البترولية الطبيعية ومن حرائق الغابات والنشاطات البركانية إضافة إلى عمليات التفكك والاصطناع الحيوي الحاصلة في البيئة المائية أو المنقولة من البر عن

طريق التسربات، يرتبط تواجدها في البيئة بالنشاطات البشرية الصناعية والخدمية مثل الصرف الصحي (المنزلي والصناعي) ومخلفات المنشآت الصناعية وعمليات إنتاج النفط وتكريره والحوادث الناتجة عن نقله وتفريغه بالإضافة إلى نشاطات النقل الكثيفة للمركبات والشاحنات على الطرقات [8,9].

تتشكل مركبات الـ PAHs ذات الأصل الحراري (Pyrogenic PAHs) عبر تفاعلات سريعة من عمليات الاحتراق غير الكاملة أو التكسير الحراري للمواد العضوية والوقود الأحفوري (فحم وبنفط) بدرجات حرارة عالية وتعتبر عمليات الاحتراق هذه المسؤولة الرئيسة عن وجود الـ PAHs الحرارية في البيئة المائية [10].

تتطور مركبات الـ PAHs ذات الأصل البترولي (Petrogenic PAHs) بشكل بطيء خلال إعادة تنظيم وتحول المادة العضوية الحيوية بدرجات حرارة منخفضة وضغوط عالية خلال أزمنة جيولوجية مشكّلةً الوقود البترولي [11].

أما مركبات الـ PAHs ذات الأصل الحيوي (Biogenic PAHs) تنتج من خلال عمليات الاصطناع الحيوي المباشر (biosynthesis) بواسطة المتعضيات الموجودة في المياه والرسوبيات كالبكتيريا والطحالب والفطور، كما أنها تتشكل من عمليات تفكك الكتلة الحيوية في الرسوبيات الذي يمكن أن ينتج أيضاً بتركيز أعلى نسبياً من تفكك الكتلة الحيوية البرية والتي تصل إلى البيئة المائية [12].

تتوزع مركبات الـ PAHs بعد دخولها إلى النظام المائي بأشكال مختلفة فتكون منحلة حقيقةً بالماء أو مرتبطة مع المادة العضوية المنحلة (DOM) [13].

يحتل تحديد مركبات الـ PAHs في مياه الينابيع اهتماماً علمياً كبيراً نظراً لخطورة هذه المركبات لأن لها تأثيرات مسرطنة، وتجدر الإشارة إلى أنه لا توجد دراسات سابقة تتناول التلوث بالمركبات العطرية في مياه نبع سوريث الذي يستخدمه السكان لري المزروعات وسقاية الحيوانات، من هنا تأتي أهمية تحديد المركبات الهيدروكربونية العطرية المتعددة الحلقات في نبع سوريث ومحاولة تحديد مصادرها.

2 - أهمية البحث وأهدافه:

يهدف البحث إلى دراسة توزع ومصادر المركبات الهيدروكربونية العطرية متعددة الحلقات الـ PAHS في مياه نبع سوريث والتي تشكل خطراً كبيراً على النظام البيئي، بغية تقييم واقع تلوث هذه المياه بمركبات الـ PAHS ليتم اقتراح طريقة معالجة فعالة لتفكيك هذه المركبات للوصول إلى معايير الجودة المطلوبة للمياه.

3 - مواد وطرائق البحث:

• منطقة الدراسة:

يقع نبع سوريث في مدينة جبلة على الحدود الإدارية الفاصلة بين محافظتي اللاذقية وطرطوس، وتشكل مياهه بحيرة سوريث التي يخرج منها نهر سوريث ويتجه جنوباً غرباً ليصب في البحر الأبيض المتوسط، ويبين الشكل (1) صورة لموقع نبع وبحيرة سوريث. نلاحظ من الصورة أن البحيرة مغطاة بالطحالب والعوالق النباتية وتحيط بها الأشجار والأعشاب وتبدو وكأنها منطقة خضراء، تُغذي بحيرة سوريث من الشرق والجنوب الشرقي مجموعة من الينابيع، ويبعد نبع سوريث عن نبع السن مسافة 100 m باتجاه الجنوب ويشاركه في حوضه المغذي، وتبلغ غزارة نبع سوريث حوالي $2.5m^3/s$ [14,15]. تنتشر في الحوض المغذي لنبع سوريث مجموعة كبيرة من الملوثات أهمها حفر التفنيش للصراف الصحي والصناعي، مكبات النفايات العشوائية، ماء الجفت الناتج عن معاصر الزيتون، المواد الكيميائية للمبيدات الزراعية والأسمدة ومواد التعقيم للبيوت البلاستيكية المنتشرة بكثرة في المنطقة المحيطة بالنبع، ويوجد تلوث عبر وسائط النقل المختلفة المارة بجانب البحيرة. ساهمت هذه الملوثات بشكل مباشر أو غير مباشر بوصول الملوثات العضوية الثابتة إلى نبع سوريث [16].



الشكل (1): صورة فضائية لموقع نبع وبحيرة سوريت.

هناك علاقة وثيقة بين نقاء مياه نبع سوريت وحماية الحوض المغذي من مصادر التلوث المختلفة، وتستند هذه العلاقة على الطبيعة الجغرافية والهيدرولوجية والطبقات الصخرية والحوامل المائية وغيرها من العوامل التي تصب في مجملها في تزويد النبع بالمياه [17].

إن الحوض الصباب لنبع سوريت يعتمد على التغذية الراشحة لمياه الأمطار والثلوج عبر التشكيلات الجوراسية من المنطقة الشمالية والشمالية الشرقية للحوض، وتشكل الحوامل المائية الجوفية وتوجه حركتها نحو الغرب والجنوب الغربي حيث منطقة التصريف في نبع سوريت والينابيع تحت البحرية قبالة الشاطئ. وهناك ارتباط مباشر بين

الهطولات المطرية وارتفاع التصريف للنبع مما يدل على وجود سرعة عالية لانتقال المياه الجوفية الراشحة ووصلوها إلى النبع [18].

• جمع العينات:

جُمعت عينات مائية من نبع سوريث مباشرةً وتمت دراسة بعض خواصها الهيدروكيميائية (درجة الحرارة، PH، الناقلية) باستخدام جهاز قياس حقلي نوع (-PCT 407)، ولتحديد تراكيز مركبات الـ PAHs حُفظت العينات باستخدام عبوات زجاجية عاتمة تم تنظيفها مسبقاً بمحلات الاستخلاص، وأخذت العينات على عمق حوالي (30-50cm) من سطح الماء، وأضيف إلى كل عينة بعد جمعها مباشرة كلوريد الزئبق Hg_2Cl_2 وذلك تجنباً لحدوث عملية التحلل الجرثومي للهيدروكربونات العطرية، وتمت عملية الاستخلاص مباشرة بعد الوصول إلى المخبر [19].

تم أخذ 10 عينات مائية من موقع النبع خلال أشهر السنة بحيث تمثل التغيرات المناخية والظروف المحيطة بالنبع، وذلك بأخذ عينات بعد الأمطار وحرائق الغابات والنباتات وفترات الحر والجفاف، وامتدت هذه الدراسة من 26 كانون الأول 2019 حتى 5 كانون الأول 2020.

• استخلاص العينات:

استخلصت العينات المائية بعد جمعها مباشرة بطريقة الاستخلاص (سائل - سائل) بقمع فصل سعته ليتين، وباستخدام 80 ml من مزيج من المحلات العضوية ن هكسان: دي كلور الميثان بنسبة (1:1)، ثم بُخرت العينات باستخدام المبخر الدوار حتى 10ml ثم بتيار من غاز الآزوت حتى 1ml لتصبح جاهزة لعملية الفصل والتنقية [20].

• تنقية العينة وتجزئتها:

أُعتد لهذه الغاية مبدأ الكروماتوغرافيا الإمتزازية على السيلكا جل وألومينا متعادلة، وتم استخدام عموداً زجاجياً عبارة عن سحاحة زجاجية سعتها 50ml وقطرها الداخلي 1cm ومجهزة بصنبور، قد جرى تجهيزه بالطريقة الرطبة التالية: وضعت في أسفله قطعة من الصوف الزجاجي وملئ بـ ن-هكسان وبعدها أضيف 10ml من السيلكا جل، ثم

10ml من الألومينا المتعادلة وأخيراً أضيف 1ml من كبريتات الصوديوم اللامائية Na_2SO_4 لمنع تشوه سطح العمود، وجرى تنقية جميع المواد المستخدمة في عملية التنظيف والتجزئة (كبريتات الصوديوم ، الصوف الزجاجي، السيلكا جل، الألومينا) بواسطة جهاز سيكسوليه لمدة 8 ساعات وباستخدام مزيج من المذيبات العضوية (ن-هيكسان + ثنائي كلورميثان) كطور متحرك، حيث جرى فصل ثلاث قطفات هي: القطفة الأولى (F1): تضم الفحوم الهيدروجينية الأليفاتية وتم الحصول عليها بتمليص العمود بـ 20mL من ن-هكسان. القطفة الثانية: (F2): تضم الفحوم الهيدروجينية الخفيفة، وتم الحصول عليها بتمليصها من العمود بـ 30mL من مزيج ن- هكسان + ثنائي كلورميثان ونسبة (10:90) . القطفة الثالثة (F3): تضم الفحوم الهيدروجينية العطرية الثقيلة وتم الحصول عليها بتمليصها من العمود بـ 20mL من ن- هكسان + ثنائي كلورميثان ونسبة (50:50) . جمعت الخلاصة المملصة في القطفتين F2 و F3 ، وتم تركيزها بتيار خفيف من النيتروجين الجاف والنقي حتى الحجم 1mL بهدف تحليله بتقانة GC/MS.

• التقانة المستخدمة في التحليل:

تم التحليل الكيفي والكمي للخلاصات النهائية للعينات المدروسة باستخدام تقانة الكروماتوغرافيا الغازية المتصلة بمطيافية الكتلة gas chromatography/ mass spectrometry (GC/MS) باستخدام جهاز GC من نوع Packard Hewlett - موديل 6890 المرتبط بمكشاف مطيافية الكتلة Hp 5970. ويعمل بنظام درجة حرارة ثابتة وينظام البرمجة الحرارية، تمّ استخدام عمود شعري من الزيوت السيليكونية من نوع (DB-5) الطور الساكن 5% فينيل ميتيل السليكون، أبعاده 30 m × 0.32 mm. i. d. وتبلغ سماكة الطور السائل 0,25µm، واستخدم غاز الهيليوم He ونقاوته % 99,99 بمثابة الغاز الحامل وبسرعة تدفق قدرها 2ml/min ، وأجريت عملية الفصل وفق البرنامج الحراري الآتي:

70 °C 4 °C/min 280 °C Iso thermal (20 min)

حققت العينات بتقانة split/splitless وبلغت درجة حرارة الحاقن 250°C ، وحجم الحقن مقداره $1\mu\text{l}$ من مستخلص كل عينة ودرجة حرارة رباعي الأقطاب في مطيافية الكتلة 150°C وحرارة منبع التشرّد 230°C ، وتمت عملية التحليل الكيفي Qualification بمقارنة أزمنة احتفاظ مركبات العينة مع أزمنة احتفاظ لمحلول عياري لمركبات ال PAHs مصدره Sigma. تم حساب تركيز المركبات العطرية من العلاقة التالية:

$$C_{(ng/l)} = \frac{R_f * Area * V_{ext}(\mu\text{l})}{V_{inj}(\mu\text{l}) * V_{(L)}} * 1000$$

Rf: عامل الاستجابة.

Area: مساحة قمة المركب في العينة.

Vext: حجم الخلاصة.

Vinj: حجم العينة المحقونة.

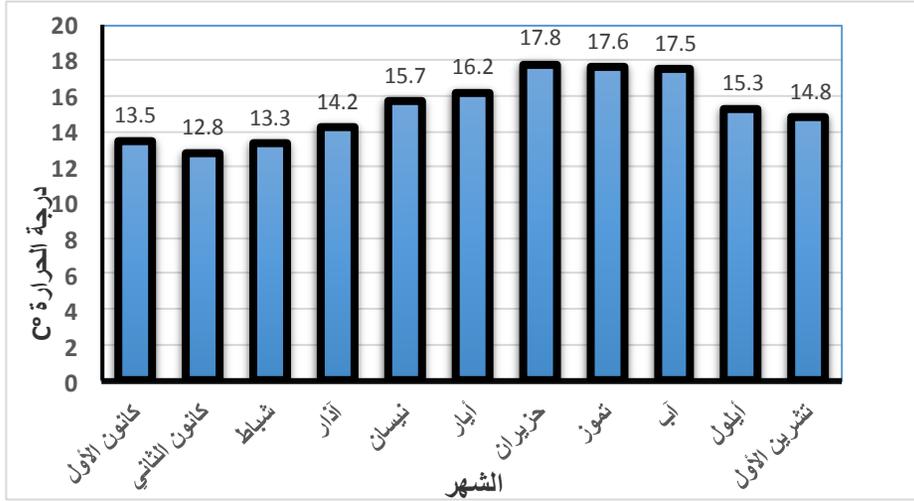
V: حجم العينة المائية المستخلصة.

4 - النتائج والمناقشة:

1- الخواص الهيدروكيميائية للمياه:

▪ درجة حرارة المياه:

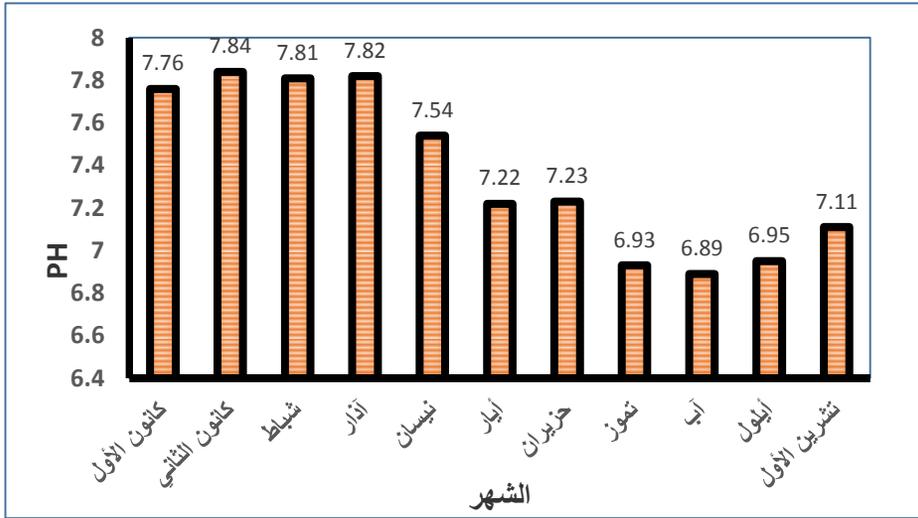
سُجّلت أعلى قيمة لدرجة حرارة المياه المدروسة في موقع النبع صيفاً 17.8°C في شهر حزيران وأدنى قيمة شتاءً 12.8°C في شهر كانون الثاني كما مبين في الشكل (2). هناك اختلافات طفيفة بين درجات الحرارة صيفاً وشتاءً ويعزى ذلك إلى طبيعة الحامل المائي الجوفي المغذي للبحيرة الذي يحافظ على درجات حرارة متقاربة نسبياً خلال فصول السنة [21].



الشكل (2): تغيرات درجات الحرارة الشهرية في نبع سوريث.

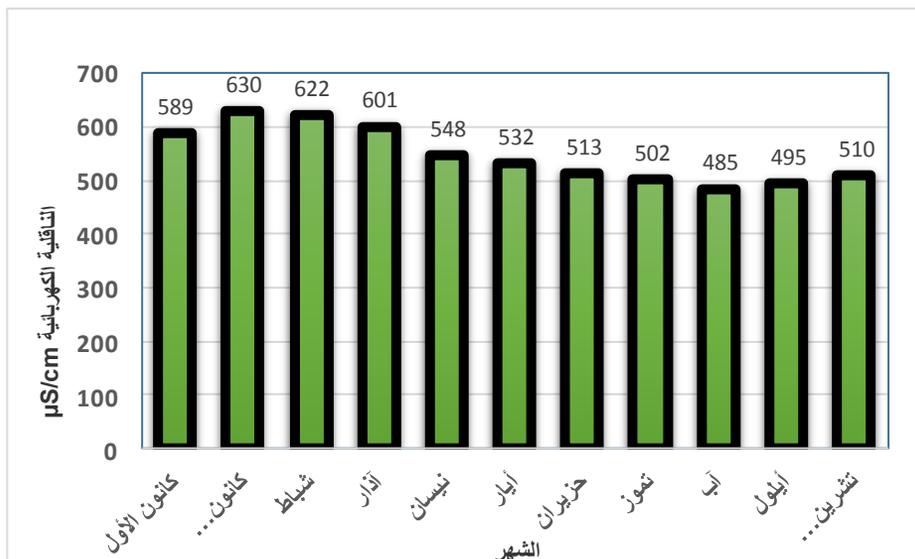
▪ الرقم الهيدروجيني (pH):

تراوحت قيم الـ pH المياه المدروسة ما بين 6.89 في شهر آب و 7.84 في شهر كانون الثاني كما مبين في الشكل (3) ، وهذا يعكس الطبيعة القاعدية الخفيفة للمياه خلال فترة الدراسة باستثناء بعض الأشهر صيفاً والذي يمكن أن يعزى إلى الهطولات المطرية وطبيعة التكتشفات الصخرية وسيادة أيونات الكربونات والبيكربونات التي تجتازها المياه عبر الحوامل المائية الجوفية المغذية للنبع، وإن الطبيعة الحمضية الخفيفة للمياه خلال فصل الجفاف بسبب وجود شبكات للصرف الصحي وحفر التفتيش العشوائية المنتشرة في المنطقة وكذلك هناك مطعم يصرف مخلفاته السائلة إلى البحيرة [22].



الشكل (3): التغيرات الشهرية لقيم الـ pH في نبع سوريث.

- الناقلية الكهربائية (E.C) : تقاس بوحدة مايكروسيمنس/سم ($\mu S / cm$) تُستخدم قيمة E.C غالباً كقياس غير مباشر للملوحة والمواد الصلبة الذائبة الكلية (TDS)، تراوحت قيم E.C ما بين $485 \mu S / cm$ في شهر آب و $630 \mu S / cm$ في شهر كانون الثاني كما يوضح الشكل (4).
- يعزى الاختلاف في الناقلية إلى الأمطار التي تعمل على تحفيز عمليات انحلال الصخور الكربوناتية والشوارد والأملاح في منطقة الدراسة [23].



الشكل (4): التغيرات الشهرية للتأقية في نبع سوريث.

2 - دراسة توزيع ومصادر بعض المركبات الهيدروكربونية العطرية PAHs في العينات المائية خلال فصول السنة:

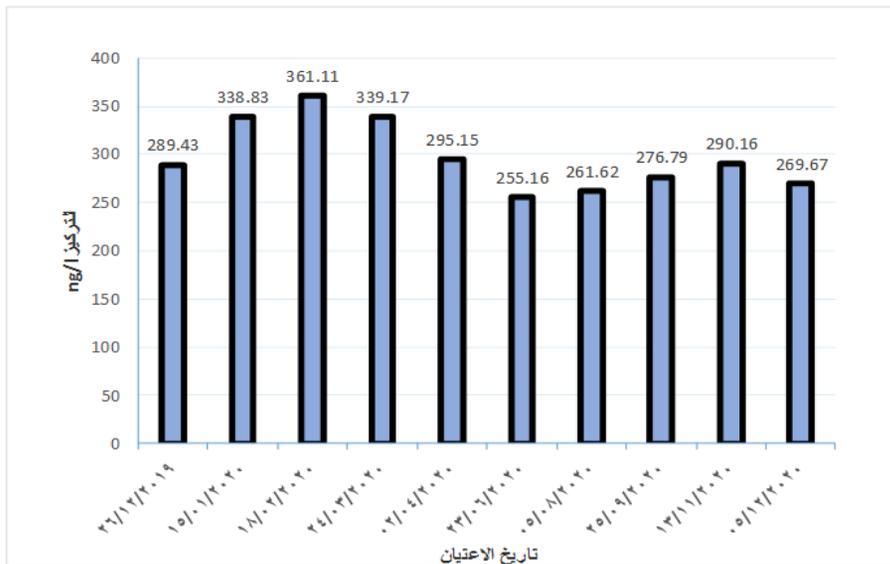
تم تحديد 13 مركب من المركبات العطرية الـ PAHs في مياه نبع سوريث خلال فصول السنة، وكانت أعلى قيمة للتركيز الإجمالية الوسطية لمركبات PAHs في فصل الشتاء، وقد بلغت 329,8 ng/l ، وكانت أدنى قيمة في فصل الصيف وقد بلغت 258,4 ng/l في حين بلغت هذه التراكيز 317,2 ng/l و 278,9 ng/l في فصلي الربيع والخريف على التوالي كما يوضح الجدول (2) والشكلين (5) و(6). وجدنا أن قيمة هذه التراكيز أكبر من القيمة المسموحة لتراكيز مركبات الـ (PAHs) المساوية (100 ng/l) حسب المواصفة القياسية السورية لمياه الشرب في عام 2017 [24].

توزع ومصادر المركبات الهيدروكربونية العطرية متعددة الحلقات في مياه نبع سوريث

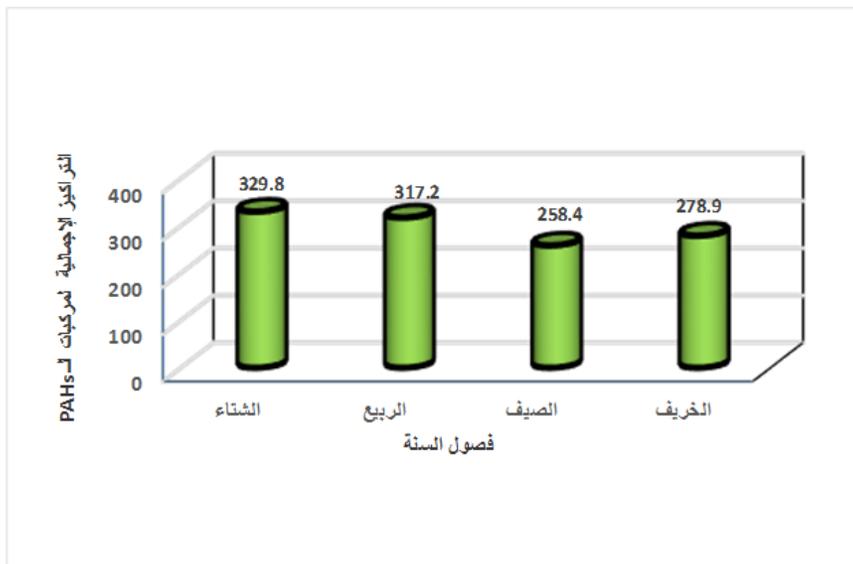
الجدول (2): تراكيز المركبات الهيدروكربونية العطرية PAHs (ng/l) خلال فترة الدراسة.

اسم المركب تاريخ الاعتيان	26/12/2019	15/01/2020	18/02/2020	24/03/2020	02/04/2020	23/06/2020	05/08/2020	25/09/2020	13/11/2020	05/12/2020
Naphthalene	6.33	10.6	11.2	13.2	9.3	2.3	3.5	4.3	7.5	7.11
Acenaphthylene	11.33	7.2	18.34	15.27	15.73	8.23	7.13	8.3	10.23	9.39
Acenaphthene	18.23	22.48	20.12	18.77	15.22	10.2	6.33	7.98	11.35	15.36
Fluorene	11.23	18.2	17.8	17.49	13.6	10.3	13.11	14.5	12.5	9.23
Phenanthrene	27.3	28.45	35.2	26.5	22.35	19.23	19.8	28.31	25.2	24.51
Anthracene	24.15	22.3	25.1	21.6	27.3	15.3	18.3	17.2	16.3	21.85
Fluoranthene	35.23	32.6	35.1	38.2	35.1	28.3	25.2	23.5	25.3	17.32
Pyrene	19.21	25.6	31.2	29.5	26.3	30.2	27.45	25.3	29.1	22.3
Benzo(a)anthracene	nd									
Chrysene	30.12	51.7	48.83	42.13	40.1	39.5	35.14	51.2	55.3	48.3
Benzo(b)fluoranthene	nd									
Benzo(k)fluoranthene	nd									
Benzo(a)Pyrene	14.8	19.3	21.3	17.3	14.2	17.8	13.5	16.8	10.3	12.5
Dibenzo(a,h)anthracene	41.3	38.5	30.1	35.3	25.6	22.4	38.6	32.4	28.33	31.6
Benzo(g,h,i)perylene	43.4	51.3	55.6	48.7	34.2	42.3	50.31	39.6	51.6	43.4
Indeno(1,2,3-cd)pyrene	6.8	10.6	11.22	15.21	16.15	9.1	3.25	7.4	7.15	6.8
ΣPAHs مجموع	289.43	338.83	361.11	339.17	295.15	255.16	261.62	276.79	290.16	269.67
Fluoranthene/Pyrene	1.84	1.27	1.23	1.36	1.49	0.96	0.91	0.93	0.86	0.77

nd: دون عتبة الكشف.

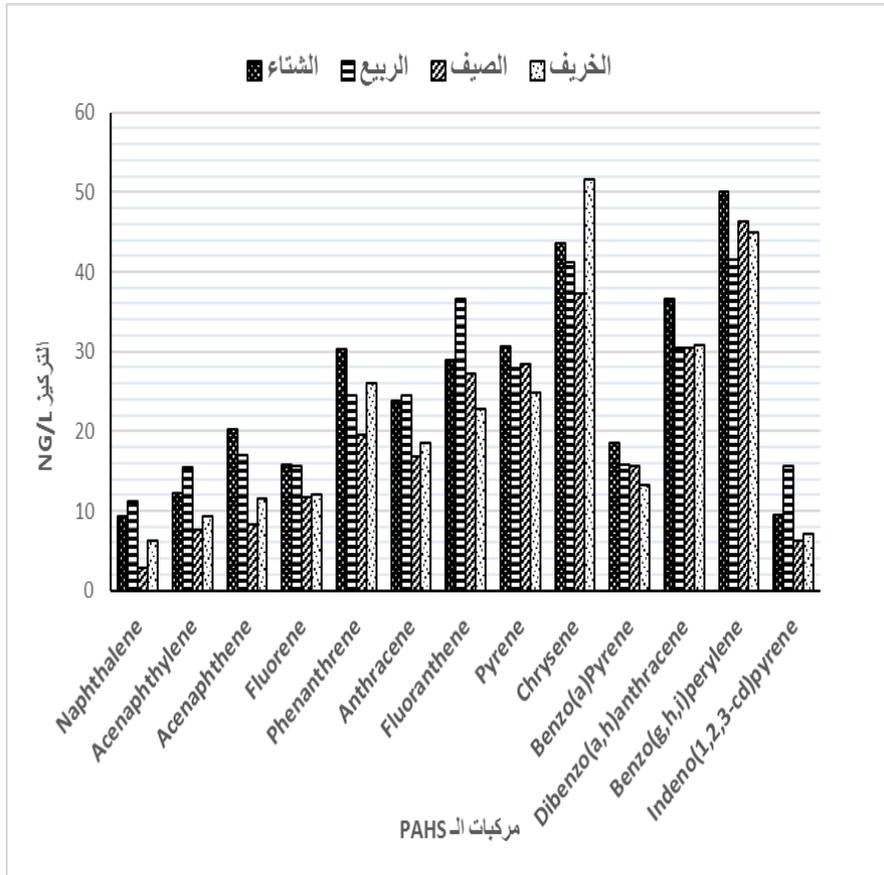


الشكل (5): التراكيز الإجمالية لمركبات PAHs خلال أشهر الدراسة.



الشكل (6): التراكيز الإجمالية الوسطية لمركبات الهيدروكربونية العطرية PAHs خلال فصول السنة.

لقد سجلت مركبات Benzo(g,h,i)perylene و Dibenzo(a,h)anthracene و Acenaphthylene و Phenanthrene و Pyrene و Benzo(a)Pyrene و Fluoranthene مركبات تراكيذاً مرتفعاً في فصل الشتاء، وفي فصل الربيع لقد سجلت مركبات Indeno(1,2,3-cd)pyrene و Naphthalene و Acenaphthylene و التراكيز بالمقارنة مع مثيلاتها في بقية الفصول، بينما في فصل الخريف فقد سجل مركب Chrysene أعلى التراكيز مقارنة مع بقية الفصول وفي فصل الصيف فقد كانت تراكيز معظم المركبات أخفض من مثيلاتها في بقية الفصول كما يبين الشكل (7).



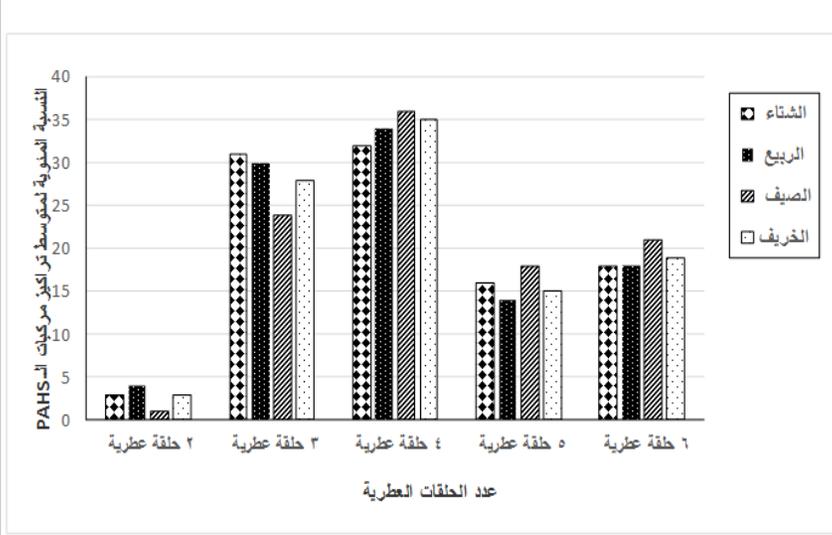
الشكل (7): التركيز الوسطي للمركبات الهيدروكربونية العطرية PAHs خلال فصول السنة.

تم دراسة تراكيز مركبات PAHs الكلية كمجموع كلي لتراكيز مكوناتها الأصلية (2-6) حلقات عطرية، مما يسهل عملية المقارنة وتقود إلى تفسير النتائج وفقاً للكمية الكلية لمركبات PAHs الموجودة في العينات [25].

لقد سجلت أعلى التراكيز في فصل الشتاء وأدناها في فصل الصيف، ويُعزى ذلك إلى الهطولات المطرية التي حدثت في هذا الفصل وانتقالها إلى النبع عبر الحوامل المائية الجوفية المغذية بما تحمله معها من ملوثات، حيث تجرف مياه الأمطار الملوثات من الأراضي الزراعية والغلاف الجوي والغابات ومكببات القمامة وشبكات الصرف الصحي والصناعي المنتشرة في الحوض المغذي للنبع، وتتغلغل هذه الملوثات في جوف الأرض لتصل إلى النبع عبر الحوامل المائية، كما تصل الزيوت ومخلفات المصانع وعوادم السيارات والقطارات المارة بجانب النبع، ويمكن للملوثات الموجودة في الهواء من مصفاة بانياس والمحطة الحرارية كالأبخرة والدخان والرماد المتطاير وهباب الفحم أن تصل إلى النبع [15,16].

يعزى انخفاض تركيز مركبات الـ PAHs في فصل الصيف إلى ضعف غزارة النبع من جهة وبالتالي تقليل كمية الملوثات الواصلة إليه مع الحوامل المائية، ومن جهة أخرى هناك ازدياد في معدلات التفكك الحيوي للمركبات نتيجة ارتفاع درجة الحرارة وازدياد التبخر [12].

عند دراسة تراكيز مركبات PAHs في المياه المدروسة وفقاً لعدد حلقاتها العطرية وجدنا أن مركبات PAHs ذات الوزن الجزيئي العالي (4 حلقات) كانت الأعلى تركيزاً في المياه المدروسة خلال فصول السنة وذلك بسبب التراكيز العالية لمركبات Fluoranthene و Pyrene و Chrysene، ثم تأتي بعدها مركبات PAHs ذات الوزن الجزيئي المنخفض (3 حلقات) كما يبين الشكل (8).



الشكل (8): النسب المئوية للمركبات الهيدروكربونية العطرية PAHs خلال فصول السنة.

تشير عادةً بنية مركبات PAHs الموجودة في العينات إلى المصدر الذي نتجت منه، وتم في هذا البحث تمييز مركبات الـ PAHs الناتجة عن المصدرين الحراري والبترولي، ولذلك استخدمت نسبة Fluoranthene إلى Pyrene أي (Fluoranthene/Pyrene) من أجل تحديد مصادر مركبات الـ PAHs في المياه المدروسة، فإذا كانت النسبة ($Fluoranthene/Pyrene > 1$) هذا يرجح المصدر الحراري لهذه المركبات، بينما إذا كانت النسبة ($Fluoranthene/Pyrene < 1$) فمن المحتمل أن تكون المصادر بترولية [26].

لوحظ من نسبة Fluoranthene إلى Pyrene المبينة في الجدول (1) أن مصادر مركبات PAHs كان مختلطاً بترولياً وحرارياً خلال فصول الدراسة، فقد كانت نسبة ($Fluoranthene/Pyrene < 1$) في فصلي الصيف والخريف وهذا يرجح المصدر البترولي لمركبات الـ PAHs نتيجة لتأثير مصارف الصرف الصحي والزراعي والصناعي والتسربات البتروولية والزيوت وعوادم السيارات والقطارات وحوادث المركبات والناقلات النفطية التي تحمل هذه الملوثات إلى المنطقة المدروسة، وكانت نسبة

1) Fluoranthene/Pyrene > 1) في فصلي الشتاء والربيع ومن المحتمل أن تكون مصادر مركبات الـ PAHs حرارية ناجمة عن احتراق الأعشاب والنباتات الخضراء وحرائق الأشجار الحراجية والزيتون والليمون في المناطق الزراعية والجبلية المحيطة بالنبع، والتي تتطاير عبر الرياح وترسب مع الأمطار وتتغلغل في باطن الأرض لتصل إلى الحامل المائي الجوفي المغذي لنبع سوريث.

بمقارنة هذه النتائج مع تراكيز المركبات الهيدروكربونية العطرية في مياه مناطق أخرى في العالم نجد بأن هناك تقارب في التراكيز المسجلة في هذه الدراسة مع التراكيز المسجلة في المياه السطحية لكل من نهر كور (Kor) في إيران ونهر ينما (Yinma) في الصين، بينما نلاحظ انخفاضاً كبيراً في التراكيز عن القيم المسجلة في آبار-Ile Oluji في ولاية أوندو وبحيرة لاغوس في نيجيريا ونهر كايوكا (Cauca) في كولومبيا، في حين كانت التراكيز أكبر من القيم المسجلة في مياه الشرب في مدن الصين كما مبين في الجدول(3).

الجدول (3): تراكيز مركبات الـ PAHs في المياه العذبة في مناطق من العالم.

المرجع	التركيز الوسطي لمركبات الـ PAHs	الموقع	المنطقة
[27]	31900000 ng/l	آبار Ile-Oluji القريبة من محطات تعبئة الوقود في ولاية أوندو	نيجيريا
[27]	120000 ng/l	آبار Ile-Oluji البعيدة عن محطات تعبئة الوقود في ولاية أوندو	نيجيريا
[28]	195000 – 1006000 ng/l	بحيرة Lagos	نيجيريا

[29]	45.4 – 375.1 ng/l	نهر Kor	إيران
[30]	175 – 325 ng/L	نهر Yinma	الصين
[31]	69.81–37.93 ng/L	مياه الشرب في المدن	الصين
[32]	4476.5 ng/l	نهر Cauca	كولومبيا

5 - الاستنتاجات والتوصيات:

• الاستنتاجات:

- 1 - تواجد المركبات الهيدروكربونية العطرية متعددة الحلقات PAHs في نبع سوريث بتركيز أعلى من القيمة المسموحة لها.
- 2 - كان التركيز الإجمالي لمركبات الـ (PAHs) مرتفعاً في فصل الشتاء بالمقارنة مع بقية الفصول نتيجة الأمطار التي تحمل معها الملوثات إلى النبع.
- 3 - التركيز الإجمالي لمركبات الـ PAHs كان منخفضاً في فصل الصيف نتيجة انخفاض غزارة النبع وازدياد عمليات التحلل الحيوي بسبب ارتفاع درجة الحرارة.
- 4 - سيطرة مركبات الـ PAHs ذات الأوزان الجزيئية المرتفعة (4 حلقات عطرية) في مياه النبع.

5 - كان المصدر المحتمل لمركبات PAHS مختلطاً حرارياً وبترولياً حسب نسبة Fluoranthene إلى Pyrene وذلك بسبب وجود النبع في منطقة زراعية بالدرجة الأولى وبالقرب من خطوط نقل السيارات والمركبات والقطارات.

• التوصيات:

- 1 - اقتراح وحدة معالجة فعالة تضمن الإزالة الكاملة لمركبات الـ PAHS من مصادر المياه وبخاصة المستخدمة لأغراض الشرب.
- 2 - الحد من وصول مركبات الـ PAHS إلى البيئة المائية من خلال تطبيق القوانين المتعلقة في مجال البيئة.
- 3- تطبيق مثل هذه الدراسات بشكل دوري على مياه البحيرات والينابيع المستخدمة لأغراض الشرب لتقديم تقرير عن درجة تلوثها.
- 4 - ضرورة معالجة مياه الصرف الصحي والصناعي بطريقة فعالة لتقليل من أثارها السلبية على البيئة المائية.
- 5 - منع مكبات المخلفات العشوائية ونقلها بشكل آمن إلى المطامر الصحية.
- 6 - وضع التشريعات والقوانين الصارمة للحد من حرائق الغابات والأشجار الحراجية والنباتات في المناطق الزراعية للحد من انتشار الملوثات الناجمة عن احتراقها.

6 - المراجع:

- [1] TONGO, I., EZEMONYE, L., AKPEH, K., 2017 - Levels, distribution and characterization of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (PAHs) in Ovia river, Southern Nigeria, **Journal of Environmental Chemical Engineering**, Vol. 5, 504-512.
- [2] CHEN, M., XU, P., ZENG, G., YANG, C., HUANG, D., ZHANG, J., 2015 - Bioremediation of soils contaminated with polycyclic aromatic hydrocarbons, petroleum, pesticides, chlorophenols and heavymetals by composting: Applications, microbes and future research needs. **Biotechnology Advances** Vol. 33, 745–755.
- [3] AGAMUTHU, P., NARAYANAN, K., 2013 – Persistent organic pollutants in solid waste management, **Waste Management & Research**, Vol.31., 967- 968.
- [4] TANG, H. P. O., 2013 - Recent development in analysis of persistent organic pollutants under the Stockholm Convention, **TrAC Trends in Analytical Chemistry**, Vol. 45, 48-66.
- [5] LI, G., SHIMIN Wu, S., LIN WANG, L., CASIMIR, C., AKOH, C., C., 2016 -Concentration, dietary exposure and health risk estimation of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in youtiao, a Chinese traditional fried food, **Food Control** , Vol. 59., 328- 336.
- [6] LIEHR, G. A., 2005, Distribution and Ecotoxicological Effects of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (PAHs)in Sediments from the western Baltic Sea. **Dissertation, Rostock**, Germany, 134.
- [7] ARIAS, A. H., VAZQUEZ-BOTELLO, A., TOMBESI, N., PONCE-VÉLEZ, G., FREIJE, H., MARCOVECCHIO, J., 2010 - Presence, distribution, and origins of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in sediments from Bahía Blanca estuary, Argentina. **Environmental Monitoring and Assessment**, Vol. 160(1–4), 301–314.
- [8] NET, S., DUMOULIN, D., EL-OSMANI, R., RABODONIRINA, S., OUDDANE, B., 2014 -Case study of PAHs, Me-PAHs, PCBs, phthalates and pesticides contamin ation

- in the Somme river water, France. **Int. J. Environ. Res.** Vol. 8., 1159–1170.
- [9] ASHAYERI, N. Y., KESHAVARZI, B., Moore, F., KERSTEN, M., YAZDI, M., LAHIJANZADEH, A. R., 2018 - Presence of polycyclic aromatic hydrocarbons in sediments and surface water from Shadegan wetland–Iran: a focus on source apportionment, human and ecological risk assessment and sediment-water exchange. **Ecotoxicology and Environmental Safety**, Vol. 148, 1054–1066.
- [10] HAN, B., LIN, F., DING, Y., ZHENG, L., 2018 - Distribution characteristics, sources, and ecological risk assessment of polycyclic aromatic hydrocarbons in sediments from Haizhou Bay, China. **Human and Ecological Risk Assessment. Int. J.** Vol. 24, 847–858.
- [11] AN, N., LIU, S., YIN, Y., CHENG, F., DONG, S., WU, X., 2016 - Spatial distribution and sources of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in the reservoir sediments after impoundment of Manwan dam in the middle of Lancang River, China. **Ecotoxicology**, Vol. 25, 1072–1081.
- [12] ZAGHDEN, H., KALLEL, M., ELLEUCH., B, OUDOT, J., SALIOT, A., 2007 - Sources and distribution of aliphatic and polyaromatic hydrocarbons in sediments of Sfax, Tunisia, Mediterranean Sea. **Marine Chemistry Tunisia**, Vol.105, 70 – 89.
- [13] NEFF, J. M. Bioaccumulation in marine organisms: effect of contaminants from oil well produced water. **Elsevier Science**, 2002, 460.
- [14] AZKI, F., ALABDALLA, A., 2013 - New Hydrogeological data of Al-Sin aquifer with the help of geoelectrical prospecting, **Tishreen University Journal for Research and Scientific Studies-** Basic Sciences Series Vol. (35) No. (3), 97-100. (in Arabic)
- [15] Report of the Directorate of Water Resources in Lattakia, 2016, **The relationship between the two springs of Al-Sen and Sureat**. (in Arabic)
- [16] CHEIKHO, T., HAJ ISSA, M., DAYOUB, H., 2019 - Study of Some Physical and Chemical Properties of Al-Sen River Waters

in Syrian Coastal Basin, **Syrian Journal of Agricultural Research** – SJAR 6(3): 333-350.

[17] Report of a hydrogeological sensory study to protect Al-Sen spring from pollution, **The General Authority for Remote Sensing**, Damascus 2008.

[18] Water Balance Project in the Coastal Basin, **Directorate of Water Resources**, Lattakia, 2005.

[19] GIACALONE, A., GIANGUZZA, A., MANNINO, M. R., ORECCHIO, S., PIAZZESE, D., 2004 - Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in Sediments distribution and Sources of marine coastal lagoons in Messina ,Italy: extraction and GC/MS analysis, distribution and Sources, **Polycyclic Aromatic Compound**, Vol. 24, 135-149.

[20] UNEP, "UNITED NATIONS ENVIRONMENT PROGRAMME". Determination of petroleum hydrocarbons in sediments. **Reference Methods for Marine Pollution Studies**, No. 20,1992,78.

[21] KBEBO, I., SAQR, I., AJEEB, SH., 2002- Chemical Quality Monitoring of the Waters of Al Kabeer Al Shamali River and Bello Arn Dam. **Damascus University Journal for agricultural sciences**, 18 (1), 83-115.

[22] HANSEN, P. J., 2002- Effect of high pH on the growth and survival of marine phytoplankton: implications for species succession, Denmark, **AQUATIC MICROBIAL ECOLOGY Aquat Microb Ecol** , Vol. 28: 279–288,

[23] SHRESTHA, A. K., BASNET, N., 2018 - The Correlation and Regression Analysis of Physicochemical Parameters of River Water for the Evaluation of Percentage Contribution to Electrical Conductivity, Hindawi, **Journal of Chemistry**, Volume Article ID 8369613, 9 pages.

[24] The Syrian Arab Standards and Metrology Organization for Drinking Water No 45, 2017.

[25] PENKO, L., 2010, Polycyclic aromatic hydrocarbons in the seawater and sediments of the gulf of Trieste. **Master's thesis, University of Nova Gorica Slovenia**, 71.

[26] TONGO, I., EZEMONYE, L., AKPEH, K., 2017 - Levels, distribution and characterization of Polycyclic Aromatic

Hydrocarbons (PAHs) in Ovia river, Southern Nigeria, **Journal of Environmental Chemical Engineering**, Vol. 5, 504-512.

[27] AKINYEYE, R. O., ADEBAWORE, A. A., AWOKUNMI, E. E., OLANIPEKUN, E. O., 2016 - Evaluation of polycyclic aromatic hydrocarbons in water from hand dug wells at Ile-Oluji, Nigeria. **IOSR Journal of Environmental Science, Toxicology and Food Technology (IOSR-JESTFT)** , Vol. 10., PP 112-119.

[28] SOGBANMU, T. O., OSIBONA, A. O., OTITOLOJU A. A., 2019 -Specific polycyclic aromatic hydrocarbons identified as ecological risk factors in the Lagos lagoon, Nigeria, **Environmental Pollution**, 255. 113295.

[29] KAFILZADEH, F., HOUSHANG, A., MALEKPOUR, SH. R., 2011, Determination of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (PAHs) in Water and Sediments of the Kor River, Iran, **Middle-East Journal of Scientific Research** 10 (1): 01-07, ISSN 1990-9233

[30] SUN, C., ZHANG, J., MA. Q., YANAN CHEN, Y., JU, H., 2017 - Polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in water and sediment from a river basin: sediment–water partitioning, source identification and environmental health risk assessment. **Environ Geochem Health**, Vol. 39, 63–74

[31] ZHANG, Y., ZHANG, L., HUANG, Z., LI, Y., LI, J., WU, N., HE, J., ZHANG, Z., LIU, Y., NIUB, Z., 2019- Pollution of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in drinking water of China: Composition, distribution and influencing factors, **Ecotoxicology and Environmental Safety** 177, 108–116.

[32] VILLA, R., S., DUQUE, W., O., PÁEZ, M., SCHUHMACHER, M., 2016 - Presence of PAHs in water and sediments of the Colombian Cauca River during heavy rain episodes, and implications for risk assessment, **Science of the Total Environment**, Vol. 540. 455–465.

