

دراسة تسريبات النفط الخام وحرق الغاز المصاحب في بيئة حقل الناصرية النفطي جنوب العراق

محسن عريبي الدخيلي

عيسى هديرس نعيث

قسم الكيمياء - كلية العلوم - جامعة ذي قار

E-mail: essa_albadry@yahoo.com

الخلاصة

تضمنت الدراسة الحالية قياس تركيز وتحديد أصل وتوزيع المركبات الهيدروكربونية الأروماتية متعددة الأنوية (PAHs) باستخدام جهاز كروماتوغرافيا السائل عالي الاداء HPLC بتقنيات فصل عالية الدقة، لعينات مأخوذة من تربة سطحية واخرى لأعماق مختلفة من عمود الطباق للبئر المائي ومياه جوفية ضمن حقل الناصرية النفطي للفترة من تشرين الأول 2015 الى أيلول 2016. إذ استندت هذه الدراسة الى أن مركبات PAHs يمكن ان تتسرب من التربة السطحية الى المياه الجوفية عبر الطبقات المختلفة بمتابعة تغير تراكيز تلك المركبات كوسيلة لتعقب مسار هجرة تلك المركبات افقيا وعموديا الى منطقة بئر الماء من خلال عينات التربة الافقية التي أخذت على مسافات (0,35,70,210,420,630) متر من مصدر التلوث، إذ تراوح معدل تركيز مركبات PAHs في التربة بين $0.003 \mu\text{g/Kg}$ في المحطة السادسة PS₆ الى $73.462 \mu\text{g/Kg}$ في المحطة الأولى PS₁. وعينات أخرى عمودية من الأعماق (0,10,20,30,40,50,60) متر على طول عمود البئر إذ تراوح معدل التركيز بين $0.303 \mu\text{g/Kg}$ عند العمق (50) متر الى $1.072 \mu\text{g/Kg}$ عند سطح التربة بمحاولة لإيجاد نوع من العلاقة بين تغير التركيز والمسافة.

إن مصدر مركبات PAHs في التربة والمياه الجوفية هو مشترك Petrogenic و Pyrogenic لأن نسبة مركبات PAHs ذات الأوزان الجزيئية الواطئة الى العالية أقل من العدد (1) ونسبة مركبات Phenanthrene الى Anthracene ووجود مركبات Pyrene و Anthracene بتراكيز عالية يشير الى مصادر Pyrogenic فيما كانت نسبة مركب Flouranthene الى Pyrene أكبر من العدد (1) ووجود مركبات Naphthalene مع Flourene و Phenanthrene والتي تشير الى مصادر Petrogenic.

الكلمات المفتاحية: المركبات الأروماتية متعددة الأنوية، حقل الناصرية النفطي، كروماتوغرافيا السائل عالي الاداء.

Study of Crude oil spills and gas burning of accompanied natural gas on the environment of Nasiriyah oil field southern Iraq

Abstract

The current study involves the use of The device utilizes to measure concentration, and identification of origin, and distribution of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in the soil, depths of laminar water well column, and groundwater by high performance liquid chromatography device which contains at high precision separation techniques, within the Nasiriyah oilfield, for the period of October 2015 until September 2016. This study is based on the compounds of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons which can penetrate from surface soil into groundwater across different layers. Moreover, it depends on following the change in concentrations of these compounds and its associated elements are used as a means to track the descent of these materials into the groundwater. The change in concentrations which were taken at different distances (0,35,70,210,420,630) meters from the "source of contamination, the concentrations of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons(PAHs) in the soil ranged between $0.003 \mu\text{g/Kg}$ at station six PS₆ and $73.462 \mu\text{g/Kg}$ at station one PS₁. In addition, there are another samples were taken at different depths, such as (10, 20, 30, 40, 50, 60) meters along the well column ranged between $0.303 \mu\text{g/Kg}$ When depth 50 meters and $1.072 \mu\text{g/Kg}$

$\mu\text{g}/\text{Kg}$ When the soil surface, and this was a way to find a type of comparison between the change of concentration and distance.

The compounds' source of PAHs into the soil and groundwater is common between Pyrogenic and Petrogenic. This fact is because of two reasons, first one is that the ratio of compounds PAHs which consists of low molecular weights to the high one is less than number 1. Also, the ratio of compounds Phenanthrene to Anthracene and the presence of high concentrations from compounds Pyrene and Anthracene, all of these evidences refer to sources of Pyrogenic. On the other hand, the ratio between Flourenthene to Pyrene compounds are larger than number 1. In addition, presence of naphthalene compounds with Flourenthene and Phenanthrene are evidences on sources of Petrogenic.

Key words: Polycyclic aromatic hydrocarbons, Nasiriyah field oil, High Performance Liquid Chromatography.

1- المقدمة

بيئية ضارة (Keshavarzifard et. al., 2015) مركباتها ملوثة بيئية سامة جدا ودائمية (Tsai and Kao, 2009; Edokpayi et. al., 2016) والتي تشكل مصدر قلق كبيرا نظرا لسميتها، الخاصة المحدثة للطفرة، الإصابة بالسرطان والثابتية البيئية (Gong et. al., 2014) (Nam et. al., 2008); بالإضافة الى ذلك، ربما تنتقل بشكل مباشر أو غير مباشر من التربة الى السلسلة الغذائية، مما يؤدي الى تعرض البشر والكائنات الحية الأخرى للهيدروكربونات الأروماتية متعددة الأنوية (White & Claxton, 2004). والتي تتكون عموماً نتيجة للاحتراق غير الكامل لمادة عضوية والانسكابات النفطية (Vives et. al., 2004). وقد ذكر الباحثان (Anyakora and Coker, 2006) ومجموعة البحث (Ikechukwu et. al., 2012) انه من بين المئات العديدة من الهيدروكربونات الأروماتية المتعددة الأنوية التي تم تحديدها يوجد ستة عشر مركباً لها الأولوية لأنها يفترض ان تكون الاكثر خطراً مقارنة مع غيرها، وتوجد معلومات اكثر عنها وهناك امكانية اكبر ان يكون الناس معرضين لها. وقد كشفت الدراسات البيئية المختلفة أن التعرض الغذائي للهيدروكربونات الأروماتية المتعددة الأنوية يساهم مع زيادة خطر حدوث بعض السرطانات البشري (Llobet et. al., 2006). وذكر الباحث (LI et. al., 2010) نتيجة لسميتها وقدرتها العالية على احداث السرطان، فإن هذه الهيدروكربونات الأروماتية المتعددة الأنوية تُراقب باستمرار من قبل المؤسسات البحثية بوصفها ملوثات عضوية دائمية.

وهدف الدراسة قياس ومراقبة مستويات وتوزيع الهيدروكربونات الأروماتية متعددة الأنوية في التربة والمياه الجوفية لحقل الناصرية النفطي جنوب العراق، وذلك لتقييم الآثار الصحية المحتملة. كما يتضح من البيانات على الهيدروكربونات الأروماتية متعددة الأنوية في التربة

أهمية النفط والغاز الطبيعي في العالم الحديث معروفه. ومع ذلك، فقد أصبح العديد من مواقع انتاج النفط ملوثة نتيجة للأنشطة المميزة لهذا العمل، على سبيل المثال، التقيب عن النفط وإنتاجه وتكريره، وانسكاب سوائل الحفر والنفط الخام، أدت هذه الأنشطة الى اطلاق مختلف الملوثات العضوية وغير العضوية في الماء والتربة والهواء، بما في ذلك الهيدروكربونات الأروماتية متعددة الأنوية (Du et. al., 2010). وان تراكم PAHs في التربة يؤدي الى تلوث المياه الجوفية عن طريق التسرب من التربة (Von Lau et. al., 2014). تعرف الهيدروكربونات الأروماتية متعددة الأنوية بشكل عام بانها مجموعة واسعة من المركبات الكيميائية العضوية المصنفة ضمن الهيدروكربونات المرافقة للبترول الملوثة للبيئة (Haleyur et.al., 2016; Zohair, 2006; Carberizo et.al., 2014)

وتتكون المركبات الأروماتية المتعددة الأنوية من مجموعة من المركبات التي تحتوي على ذرتي الكربون والهيدروجين وتتألف من حلقتين أروماتية أو أكثر مندمجة في ترتيب خطي أو زاوي أو بشكل عناقيد. وتقسم الهيدروكربونات من حيث وزنها الجزيئي الى هيدروكربونات واطنة الوزن الجزيئي (LMW) وتحتوي على (2-3) حلقات وتكون عادة متطايرة وذائبة في الماء ذات ضغط بخاري عالي. وهيدروكربونات عالية الوزن الجزيئي (HMW) التي تحتوي على أربع أو أكثر من الحلقات، وتكون ملتصقة بشدة بالتربة والترسبات (Wei et. al., 2015). وتكون أكثر مقاومة للتحلل الحيوي بواسطة الأحياء المجهرية وبسبب الحالة الصلبة والوزن الجزيئي العالي وعدم ذوبانها في الماء وانخفاض ضغطها البخاري، فأنها تعدّ سامة جداً لكل الخلايا (Sikkema et. al., 1995). وتكون منتشرة في البيئة وهي جزء من العديد من الملوثات العضوية التي تعتبر ثابتة في البيئة، لديها القدرة على الانتقال لمسافات طويلة ويمكن أن تسبب آثار

Sample	Type	Distance (m)
PS ₁	Soil	0
PS ₂	Soil	35
PS ₃	Soil	70
PS ₄	Soil	210
PS ₅	Soil	420
PS ₆	Soil	630
PS ₇	Ground water	70
M ₀	Sub Soil	0
M ₁	Sub Soil	10
M ₂	Sub Soil	20
M ₃	Sub Soil	30
M ₄	Sub Soil	40
M ₅	Sub Soil	50
M ₆	Sub Soil	60

يظهر الموقع الجغرافي لمواقع جمع العينات في الشكل (1) والمثبتة احداثياته بجهاز GPS نظام تحديد المواقع

2.2- المواد الكيميائية والمركبات القياسية

المواد الكيميائية المستخدمة الميثانول (99.5%) ، البنزين (99.7%)، هكسان (99.5%) ورباعي كلوريد الكربون (97%)
مجهزة من شركة Fluka. كبريتات الصوديوم اللامائية والالومينا وجل السليكا مجهزه من شركة Merck. ومزيج من مركبات PAHs القياسية التي تحتوي على

Naphthalene, Acenaphthylene, Pyrene,
Acenaphthene, Flourene, Anthracene
Phenanthrene, Chrysene, Flouranthene
Benzo(a)Anthracene, Benzo(g,h,i) Perylene,
Benzo(k)Flouranthene Benzo(b)Flouranthene ,
Benzo(a)Pyrene ,Dibenzo(a,h)Anthracene,
Indeno(1,2,3-c,d)Pyrene (2000µg/ml Ultra Scientific ,US).

3.2- استخلاص مركبات PAHs

تم استخلاص مركبات PAHs من المياه الجوفية وفقا للطريقة المذكورة في برنامج الأمم المتحدة (UNEP, 1989) باستخدام CCl₄.
اما عينات التربة تم استخدام جهاز السوكسليت (Grimalt, J. O. and Olivé, J.,1993). وجميع النماذج شخست بجهاز كروماتوغرافيا السائل عالي الأداء لقياس تراكيز الهيدروكربونات الأروماتية متعددة الحلقات PAHs.

4.2- تحليل مركبات PAHs

جميع العينات حللت باستخدام جهاز كروماتوغرافيا السائل عالي الأداء HPLC من نوع Shimadzu موديل CBM-20A ذا منشأ

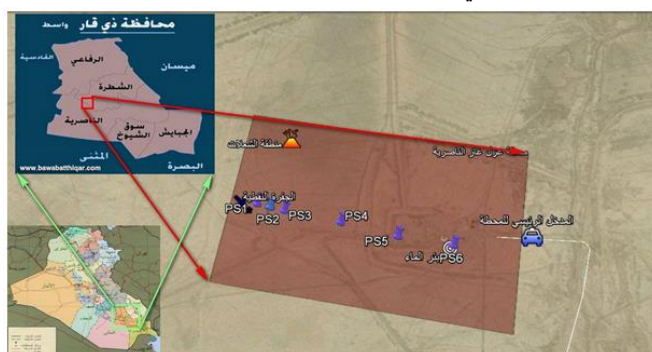
العراقية، هذه هي الدراسة الأولى التي تهدف الى تقييم وتقدير تراكيز الهيدروكربونات الأروماتية متعددة الأنوية في محافظة ذي قار .

2- مواد العمل وطرائقه

1.2- جمع العينات

تم اختيار ثلاثة مجالات لجمع العينات لقياس تراكيز PAHs في حقل الناصرية النفطية. التربة السطحية حول البقعة النفطية PS بمسافات (0,35,70,210,420,630) متر على التوالي وصولا الى منطقة بئر الماء، المياه الجوفية PS₇ عند العمق (70) متر لمدة سنة واحدة وبمعدل شهري بدءاً من تشرين الاول 2015 ولغاية أيلول 2016 ، اما عينات التربة عند الأعماق (10,20,30,40,50,60) متر على طول العمود الطباقى للبئر المائي M لشهر كانون الثاني فقط.

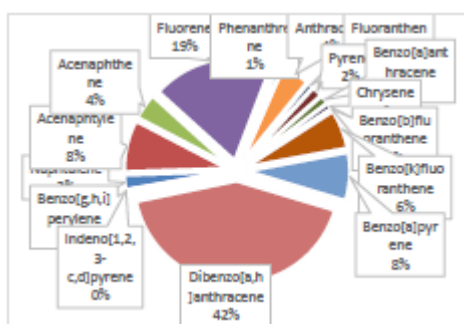
اذ جمعت عينات التربة من المواقع السبعة بعمق (0-5) سم ودونت تفاصيل مواقع جمع العينات في جدول (1) إذ حفظت العينات في رقائق من الألمنيوم ووضع في صندوق مبرد، ثم نقلت النماذج الى المختبر لإجراء التحاليل المختبرية، اما عينات المياه الجوفية جمعت بواسطة قناني زجاجية ذات لون بني غامق سعة 5 لتر وأضيف لها 25 مل من رباعي كلوريد الكربون CCl₄.



شكل (1) مواقع جمع العينات

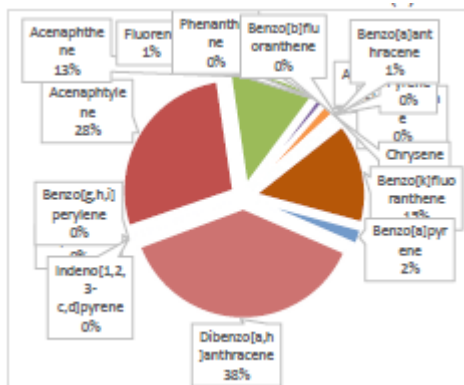
جدول (1) مواقع جمع العينات

بينما عينات التربة للعمود الطباقى للبئر المائي أظهرت النسب المئوية لمركبات PAHs الستة عشر ان المركبات المحتوية على خمس حلقات مندمجة كانت (56%) واقل نسبة مسجلة لمركبات PAHs الحاوية ستة حلقات مندمجة (1%) من مجموع مركبات PAHs في التربة على طول العمود الطباقى للبئر المائي. تركيب متعددة الأنوية يتبع التدرج (5ring>3ring>4ring>2ring>6ring) كما موضح في الشكل (3).



شكل (3) النسب المئوية لتواجد PAHs في التربة للعمود الطباقى لبئر الماء

اما عينات المياه الجوفية أظهرت النسب المئوية لمركبات PAHs الستة عشر ان المركبات المحتوية على خمس حلقات مندمجة كانت (55%) واقل نسبة مسجلة لمركبات PAHs الحاوية حلقتين مندمجتين (1%) من المجموع الكلي لمركبات PAHs في المياه الجوفية. تركيب متعددة الأنوية يتبع التدرج (5ring>3ring>4ring>6ring>2ring) كما موضح في الشكل (4).

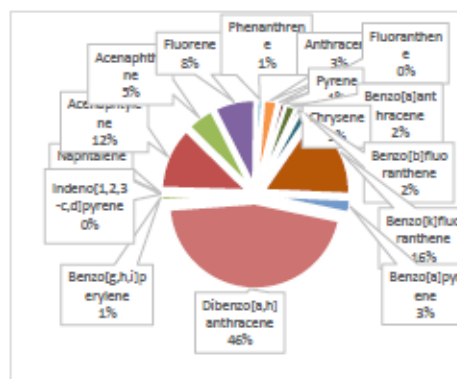


شكل (4) النسب المئوية لتواجد PAHs في المياه الجوفية

ياباني مزود بعمود فصل نوع C18 Supelcosil بأبعاد 0.46 (25×cm) استخدم طور متحرك من الاسيتونايترائل - ماء بنسبة (90:10) بمعدل تدفق 0.5 ml/min وكانت درجة الحرارة 30°C مزود بكاشف UV-VIS Detector عند الطول الموجي 254 nm وحجم النموذج المحقون 20 µl.

3- النتائج والمناقشة

1.3- خصائص توزيع متعددة الأنوية



شكل (2) النسب المئوية لتواجد PAHs في التربة السطحية

أظهرت النتائج ان اعلى التراكيز لمركبات PAHs في التربة السطحية كانت للمركبات:

Dibenzo[a,h]Anthracene, Acenaphthylene
Benzo[k]Flouranthene, Fluorene, Anthracene

بينما اقل التراكيز المسجلة كانت للمركبات:

Pyrene Benzo[b]Flouranthene, Flouranthene,
Chrysene, Phenanthrene, Naphthalene,

النسب المئوية لمركبات PAHs الستة عشر في التربة السطحية أظهرت ان المركبات المحتوية على خمس حلقات مندمجة كانت (57%) واقل نسبة مسجلة لمركبات PAHs الحاوية حلقتين مندمجتين (1%) من مجموع مركبات PAHs في التربة. تركيب متعددة الأنوية يتبع التدرج (5ring>3ring>6ring>4ring>2ring) كما موضح في الشكل (2).

PAHs (Kucklick and Bidleman, 1994). إذ كانت مركبات المتكونة من 5,3 حلقات هي الأكثر وفرة من بين بقية المركبات في كلا من عينات التربة والمياه الجوفية ونتائج هذه الدراسة تتفق مع ما وجدته تشن واخرون (Chen et. al., 2006).

2.3- سلوك وهجرة مركبات PAHs

تشير النتائج الى أن جميع المركبات الهيدروكربونية متعددة الأنوية الستة عشر في عينات من التربة يمكن أن يتم الكشف عنها، ويبين الشكل (5) أن محتويات متعددة الأنوية في عينات التربة يقلل بشكل كبير مع زيادة المسافة من مصدر التلوث. إذ كانت قيم تراكيز PAHs في محطة PS₁ يساوي 10.659 µg/Kg بينما يساوي PAHs µg/Kg في PS₂ الى ان يصل PS₆ بتراكيز 7.74 µg/Kg (1.027) ، أي انه كلما زادت المسافة عن مصدر التلوث قل معدل التركيز لمركبات PAHs. بالترتيب التالي (PS₁>PS₂>PS₃>PS₄>PS₅>PS₆). ويعتقد ان سبب الانخفاض التدريجي لتركيز مركبات PAHs الناتج عن التسربات النفطية والاحتراق غير الكامل للغاز المصاحب في الشعلات معتمد على المسافة حيث تأثير هذه المصادر يتناقص تدريجيا مع زيادة المسافة (الابتعاد) عن مصدر التلوث وهذا ما أكده الباحث (Kuang et. al., 2011) في دراسته تراكم وتقييم مخاطر مركبات PAHs في التربة حول المخلفات النفطية في حقل تشونغيان، الصين. فمحطات الدراسة الاقرب اكثر تلوث من الابعد (Ezgi et. al., 2013).

من ناحية أخرى عوامل المناخ واهمها سرعة واتجاه الرياح لها دور أساسي في تشتيت الملوثات وهذه النتيجة تتفق مع ما وجدته الباحث (AL-Battat, 2014) في دراسته لتقدير ملوثات الهواء المنبعثة عن صناعة الطابوق جنوب محافظة ميسان ان القرى الواقعة على بعد 1كم أكثر تأثير من الواقعة على بعد 2 كم على نفس الاتجاه.

اعلى معدل تركيز سجل لمركب Dibenzo[a,h]Anthracene µg/Kg (73.462) عند محطة PS₁ بينما اقلها معدل كان لمركب µg/Kg Naphthalene (0.003) في عينات التربة السطحية بينما اعلى معدل تركيز لعينات التربة في العمود الطباقى لبئر الماء (7.45) µg/Kg سجل لمركب Dibenzo[a,h]Anthracene واقلها معدل تركيز سجل لمركب Indeno[1,2,3-c,d]pyrene غير محسوس اما عينات المياه الجوفية فسجل اعلى معدل تركيز (67.1) ng/l لمركب Flouranthene المشار اليه في جدول (2) وهذه النتائج تشير الى ان تركيز مركبات PAHs معتمد ليس فقط على ترسيب هذه المركبات من الجو الناتج عن الحرق غير التام للمواد العضوية في الشعلات النفطية لكن بالدرجة الأساس على هجرة هذه المركبات بصورة افقية وعمودية الى مسافة بعيدة عن مصدر التلوث (البقعة النفطية). في حين المركبات الحاوية على (4,5,6) حلقات هي أقل عرضة للتدهور وهي أيضا أكثر عرضة لتكون مسببة للسرطان. وهذا يوحي بأنها ستكون على الأرجح سبب المخاطر الإيكولوجية في هذه المنطقة. وهذا ما أكده اويو واخرون (Oyo-Ita et. al., 2013).

أن مركب Dibenzo(a,h)Anthracene تم تسجيله كأكثر مركبات PAHs تواجداً وتركيزاً ويعود السبب الى طبيعة هذه المركبات المحبة للدهون وانخفاض أدابتها في الماء (González-Macías et. al., 2007) كذلك مركبات Anthracene التي هي مركبات مسرطنة , يشير وجودها الى استعمال المشتقات النفطية (حرق الوقود الاحفوري) والتساقط او الترسيب من الجو (Al-Saad, 1995).

أظهرت الدراسة الحالية وجود مركبات PAHs عالية الوزن الجزيئي Flouranthene, Pyrene, Chrysene, Dibenzo(a,h)Anthracene, Benzo(g,h,i)Perylene, Benzo(a)Pyrene, Benzo(k)Flouranthene, Indeno(1,2,3,cd)Pyrene, ويرجع السبب كونها مركبات ذات ثباتية بيئية عالية ومقاومة لعملية التكسير الميكروبي في البيئة (Anyakora & Coker 2007) وتعتبر عملية التساقط من الجو على شكل مواد دقائق ناتجة عن عمليات حرق الوقود مصدر رئيسي لمركبات PAHs في التربة والماء (Tritscher, 2004) إضافة الى الأمطار وما تحمله معها من أبخرة وملوثات

شكل (6) هجرة الملوثات في التربة السطحية

ان حركية الملوثات الموضحة في الشكل (6) تتوافق مع المعادلة من الدرجة الثانية

3.3- تحليل مصادر PAHs المحتملة

تستخدم علاقات رياضية مختلفة بين الهيدروكربونات المختلفة من أجل التمييز بين منشأ الهيدروكربونات فيما إذا كانت من أصل Petrogenic ناتجة من الحرق غير الكامل للوقود او من المركبات النفطية ومشتقاتها، المركبات ذات الاوزان الجزيئية العالية المتكونة من أربع حلقات فما فوق عادة تكون من أصل Pyrogenic والمتكونة من حلقتين الى ثلاث تكون من أصل Petrogenic (Kuang and Xu 2009). في تحليل مصادر Pyrene/Flouranthene متعددة الأنوية، إذا كانت قيمة نسبة Flu/Pyr أكبر من (1) فإن مصدر مركبات PAHs هو

Pyrogenic ولكن من مصادر Petrogenic عندما تكون النسبة أقل من (1). اما اذا كانت قيمة نسبة الاوزان الجزيئية الواطنة الى الاوزان الجزيئية العالية HMW/LMW اكبر من العدد 1 فإن مصدر PAHs هو Petrogenic, و اذا كانت القيمة اقل من العدد (1) فإن مصدرها pyrogenic (Anon, 2001). اذا كانت قيمة النسبة

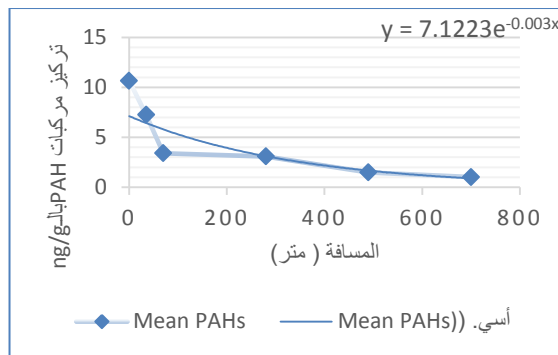
Anthracene \ Phenanthrene (Phen/Anth) أكبر من العدد (10) فان مصدر PAHs هو Petrogenic، واذا كانت قيمة النسبة

اقل من العدد (10) فإن مصدر PAHs هو Pyrogenic (Doong and Lin 2004). اذا كانت قيمة نسبة Flu/Pyr أكبر من العدد (1) فان مصدر مركبات PAHs هو Pyrogenic واذا كانت قيمة النسبة اصغر من العدد (1) فان

مصدر مركبات PAHs هو Petrogenic (Zakaria et. al., 2002). تم إدراج النسب لعينات التربة السطحية والمياه الجوفية المأخوذة من حقل الناصرية النفطي في الجدول (3) PAHs (Zhu et. al., 2004) (Dickhut E. (Baumard et. al., 1998) et. al., 2000) (Gilbert et. al., 2006) (Yunker et. al., 2002)

جدول (3) نسب تشخيص مركبات PAH

Source	Flu/ Pyr	Source	Phen / Anth	Source	LM W/ HM W	المصادر
Pyrog enic	1.33	pyrog enic	0.01	pyrog enic	0.71	PS ₁
Petrog enic	0.36	pyrog enic	0.28	pyrog enic	0.39	PS ₂



شكل (5) التباين الموقعي في تراكيز المركبات الأروماتية متعددة الأنوية في التربة خلال أشهر الدراسة

ويبين الشكل (5) الانخفاض التدريجي في تركيز الملوثات خاضع للعلاقة الرياضية الاضمحلال الاسي لتفاعلات الدرجة الثانية (AI-Dokheily, 2013)

$$\frac{d[PAH]}{dx} = -k[PAH]^2 \quad (1)$$

وقانون سرعة التفاعل هو

$$[PAH] = [PAH]_0 / (1 + kx[PAH]_0) \quad (2)$$

$$1/[PAH] - 1/[PAH]_0 = kx \quad (3)$$

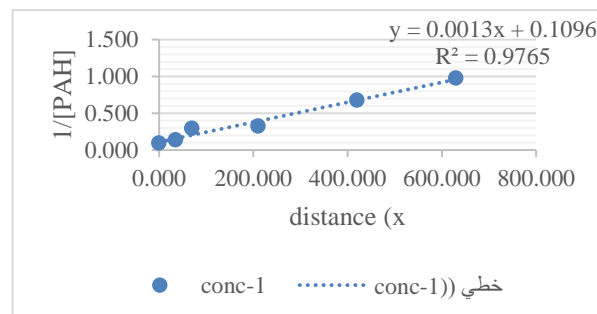
وبتكامل المعادلة بعد ترتيبها الى

$$-d[PAH] / [PAH]^2 = k dx \quad (4)$$

تركيز [PAH] عندما x=0 هو [PAH]₀ و [PAH] هو التركيز عند أي مسافة مقطوعة وبذلك يكون تكامل المعادلة

$$-\int_{[PAH]_0}^{[PAH]} d[PAH] / [PAH]^2 = k \int_0^x dx \quad (5)$$

ولان تكامل $\frac{1}{x^2}$ هو $-\frac{1}{x}$ لذلك نحصل على معادلة (3). وللتأكد من خضوع التغير في تركيز الملوثات الى قانون الدرجة الثانية نرسم ما بين $\frac{1}{[PAH]}$ ضد x سيعطي خطاً مستقيماً ميله k



- source apportionment of polycyclic aromatic hydrocarbons in the sediments of brisbane river *Queensland University of Technology*, p.163.
- Anon, 2001. Polycyclic Aromatic hydrocarbon concentration and Patterns in sediments and surface water of mansfed region, Saxony. Anhalt, Germany Pub.
- Anyakora, C. & Coker, H., 2007. Assessment of polynuclear aromatic hydrocarbon content in four species of fish in the Niger Delta by gas chromatography / mass spectrometry. *Journal of Biotechnology*, 6(March), pp.737–743.
- Anyakora, C. & Coker, H., 2006. Determination of polynuclear aromatic hydrocarbons (PAHs) in selected water bodies in the Niger Delta. *African Journal of Biotechnology Vol.*, 5(21), pp.2024–2031.
- Baumard, P., Budzinski, H. & Garrigues, P., 1998. Polycyclic aromatic hydrocarbons in sediments and mussels of the western Mediterranean sea. *Environmental Toxicology and Chemistry*, 17(5), pp.765–776.
- Cabrerizo, A. et. al., 2014. Sources and fate of polycyclic aromatic hydrocarbons in the Antarctic and Southern Ocean atmosphere. *Global Biogeochemical Cycles*, 28(12), pp.1424–1436.
- Chen, S.J. et. al., 2006. Distribution and mass inventories of polycyclic aromatic hydrocarbons and organochlorine pesticides in sediments of the pearl river estuary and the northern South China Sea. *Environmental Science and Technology*, 40(3), pp.709–714.
- Dickhut E., R.C. et. al., 2000. Automotive sources of PAH's associated with particulate matter in the Chesapeake Bay region. *Environmental Science and Technology*, 34, pp.4635–4640.
- Doong, R.A. & Lin, Y.T., 2004. Characterization and distribution of polycyclic aromatic hydrocarbon contaminations in surface sediment and water from Gao-ping River, Taiwan. *Water Research*, 38(7), pp.1733–1744.
- Du, X. et. al., 2010. Polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in soils sampled from an oilfield: Analytical method by GC-MS, distribution, profile, sources and impacts. *2010 4th International Conference on Bioinformatics and Biomedical Engineering, iCBBE 2010*, pp.1–4.

باختصار، أظهرت نسب التشخيص في التربة التي تحتوي على نسبة كبيرة من PAHs مرتبطة بالاحتراق، قد تنشأ من مجموعة متنوعة من المصادر لا سيما الوقود الأحفوري. ومع ذلك، لا يمكن لمؤشرات نسب التشخيص ان تعطي نتائج نهائية لمصادر PAHs ونتيجة لذلك، يمكن أن توفر سوى معلومات نوعية حول مساهمة مصادر PAHs (Alvis and Street, 2013). أظهرت النتائج أن عمليات حرق الغاز وتسرب النفط الخام في حقل الناصرية النفطي قد أضافت مركبات PAHs الى التربة وبدورها تسربت الى المياه الجوفية. ومن الواضح أن عينات من التربة الملوثة تحتوي على مستويات من الهيدروكربونات الأروماتية متعددة الأنوية ويرجع ذلك الى مستويات عالية في مجال النفط الخام، وأن هذه المكونات يمكن أن تنتقل الى المياه الجوفية المجاورة نتيجة لعمليات الانتاج والتسربات النفطية.

-4 References

- AL-Battat, H.A.R., 2014. Estimation of air pollutants emitted from the brick Kilns Southern province of Maysan. *College of Science -University of Basrah*, p.73.
- Al-Dokheily, M.E., 2013. Concepts and applications of physical chemistry. *College of Science - University of Thi-Qar*, p.788.
- Al-Saad, H.T., 1995. Distribution and source of hydrocarbons in Shatt AlArab Estuary and North-West Arabian Gulf. *Ph.D thesis , College of Science , University of Basrah , Iraq*, p.186.
- Alvis, M. & Street, C., 2013. Characterisation and

- Malaysia. *Environmental Science and Pollution Research*, 22(12), pp.9424–9437.
- Kuang, S., Wu, Z. & Zhao, L., 2011. Accumulation and risk assessment of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in soils around oil sludge in Zhongyuan oil field, China. *Environmental Earth Sciences*, 64(5), pp.1353–1362.
- Kuang, S. & Xu, Z., 2009. Pollution characteristics of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in oily sludge from the Zhongyuan Oilfield and its peripheral soils. *Chinese Journal of Geochemistry*, 28(2), pp.176–183.
- Kucklick, J.R. & Bidleman, T.F., 1994. Organic contaminants in Winyah bay, South Carolina I: Pesticides and polycyclic aromatic hydrocarbons in subsurface and microlayer waters. *Marine Environmental Research*, 37(1), pp.63–78.
- LI, A., UCHIMURA, T. & Hiroko TSUKATANI, and T.I., 2010. Trace Analysis of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons Using Gas Chromatography – Mass Spectrometry Based on Nanosecond Multiphoton Ionization. *Analytical Chemistry*, 26(August), pp.841–846.
- Llobet, J.M. et. al., 2006. Exposure to polycyclic aromatic hydrocarbons through consumption of edible marine species in Catalonia, Spain. *Journal of food protection*, 69(10), pp.2493–2499.
- Nam, J.J. et. al., 2008. PAHs in background soils from Western Europe: Influence of atmospheric deposition and soil organic matter. *Chemosphere*, 70(9), pp.1596–1602.
- Oyo-Ita, O.E. et. al., 2013. Anthropogenic PAHs in mangrove sediments of the Calabar River, SE Niger Delta, Nigeria. *Applied Geochemistry*, 28(4), pp.212–219.
- Sikkema, J., de Bont, J.A. & Poolman, B., 1995. Mechanisms of membrane toxicity of hydrocarbons. *Microbiological reviews*, 59(2) pp.201–22.
- Tritscher, A.M., 2004. Human health risk assessment of processing-related compounds in food. *Toxicology Letters*, 149(1–3), pp.177–186.
- Tsai, T.T. & Kao, C.M., 2009. Treatment of petroleum hydrocarbon contaminated soils using hydrogen peroxide oxidation catalyzed by waste basic oxygen furnace slag. *Journal of Hazardous Materials*, 170(1), pp.466–472.
- Edokpayi, J. et. al., 2016. Determination and Distribution of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in Rivers, Sediments and Wastewater Effluents in Vhembe District, South Africa. *International Journal of Environmental Research and Public Health*, 13(4), p.387.
- Ezgi Ozgunerge Falay, Gizem Tuna, Hasan Altioek, Melik Kara, Yetkin Dumanoglu, A. & Bayram, Doganay Tolunay, Tolga Elbir, and M.O., 2013. Spatial Variation of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (PAHs) in Air , Soil and Tree Components in Iskenderun Industrial. *International Journal of Chemical, Environmental & Biological Sciences (IJCEBS)*, 1(2), pp.263–267.
- Gilbert, E. et. al., 2006. Characterization and source assessment of heavy metals and polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in sediments of the Fosu Lagoon, Ghana. *Journal of environmental science and health. Part A, Toxic/hazardous substances & environmental engineering*, 41(12), pp.2747–75.
- Grimalt, J. O. & Olivé, J. Source input elucidation in aquatic systems by factor and principal component analysis of molecular marker data. *Anal. Chim. Acta* 278, 159–176 (1993).
- Gong, Y. et. al., 2014. Effects of oil dispersant and oil on sorption and desorption of phenanthrene with Gulf Coast marine sediments. *Environmental Pollution*, 185, pp.240–249.
- González-Macías, C. et. al., 2007. Environmental assessment of aromatic hydrocarbons-contaminated sediments of the Mexican Salina Cruz Bay. *Environmental Monitoring and Assessment*, 133(1–3), pp.187–207.
- Haleyur, N. et. al., 2016. Comparison of rapid solvent extraction systems for the GC–MS/MS characterization of polycyclic aromatic hydrocarbons in aged, contaminated soil. *MethodsX*, 3, pp.364–370.
- Ikechukwu, A. a et. al., 2012. Effect of Extraction Methods on the Polycyclic Aromatic Hydrocarbons Content Smoked Catfish Species in Niger State of. , 5(1), pp.71–79.
- Keshavarzifard, M. et. al., 2015. Distributions and source apportionment of sediment associated polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) and hopanes in rivers and estuaries of Peninsular

- UNEP. Comparative toxicity test of water accommodated fraction of oils and oil dispersant to marine organisms. *Ref. Methods Mar. Pollut.* 45, 1–21 (1989).
- Vives, I. et. al., 2004. Polycyclic aromatic hydrocarbons in fish from remote and high mountain lakes in Europe and Greenland. *Science of the Total Environment*, 324(1–3), pp.67–77.
- Von Lau, E. et. al., 2014. Extraction agents for the removal of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) from soil in soil washing technologies. *Environmental Pollution*, 184, pp.640–649.
- Wei, C. et. al., 2015. Occurrence, gas/particle partitioning and carcinogenic risk of polycyclic aromatic hydrocarbons and their oxygen and nitrogen containing derivatives in Xi'an, central China. *Science of the Total Environment*, 505, pp.814–822.
- White, P.A. & Claxton, L.D., 2004. Mutagens in contaminated soil: A review. *Mutation Research - Reviews in Mutation Research*, 567(2–3 SPEC. ISS.), pp.227–345.
- Yunker, M.B. et. al., 2002. PAHs in the Fraser River basin: A critical appraisal of PAH ratios as indicators of PAH source and composition. *Organic Geochemistry*, 33(4), pp.489–515.
- Zakaria, M.P. et. al., 2002. Distribution of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in rivers and estuaries in Malaysia: A widespread input of petrogenic PAHs. *Environmental Science and Technology*, 36(9), pp.1907–1918.
- Zhu, L. et. al., 2004. Pollution survey of polycyclic aromatic hydrocarbons in surface water of Hangzhou, China. *Chemosphere*, 56(11), pp.1085–1095.
- Zohair, A., 2006. Levels of Polyaromatic Hydrocarbons in Egyptian Vegetables and Their Behavior During Soaking in Oxidizing Agent Solutions. *World Journal of Agriculture Sciences*, 2(1), pp.90–94.