

دراسة تأثير انبعاثات المنشآت الصناعية في منطقة بانياس على بعض الخصائص الكيميائية لمياه الأمطار

الدكتور تميم عليا*
الدكتور محمد أسعد**
اليقظان حسن عاقل***

(تاريخ الإيداع 10 / 4 / 2014. قُبل للنشر في 26 / 1 / 2015)

□ ملخص □

تناول البحث دراسة تغير بعض الخصائص الكيميائية لمياه الأمطار في المنطقة الجغرافية الواقعة شرق مدينة بانياس؛ كونها منطقة ساحلية تحتوي عدداً من المنشآت الصناعية الحيوية، كمصفاة تكرير النفط، ومحطة توليد الطاقة، وشركة نقل النفط خلال الفترة الواقعة بين تشرين أول 2012 إلى أيار 2013. وقد تضمنت الدراسة تحديد كل من قيم pH، وتركيز الشوارد الرئيسية (Ca^{2+} , Mg^{2+} , Na^+ , NH_4^+ , K^+ , SO_4^{2-} , NO_3^- , Cl^- , F^-)، وتركيز نزر بعض العناصر الثقيلة (Cu, Cd, Pb) في عينات مياه الأمطار. وقد أخذت العينات من خمسة عشر موقعاً تم تحديدها بحيث تمثل منطقة الدراسة. وأعطيت أرقام تسلسلية حسب تسلسل بعدها عن المنشآت. وأظهرت النتائج أن أغلب عينات مياه المطر كان لها pH معتدل تقريباً. ولوحظ ارتفاع تدريجي لدرجة الحموضة (انخفاض قيم pH)، وكذلك لقيم تركيز SO_4^{2-} و NO_3^- ، ولتركيز نزر العناصر الثقيلة Cu, Cd, Pb مع القرب من مصادر الانبعاث لمسافة تزيد عن 2500 م. وقد خلصت الدراسة إلى أن الخصائص الكيميائية لمياه المطر تتأثر سلباً وبشكل معنوي بالقرب من المنشآت الصناعية.

الكلمات المفتاحية : مياه المطر، منشآت صناعية، عناصر الأثر، درجة الحموضة، بانياس.

*أستاذ - قسم الكيمياء البيئية - المعهد العالي لبحوث البيئة - جامعة تشرين - اللاذقية - سورية.
** مدرس - قسم الكيمياء البحرية - المعهد العالي للبحوث البحرية - جامعة تشرين - اللاذقية - سورية.
*** طالب دراسات عليا في قسم الكيمياء البيئية - المعهد العالي لبحوث البيئة - جامعة تشرين - اللاذقية - سورية.

Studying The Impact of Industrial Facilities Emission At Baniyas Region on Some Chemical Characteristics of Rainwater

Dr. Tamim Alia*
Dr. Mohamad Assad**
Alyqzan Aqel***

(Received 10 / 4 / 2014. Accepted 26 / 1 / 2015)

□ ABSTRACT □

This research aimed to study some chemical characteristics of rainwater in the region located at the East of Baniyas area the coastal region of Syria . Baniyas area contain complex of industrial facilities including oil refinery, electrical power generation station and oil transportation. pH values, concentration of trace metals (Pb, Cu, and Cd) and major ions (Ca^{2+} , Mg^{2+} , Na^+ , NH_4^+ , K^+ , SO_4^{2-} , NO_3^- , Cl^- , F^-) were determined during the period from October 2012 to May 2013.

Samples were collected from 15 sites differ in distances from the emissions sources. Most of samples have normal pH value. The pH values decreased while the concentration of SO_4^{2-} , NO_3^- , and trace metals Pb, Cu, Cd increased significantly by getting closer to emission source up on 2500m. The changes of the chemical characteristics of rainwater were significant.

Keywords: Rainwater, Industrial Facilities, Trace metals, pH, Baniyas .

*Professor, Department of Environmental Chemistry ,Higher Institute for Environmental Research, Tishreen University, Lattakia, Syria .

**Assistant Professor, Department of Marine Chemistry, Higher Institute of Marine Research, Tishreen University, Lattakia, Syria.

***Postgraduate student, Department of Environmental Chemistry, Higher Institute for Environment Research, Tishreen University, Lattakia , Syria .

مقدمة:

تحتوي الغازات المنطلقة من مداخل المصانع على كثير من الشوائب والأبخرة والمواد المعلقة، التي تشمل أحياناً كثيرة أبخرة مركبات شديدة السمية [1]. وقد ازداد تركيز عناصر الأثر الجوية بشكل واضح منذ انطلاقة الثورة الصناعية في القرن التاسع عشر [2-3]. وتعد نزر بعض المعادن الثقيلة، مثل: النحاس والكاديميوم والرصاص من نواتج عمليات الاحتراق والعمليات الصناعية في معظم المراحل التقنية المتعلقة بصناعة ونقل المنتجات النفطية، وبالرغم من أن لعناصر الأثر دوراً أساسياً في صحة النبات والحيوان وحياتهما، فإن أي عنصر منها، يمكن أن يكون ساماً إذا وجد بتركيز كبيرة [2-4]. وتتبعث من مصافي النفط إضافة إلى المركبات العضوية الطيارة ملوثات أخرى متعددة، مثل: أكاسيد الكبريت، وأكاسيد النيتروجين، وأول أكسيد الكربون، والمعلقات الصلبة [5].

وتسهم مياه الأمطار بشكل رئيس في نقل معظم الملوثات الجوية إلى الأوساط البيئية المختلفة [6]، وأصبحت دراسة الخصائص الكيميائية لمياه الأمطار موضوع بحث مهم خلال العقدين الماضيين بسبب الوعي المتزايد للمشاكل البيئية التي يمكن أن يسببها تغير التركيب الكيميائي لمياه الأمطار [7]. عندما تكون الظروف الجوية مواتية لحدوث هطول مطري تتعرض تلك الملوثات إلى عمليات عدة، منها: عمليات فيزيائية، مثل: التكتل والتكاثف، وعمليات كيميائية تؤدي إلى تشكّل أحماض قوية، مثل: حمض الآزوت (HNO_3)، وحمض الكبريت (H_2SO_4). وتسهم هذه الأحماض بزيادة درجة حموضة (انخفاض pH) مياه الأمطار، ما يسهم بدوره في زيادة معدل انحلال بعض الأملاح فيها [8]، (كربونات الكالسيوم والمغنيزيوم، نترات الأمونيوم، كلور الصوديوم....) منتجة بعض الشوارد في مياه الأمطار، مثل: (Na^+ , NH_4^+ , K^+ , SO_4^{2-} , Ca^{2+} , Mg^{2+} , NO_3^- , Cl^- , F^-) [7]، وبالنتيجة تزداد حموضة النظم البيئية التي تتساقط الأمطار فوقها مباشرة، أو تنتقل إليها بشكل غير مباشر عبر قنوات ومسارات التصريف الطبيعية، وتزداد بالتالي تراكيز العناصر المنحلة وغير المنحلة في مياه تلك النظم مما يغيّر من مواصفاتها، إذ تظهر الدراسات أن المطر الحامضي له تأثير وأضرار بليغة في المنظومات البيئية والاقتصاد والمجتمع [9]، ومن هنا تأتي أهمية تحديد التغيرات التي تطرأ على الخواص الكيميائية لمياه الأمطار، وارتباطه بالانبعاثات الصادرة عن المنشآت الصناعية الموجودة بالقرب منها.

أهمية البحث وأهدافه :

يهدف هذا البحث إلى دراسة بعض خصائص مياه الأمطار، بوصفه مؤشراً على تأثير بعض المنشآت الصناعية في تلوث الجو، وتغيّر خصائص مياه الأمطار في المنطقة الخاضعة لتأثير انبعاثات هذه المنشآت الصناعية، وتأثير البعد عن مصدر التلوث في خصائص مياه الأمطار، وذلك من خلال تحديد تغير درجة الحموضة (قيم الـ pH)، وتغيّر تراكيز الشوارد (Ca^{2+} , Mg^{2+} , Na^+ , NH_4^+ , K^+ , SO_4^{2-} , NO_3^- , Cl^- , F^-)، وتراكيز العناصر المعدنية (Cu, Cd, Pb) في مياه الأمطار المأخوذة من مناطق متفاوتة في بعدها عن المنشآت الصناعية.

طرائق البحث ومواده :**موقع الدراسة**

اختير خمسة عشر موقعاً لجمع مياه الأمطار، أربعة عشر موقعاً للاعتيان شرق المنشآت الصناعية في منطقة بانياس. وتتعرض هذه المواقع لانبعاث المنشآت الصناعية؛ لأن الرياح السائدة في هذه المنطقة غربية وشمالية [10].

أما الموقع الخامس عشر (كشاهد)، فهو بعيد عن تأثير المنشآت الصناعية الجدول (1). وتتميز المواقع المختارة بأنها تقع شرق مصدر الانبعاثات الغازية، وذات أبعاد متدرجة عنه (الشكل 1).



الشكل (1) : صورة جوية تبين مواقع مصادر الانبعاثات الغازية و مواقع أخذ عينات المطر .

الجدول (1) مواقع أخذ عينات المطر وارتفاعها وبعدها عن مصادر الانبعاثات.

ارتفاع نقطة الاعتيان عن سطح البحر (م)	البعد عن وسط مركز الانبعاث (كم)	اسم الموقع	رمز الموقع
140	1.5	أوبين	St ₁
140	1.6	طيرو	St ₂
175	1.7	المنزلة	St ₃
240	1.9	الزبلو	St ₄
140	2	بعمرائيل	St ₅
140	2.1	أول دير البشل	St ₆
140	2.5	آخر دير البشل	St ₇
160	3.3	أول ابتلة	St ₈
165	3.7	وسط ابتلة	St ₉

155	4.2	آخر ابتلة	St ₁₀
220	4.8	أول بستان الحمام	St ₁₁
210	5.4	آخر بستان الحمام	St ₁₂
200	5.6	البريج	St ₁₃
210	6.2	التريمسية	St ₁₄
110	17.5	الشاهد (سيانو)	St ₁₅

الاعتيان

أخذت عينات مياه المطر عند حدوثه خلال عام مطري (دورة مطرية) كامل وبمعدل مرة واحدة شهرياً (الجدول 2).

الجدول (2) تاريخ أخذ عينات المطر خلال فترة الدراسة.

المطر	مطرة 1	مطرة 2	مطرة 3	مطرة 4	مطرة 5	مطرة 6	مطرة 7	مطرة 8
التاريخ	2-10-2012	9-11-2012	4-12-2012	4-1-2013	6-2-2013	20-3-2013	16-4-2013	11-5-2013

جمعت عينات المطر بأوعية بولي إيثيلن سعة 5 لتر بقطر فوهة 50 سم. ووضعت الأوعية على أرض مستوية مكشوفة بعيدة عن الأشجار وخطوط الكهرباء والهاتف والعوائق الأخرى مع مراعاة اتجاه الرياح السائدة [8]. ونقلت العينات إلى مكان إجراء التحاليل الكيميائية في المعهد العالي لبحوث البيئة بجامعة تشرين بأوعية من بولي إيثيلن منظفة مسبقاً بحمض الأزوت 5% وبماء منزوع الشوارد. ورشحت العينات مباشرة عند الوصول إلى المخبر باستخدام قمع بوختر وفلاتر نترولوز (0.45µmporesize) [11]. وحمضت العينات إلى pH=2 باستخدام حمض الأزوت 65%، وحفظت بدرجة حرارة 4°C لحين إجراء التحاليل الكيميائية [12-13].

تحليل العينات

قيس pH العينات المطرية في الموقع بعد جمع العينات مباشرة بجهاز (SARTORIUS PT-10)، بعد معايرته دائماً قبل القياس باستعمال محاليل قياسية (pH=4 و pH=7). وحُدّد تركيز الشوارد الرئيسية، Ca^{2+} ، Mg^{2+} (Na^+ ، NH_4^+ ، K^+ ، SO_4^{2-} ، NO_3^- ، Cl^- ، F^-) في العينات بجهاز الكروماتوغرافية الشاردية IC [13] Shimadzu؛ إذ تم إنشاء منحنيات معيارية باستخدام محاليل قياسية بتركيز (5، 10، 20، 30، 40 ppm) لكل شاردة من الشوارد المدروسة بالإضافة للصفير. كما حددت تراكيز العناصر Cu، Cd، Pb بجهاز الامتصاص الذري shimadzu6800 باستعمال تقنية الفرن الغرافيتي GFA-EX7. وقد استخدمت في التحليل مصابيح خاصة بالعناصر المدروسة Hollow Cathode، واستعملت أنابيب غرافيتية من نوع Pyrolitic. وحضرت جميع المحاليل بماء منزوع الشوارد، كما حضرت المحاليل المعيارية قبل التحليل من محاليل مخزنة stock standards تحوي 1000ppm للعنصر المراد تحليله مع تحميضه بحمض الأزوت 0.1%، إذ تم إنشاء منحنيات معيارية باستخدام محاليل قياسية بتركيز (4، 12، 20 ppb) بالنسبة لعنصر الرصاص، وتركيز (0.5، 1.5، 2.5 ppb) بالنسبة لعنصر الكاديوم، وتركيز (2، 6، 10 ppb) بالنسبة لعنصر النحاس. كما اتخذ في التحليل إجراءات لضبط الجودة من خلال إجراء تحليل لثلاثة مكررات للعينة الواحدة، وكذلك أجري اختبار الاسترداد Recovery Test في تحليل العناصر للتأكد من متانة الطريقة، فكانت النتائج كالتالي: Pb 98.7%، Cu 101%، Cd 100%.

النتائج والمناقشة:

لوحظ في النتائج المسجلة أن قيم pH، وتراكيز الشوارد، وتراكيز العناصر كانت مرتفعة في بداية الفصل المطري لتأثرها الكبير باحتباس المطر، وتراكم الغبار في الجو، في حين كانت متقاربة في الهطولات اللاحقة في الموقع الواحد؛ لذلك أوردنا نتائج المطرة الأولى في الجدول (3)، ومتوسطات النتائج في بقية الهطولات بعد استثناء نتائج عينات مياه الهطول المطري الأول في الجدولين (4)، (5).

الجدول (3) نتائج pH والشوارد والعناصر في المطرة الأولى

الموقع	pH	Na ⁺ (μeq/l)	NH ₄ ⁺ (μeq/l)	K ⁺ (μeq/l)	Mg ²⁺ (μeq/l)	Ca ²⁺ (μeq/l)
St ₁	7.07	41.91	14.68	13.29	22.71	44.3
St ₂	7.08	40.94	14.5	12.6	22.24	41.48
St ₃	7.09	44.11	17.33	12.42	21.99	36.75
St ₄	7.1	39.55	13.56	15.6	27.63	38.54
St ₅	7.22	52.17	18.84	11.24	20.27	47.43
St ₆	7.29	36.11	14.14	16.44	21.31	51.54
St ₇	7.47	38.7	16.92	15.18	28.18	42.77
St ₈	7.5	35.28	14.18	12.97	24.61	51.4
St ₉	7.56	38.49	16.08	18.67	28.51	53.02
St ₁₀	7.57	35.65	14.82	13.49	22.99	50.53
St ₁₁	7.71	42.15	13.15	11.85	24.68	45.07
St ₁₂	7.71	40.22	15.26	12.71	19.94	48.5
St ₁₃	7.82	25.91	13.7	16.11	18.56	42.8
St ₁₄	7.86	39.88	14.18	10.68	21.63	41.91
St ₁₅	8.02	38.72	11.14	8.08	14.93	45.77

تابع جدول (3)

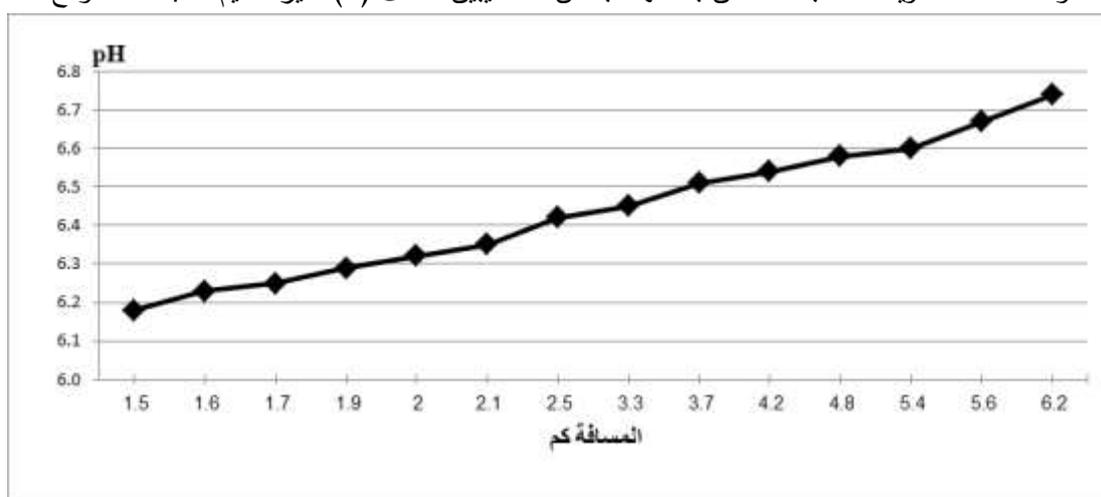
الموقع	F ⁻ (μeq/l)	Cl ⁻ (μeq/l)	NO ₃ ⁻ (μeq/l)	SO ₄ ²⁻ (μeq/l)	Pb Ppb	Cd ppb	Cu ppb
St ₁	4.51	53.15	48.03	51.88	20.6	4.86	23.32
St ₂	3.23	49.5	40.57	49.82	17.63	2.32	22.9
St ₃	2.18	44.08	36.19	45.69	9.34	3.67	17.12
St ₄	2.11	50.31	47.83	48.72	7.03	2.15	14.93
St ₅	3.17	34.08	30.68	43.76	6.08	2.49	38.15
St ₆	2.94	33.98	35.9	43.12	6.75	1.46	18.93

18.87	1.38	3.37	47.61	32.54	35.52	2.08	St ₇
15.27	1.48	5.19	39.02	27.8	32.88	2.71	St ₈
30.01	2.33	5.88	37.27	34.34	30.13	3.15	St ₉
20.35	1.17	4.98	38.31	28.26	35.75	2.52	St ₁₀
19.09	1.15	4.9	35.21	31.97	40.3	1.33	St ₁₁
21.13	2.12	3.63	38.93	36.29	38.02	2.85	St ₁₂
20.92	1.11	3.55	33.45	29.52	27.41	1.08	St ₁₃
15.86	0.97	4.28	30.66	34.51	25.01	2.03	St ₁₄
8.94	0.14	0.98	20.29	17.92	18.17	1.07	St ₁₅

أ- اختلاف قيم pH

تراوحت متوسطات قيم pH لجميع المواقع المدروسة بين 6.18 إلى 6.74 باستثناء بداية فصل المطر (المطرة رقم 1)، إذ كانت قيم pH أعلى بشكل عام، وتراوحت بين 7.07 إلى 8.02 (الجدول 3)، ونسب ذلك إلى معادلة حموضة المطر بالغيبار القلوي [16]، وما يثبت ذلك وجود عكارة واضحة في عينات مياه المطر في المطرة الأولى وعدم وجودها في العينات الأخرى. كانت أعلى درجة حموضة (pH=6.18) في الموقع (1) وهو الأكثر تعرضاً لانبعاث المنشآت النفطية في منطقة الدراسة، وكانت أقل درجة حموضة (pH=6.74) في الموقع (14) وهو الموقع الأبعد عن مصادر التلوث. وبالمقارنة مع قيم pH في عينات المطر المأخوذة من الموقع الشاهد الذي لا يتعرض لانبعاث المنشآت النفطية في منطقة الدراسة نجد أن قيم pH في جميع المواقع المدروسة أقل منها في موقع الشاهد مما يشير إلى تأثير هذه المناطق بشكل واضح بمصادر الانبعاثات المدروسة التي تتسبب بزيادة حموضة مياه الأمطار (الجدول 4).

من خلال الجدول (4) نجد أن التغيرات في قيم pH للمواقع المتقاربة غير معنوية، ولكن هذه الفروق تصبح واضحة وذات دلالة معنوية كلما ابتعدت عن بعضها البعض، كما يبين الشكل (2) تغيرات قيم pH هذه المواقع.



الشكل (2): متوسط قيم pH في مياه الأمطار حسب بعدها عن مصدر التلوث

ب- تراكيز الشوارد

تم تحديد نسب الشوارد الموجبة والسالبة في جميع عينات المطر التي تم جمعها من مواقع الدراسة باستخدام جهاز الكروماتوغرافيا الشاردية، وتم حساب متوسطات الوزن الحجمي (Volume-weighted means) للشوارد

$$\mu\text{eq} = \frac{\mu\text{g} \times \text{valance}}{\text{atomic weight}} \text{ من خلال العلاقة:}$$

كما تم حساب انحرافات المعيارية (الجدولين 4، 5).

جدول (4) متوسطات قيم pH ومتوسطات الوزن الحجمي للكاتيونات الرئيسية في المواقع المدروسة ($\bar{x} \pm SD$).

الموقع	pH	Na ⁺ ($\mu\text{eq/l}$)	NH ₄ ⁺ ($\mu\text{eq/l}$)	K ⁺ ($\mu\text{eq/l}$)	Mg ²⁺ ($\mu\text{eq/l}$)	Ca ²⁺ ($\mu\text{eq/l}$)
t ₁	6.18±0.32 ^{a*1}	34.2±3.2 ^h	11.63±0.56 ^g	9.58±1.51 ^e	16.89±3.15 ^{bc}	37.37±5.56 ^a
St ₂	6.23±0.31 ^{ab}	33.25±3.38 ^{gh}	11.44±0.76 ^g	9.03±0.87 ^{de}	17.85±3.22 ^{cd}	36.69±3.96 ^a
St ₃	6.25±0.30 ^{abc}	32.56±2.97 ^{fgh}	11.59±0.71 ^g	8.94±1.07 ^{de}	17.02±2.87 ^{bc}	34.47±7.32 ^a
St ₄	6.29±0.30 ^{bcd}	28.61±2.84 ^{efgh}	11.14±0.64 ^{fg}	8.69±0.88 ^{cde}	15.98±2.79 ^{bc}	34.97±7.61 ^a
St ₅	6.32±0.32 ^{cd}	30.42±3.08 ^{efg}	11.13±0.65 ^{efg}	8.42±1.09 ^{cde}	15.92±2.52 ^{bc}	37.91±11.59 ^a
St ₆	6.35±0.34 ^{de}	29.24±2.34 ^{cde}	10.96±0.42 ^{defg}	8.99±1.71 ^{de}	15.85±2.59 ^{bc}	35.49±8.32 ^a
St ₇	6.42±0.39 ^{ef}	28.33±2.35 ^{bcd}	10.65±1.10 ^{cdef}	8.09±1.26 ^{bcd}	16.97±3.31 ^{bc}	39.39±13.66 ^a
St ₈	6.45±0.39 ^{fg}	27.16±1.73 ^{abcd}	10.57±0.77 ^{cde}	7.62±1.04 ^{bcd}	17.27±2.67 ^c	35.45±9.18 ^a
St ₉	6.51±0.40 ^{fgh}	25.98±1.58 ^{abc}	10.55±0.38 ^{cde}	7.69±1.35 ^{bcd}	20.31±7.91 ^d	37.03±5.97
St ₁₀	6.54±0.40 ^{ghi}	24.51±1.76 ^a	10.33±0.54 ^{bcd}	7.63±1.56 ^{bcd}	16.81±2.24 ^{bc}	39.44±4.98 ^a
St ₁₁	6.58±0.43 ^{hi}	24.87±4.46 ^a	10.00±0.65 ^{abc}	8.27±3.47 ^{cde}	14.96±1.74 ^{abc}	38.95±5.75 ^a
St ₁₂	6.60±0.42 ^{ij}	25.61±6.49 ^{ab}	9.82±0.64 ^{ab}	6.61±0.91 ^{ab}	15.93±3.19 ^{bc}	40.07±6.52 ^a
S t ₁₃	6.67±0.45 ^k	26.68±6.27 ^{abcd}	9.71±0.71 ^{ab}	7.51±2.1 ^{bcd}	14.44±2.22 ^{abc}	40.23±4.04 ^a
St ₁₄	6.74±0.43 ^k	26.65±7.47 ^{abcd}	9.41±0.76 ^a	7.19±1.81 ^{abc}	13.7±2.08 ^{ab}	38.65±4.97 ^a
St ₁₅	6.94±0.41 ^l	29.76±6.34 ^{def}	9.85±0.56 ^{ab}	5.76±0.83 ^a	11.95±0.76 ^a	41.25±3.27 ^a

^{*1} تشير الحروف إلى الفروق المعنوية فيما بين المواقع المختلفة المتعلقة بالخاصة المدروسة باستخدام اختبار دانكان ؛ إذ يشير اشتراك أي موقعين بنفس الأحرف إلى عدم وجود فرق معنوي بين الموقعين من ناحية الخاصة المدروسة.

جدول (5) متوسطات الوزن الحجمي للأنيونات الرئيسية في المواقع المدروسة ($\bar{x} \pm SD$).

الموقع	F ⁻ ($\mu\text{eq/l}$)	Cl ⁻ ($\mu\text{eq/l}$)	NO ₃ ⁻ ($\mu\text{eq/l}$)	SO ₄ ²⁻ ($\mu\text{eq/l}$)
St ₁	1.58±0.42 ^a	34.94±11.66 ^j	39.37±3.85 ^j	41.74±5.72 ^h
St ₂	1.44±0.44 ^a	33.28±10.03 ^{ij}	35.69±2.88 ⁱ	39.16±5.91 ^{gh}
St ₃	1.18±0.28 ^a	30.19±7.76 ^{hi}	32.07±3.46 ^h	37.04±5.22 ^g
St ₄	1.6±0.26 ^a	29.22±8.40 ^{gh}	29.41±3.29 ^g	37.26±4.10 ^g
St ₅	1.63±0.25 ^a	25.87±5.90 ^{fg}	28.28±2.47 ^g	33.67±5.46 ^f

32.17±5.85 ^{ef}	25.33±2.32 ^f	23.60±5.07 ^{ef}	2.17±0.71 ^a	St ₆
32.54±6.01 ^{ef}	23.50±2.36 ^{ef}	22.71±4.61 ^{def}	1.17±0.33 ^a	St ₇
29.69±5.90 ^e	22.00±2.54 ^{de}	22.15±4.71 ^{cdef}	2.10±0.55 ^a	St ₈
26.7±4.83 ^d	23.42±3.39 ^{ef}	20.57±4.92 ^{bcd}	1.16±0.24 ^a	St ₉
22.59±3.41 ^c	20.09±1.55 ^{cd}	20.27±5.40 ^{bcd}	1.69±0.49 ^a	St ₁₀
22.62±3.53 ^c	20.88±1.78 ^{bc}	30.47±3.35 ^{bcd}	1.26±0.44 ^a	St ₁₁
20.92±2.80 ^{bc}	18.51±3.43 ^{bc}	18.59±3.26 ^{bc}	0.97±0.15 ^a	St ₁₂
19.02±1.48 ^b	17.56±2.32 ^{bc}	19.55±6.14 ^{bcd}	0.94±0.10 ^a	St ₁₃
18.91±3.25 ^b	16.14±1.43 ^b	17.81±3.24 ^b	0.98±0.29 ^a	St ₁₄
13.27±1.51 ^a	10.69±3.00 ^a	10.94±1.41 ^a	0.84±0.17 ^a	St ₁₅

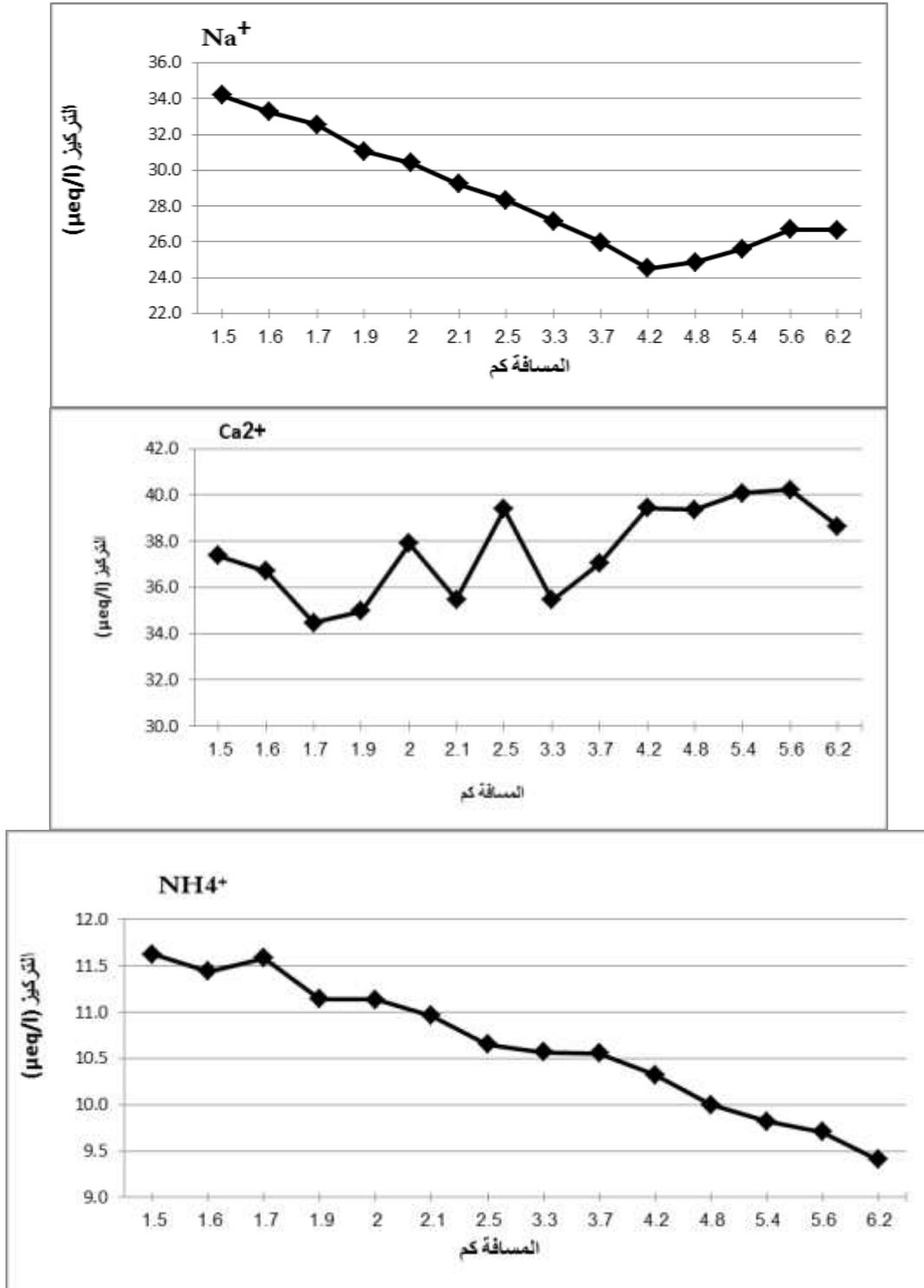
تراكم الكاتيونات حسب المواقع المدروسة

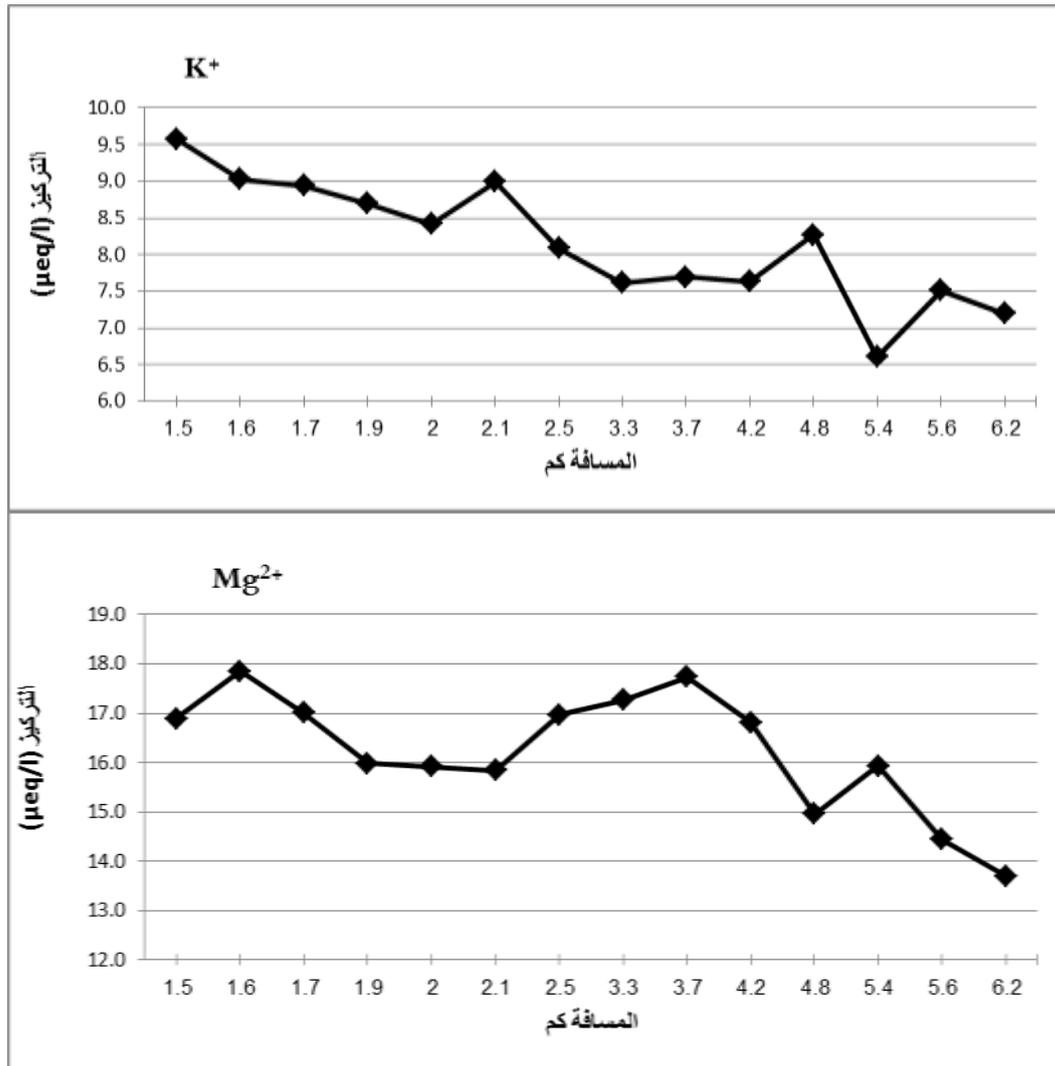
بينت النتائج أن شاردة الكالسيوم هي الأكثر وجوداً، تلتها شاردة الصوديوم، فالمغنيزيوم، ثم الأمونيوم، وأخيراً البوتاسيوم. ويعود السبب إلى طبيعة التربة القلوية والغنية بمركبات الكالسيوم والمغنيزيوم في قطاع الدراسة، إذ يسهم غبار التربة بشكل كبير بجزيئات الكالسيوم والمغنيزيوم التي تبقى معلقة في الجو إلى أن يتم كنسها بمياه المطر، بينما مصدر الصوديوم بالدرجة الأولى هو الرذاذ البحري الذي يمكن أن يصل لمسافة عدة كيلومترات في اليابسة [7,15]. ويلحظ من الشكل (3) تغير قيم تركيز شاردة الكالسيوم بشكل غير ثابت في العينات المأخوذة من النقاط المختلفة، وهذه التغيرات ليس لها قيمة معنوية (الجدول 3)، مما يشير إلى عدم تأثر هذه القيم مع الابتعاد عن مصادر الانبعاث في قطاع الدراسة، وهذا يدل على عدم تأثير مصادر التلوث المذكورة في هذه القيم، كما يلحظ تناقص قيم NH_4^+ بشكل واضح مع الابتعاد عن مصادر الانبعاث، ويأخذ هذا التناقص شكل العلاقة الخطية مع البعد عن مصدر التلوث (الشكل 3)، ويعزى هذا التناقص إلى انخفاض المركبات التي تسهم في تشكله (SO_x , NO_x) بالابتعاد عن مصدر التلوث نتيجة تشتتها ودخولها في سلسلة من التفاعلات الكيميائية الجوية [8]. والدراسة الإحصائية بينت أن هذه التغيرات ذات قيمة معنوية بين المواقع التي تبعد عن بعضها مسافة معينة. أما المواقع المتقاربة، فالفروق فيما بينها ليست ذات دلالة معنوية (الجدول 4)، كما يلحظ تناقص تراكيز كل من شاردتي الصوديوم والبوتاسيوم مع الابتعاد عن مصادر الانبعاثات، وهذا التناقص رغم أنه طفيف لكنه واضحاً، ويمكن أن يعزى السبب في هذا التناقص هو الابتعاد عن المصدر الأساسي لهذه الشوارد، وهو البحر [7].

تراكم الأنيونات حسب المواقع المدروسة

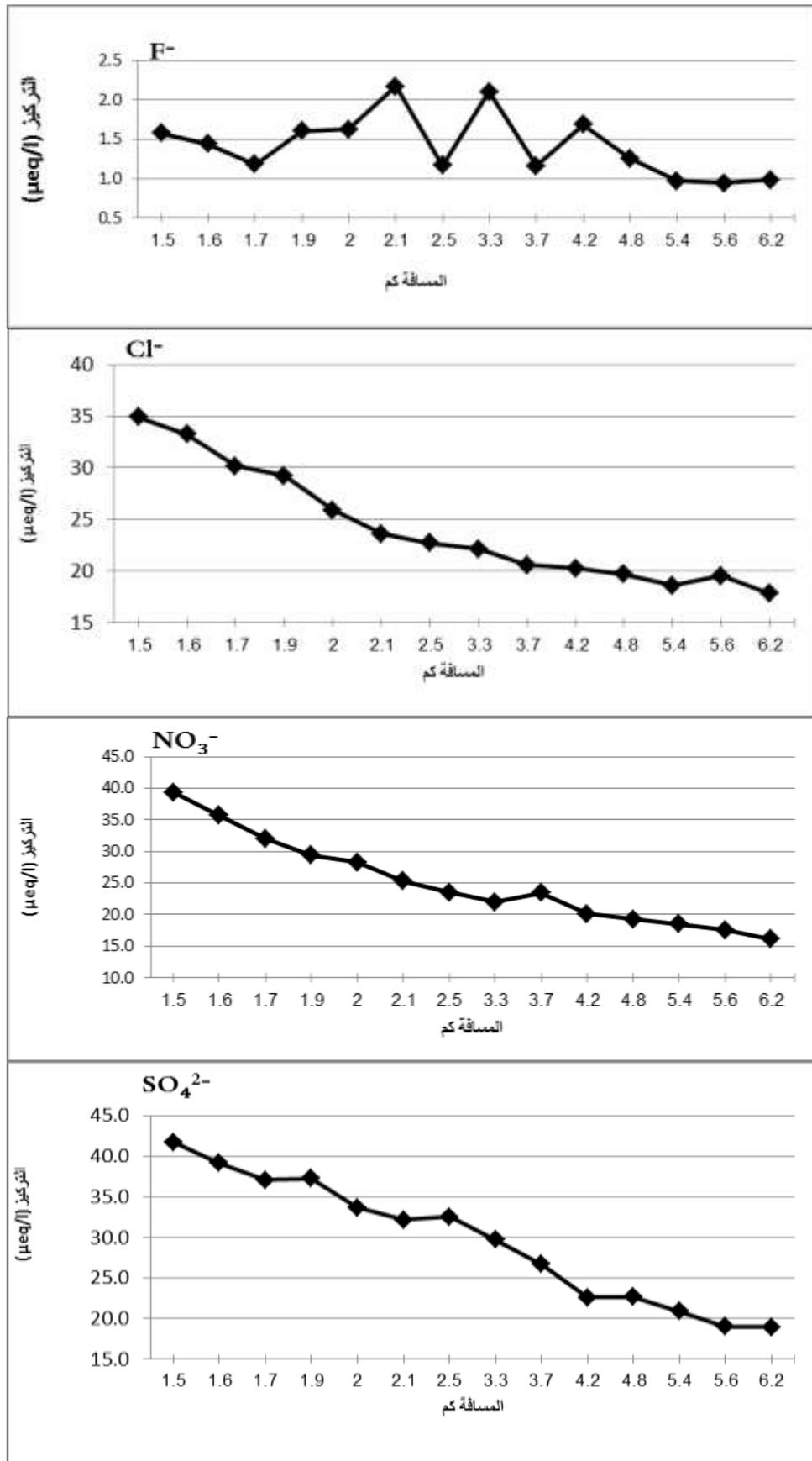
نلاحظ من الشكل (4) الانخفاض التدريجي بتراكيز كل من الشاردين SO_4^{2-} و NO_3^- مع زيادة البعد عن مصدر الانبعاث. وتعد هذه الشوارد مسؤولة بشكل رئيس عن تحميض مياه المطر، وهذا يبرز دور المنشآت الصناعية بزيادة حموضة المطر. ويمكن تفسير هذا التأثير الواضح للمنشآت المدروسة على نسبة الكبريتات والنترات بنسبة الكبريت والآزوت في النفط، وخاصة أن الفيول المستخرج من النفط السوري يتميز باحتوائه على نسبة عالية من الكبريت تتجاوز 4% [16]، مما ينعكس على انتشار كميات كبيرة من الكبريت في الجو عند حرق هذا الكبريت، ومع الابتعاد عن مصدر التلوث يمكن أن يحدث تشتت لهذه الملوثات الغازية ما يتسبب في انخفاضها في الجو.

ويظهر من خلال الشكل (4) تناقص لشاردة Cl^- بشكل واضح مع الابتعاد عن مصدر التلوث، وهذا الانخفاض هو أقرب إلى العلاقة الخطية. ويمكن تفسير انخفاض شاردة الكلوريد مع الابتعاد عن مصدر الانبعاثات بوصفه نتيجةً للابتعاد عن مصدره الأساسي البحر، كما هو الحال بالنسبة لشاردة الصوديوم. أما شاردة الفلور، فلم تبد تغيراً معنوياً مع البعد عن مصادر التلوث، وبالتالي من الصعب الحكم على مصادره، وهذا واضح في الجدول (5).
يبين الشكل (3) تباين متوسط تركيز الكاتيونات المختلفة حسب المواقع المدروسة.





الشكل (3): تغير تراكيز الكاتيونات بتغير بعدها عن مصادر الانبعاث



الشكل (4): تغير تراكيز الأنيونات بتغير بعدها عن مصادر الانبعاث

نسبة $\text{NO}_3^- / \text{SO}_4^{2-}$

تدل نسبة النترات إلى الكبريتات إلى نسبة مساهمة كل منهما في تحميص مياه المطر، كما تشير نسبة الكبريتات إلى النترات $\text{SO}_4^{2-} / \text{NO}_3^-$ إذا كانت مرتفعة إلى أن مصدر تلوث مياه المطر ناتج عن التلوث البشري [17]. وتشير النتائج إلى أن النسبة بين الشاردين ضمن منطقة الدراسة التي تشمل جميع المواقع الواقعة تحت تأثير المنشآت الصناعية هو 0.84 ($\text{NO}_3^- / \text{SO}_4^{2-} = 0.84$)، مما يشير إلى أن نسبة مساهمة الكبريتات (54%) أعلى من نسبة مساهمة النترات (46%) مما يدل على ارتفاع نسبة الكبريت في منطقة الدراسة التي تنتج بمعظمها عن حرق الفيول المستخدم في كل من مصفاة النفط والمحطة الكهرحرارية في بانياس.

عوامل التعديل

يعزى للشوارد الموجبة مثل شوارد Ca^{2+} , NH_4^+ , Mg^{2+} الدور الأساسي في تعديل حموضة المطر، ولمعرفة دور كل منها في تعديل حموضة المطر يتم حساب عوامل التعديل حسب الآتي :

$$\text{NF Mg}^{2+} = \frac{\text{Mg}^{2+}}{\text{NO}_3^- + \text{SO}_4^{2-}} \quad , \quad \text{NF Ca}^{2+} = \frac{\text{Ca}^{2+}}{\text{NO}_3^- + \text{SO}_4^{2-}} \quad , \quad \text{NF NH}_4^+ = \frac{\text{NH}_4^+}{\text{NO}_3^- + \text{SO}_4^{2-}}$$

على التوالي [7]. من خلال حساب عوامل التعديل للشوارد المذكورة ضمن منطقة الدراسة، وبأخذ متوسط جميع المواقع الواقعة تحت تأثير المنشآت الصناعية، نجد أنها 0.7 ، 0.2 ، 0.3 لكل من شاردة الكالسيوم والأمونيوم والمغنيزيوم على التوالي، مما يدل على أن شاردة Ca^{2+} هي عامل التعديل الرئيس التي مصدرها الرئيس عوامل التجوية للترب القلوية [7]. وتشير النسبتان $\frac{(\text{Ca}^{2+} + \text{NH}_4^+)}{(\text{NO}_3^- + \text{SO}_4^{2-})} = 0.9$ ، $\frac{(\text{Mg}^{2+} + \text{NH}_4^+)}{(\text{NO}_3^- + \text{SO}_4^{2-})} = 0.5$ أن هذه الأيونات الثلاثة لها الأهمية الكبرى في تعديل حموضة المطر لنترسب بالشكل CaSO_4 ، $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ ، MgSO_4 [16]، وهذا يفسر القيم المعتدلة لـ pH في مواقع الدراسة. ويبين الجدول (6) مقارنة نتائج دراستنا للشوارد الرئيسة المسؤولة عن تحميص مياه الأمطار وشوارد التعديل ونسبها مع بعض الدراسات المشابهة حول العالم.

الجدول (6) مقارنة نتائج دراستنا ببعض الدراسات المشابهة حول العالم.

$\frac{(\text{Mg}^{2+} + \text{NH}_4^+)}{(\text{NO}_3^- + \text{SO}_4^{2-})}$	$\frac{(\text{Ca}^{2+} + \text{NH}_4^+)}{(\text{NO}_3^- + \text{SO}_4^{2-})}$	$\text{SO}_4^{2-} / \text{NO}_3^-$	SO_4^{2-} (µeq/l)	NO_3^- (µeq/l)	Ca^{2+} (µeq/l)	Mg^{2+} (µeq/l)	NH_4^+ (µeq/l)	pH	الموقع ورقم المرجع
0.5	0.9	1.17	29.57	25.32	38.11	16.42	10.64	6.37	هذه الدراسة
0.9	1.3	1.67	112.36	67.31	165.32	93.12	75.36	6.90	الأردن [17]
1.2	2	1.64	48.00	29.20	71.40	9.30	86.40	6.30	تركيا [18]
0.5	1.2	2.23	46.1	20.70	57.50	9.80	22.90	6.40	اسبانيا [19]
0.9	0.8	3.1	90.00	29.00	70.00	77.00	25.00	5.18	ايطاليا [20]

1.6	4.5	2.31	44.73	19.36	243.26	60.58	44.11	6.58	المكسيك [21]
0.4	0.8	2.95	64.7	21.9	35.4	3.26	33.5	4.56	الصين [13]
0.4	1.1	3.13	127.96	40.84	150.66	50.51	20.37	6.78	الهند [22]

يلحظ من الجدول (6) أن متوسط قيمة pH مياه المطر قريبة من متوسط قيم pH مياه المطر في كل من تركيا وإسبانيا ومنطقتي الدراسة في هذين البلدين مناطق حضرية قليلة المنشآت الصناعية ، وكذلك يلحظ أن متوسط نسبة SO_4^{2-} / NO_3^- هي 1.19 وهذه النسبة أقل من نسب جميع المناطق المقارنة مما يدل أن منطقة الدراسة تتأثر بالنشاطات البشرية بشكل أقل من باقي مناطق العالم المقارنة بها .

علاقات الارتباط بين الشوارد

تم حساب علاقات الارتباط بين الشوارد المختلفة ضمن منطقة الدراسة وفق معامل ارتباط بيرسون بواسطة البرنامج الإحصائي العالمي مينيتاب 16 الجدول (7). ويشير تحليل الارتباط بين الأنواع المختلفة إلى أن عامل الارتباط بين شاردتي الصوديوم (Na^+) و الكلوريد (Cl^-) هو $R=0.96$ وهو ارتباط يشير بشكل واضح إلى أن المصدر الأساسي لهاتين الشاردتين هو البحر وهذه النتيجة متوقعة لوجود المنطقة المدروسة شرق البحر والرياح السائدة هي رياح غربية [13]. كما تبين وجود ارتباطات قوية بين شاردة الأمونيوم NH_4^+ وكل من شاردتي الكبريتات SO_4^{2-} والنترات NO_3^- بعوامل ارتباط $R=0.97$ ، $R=0.94$ على التوالي. ويمكن أن ينسب هذا الارتباط القوي بين NH_4^+ و SO_4^{2-} إلى كس جزيئات NH_4^+ و SO_4^{2-} الموجودة في الجو بشكل سلفات الأمونيوم $(NH_4)_2SO_4$ [13]، إذ أن الأمونيا المتحدة مع المطر تعدل حموضة المطر [15]، كما يلاحظ ارتباط قوي بين شاردتي النترات NO_3^- والكبريتات SO_4^{2-} ($R=0.95$) ، ما يشير ضمناً إلى أنها كانت وثيقة الصلة بالانبعاثات الناجمة عن حرق الوقود [13].

الجدول (7) معاملات الارتباط بين الأيونات المختلفة موضحة بمعامل ارتباط بيرسون

SO_4^{2-}	NO_3^-	Cl^-	F^-	Ca^{2+}	Mg^{2+}	K^+	NH_4^+	Na^+	
								1	Na^+
							1	0.87	NH_4^+
						1	0.87	0.83	K^+
					1	0.20	0.50	0.18	Mg^{2+}
				1	-0.40	-0.36	-0.61	-0.59	Ca^{2+}
			1	-0.20	0.52	0.74	0.71	0.58	F^-

		1	0.72	-0.52	0.31	0.87	0.92	0.96	Cl ⁻
	1	0.98	0.76	-0.48	0.39	0.88	0.94	0.93	NO ₃ ⁻
1	0.95	0.94	0.74	-0.60	0.42	0.87	0.97	0.91	SO ₄ ²⁻

ج- نزر العناصر الثقيلة في مياه الأمطار

حدد تركيز نزر كل من الرصاص (Pb) والنحاس (Cu) والكاديوم (Cd) في مياه الأمطار التي جمعت من المواقع المختارة ضمن منطقة الدراسة، ويبين الجدول (8) النتائج التي تم التوصل إليها. إذ نجد من خلال الجدول (8) أن عنصر النحاس هو العنصر الأكثر وجوداً مقارنة بالرصاص والكاديوم، ثم يليه عنصر الرصاص، فالكاديوم. وقد يعود ذلك إلى انتشار استخدام النحاس في مختلف المجالات. ويلحظ من الشكل (5) وجود انخفاض واضح في تركيز العناصر الثقيلة مع البعد عن مصدر التلوث حتى مسافة معينة (2-3 كم)، ومن ثم يكون الانخفاض طفيفاً، وفي بعض الحالات غير معنوي، وغير مهم في الكثير من الحالات.

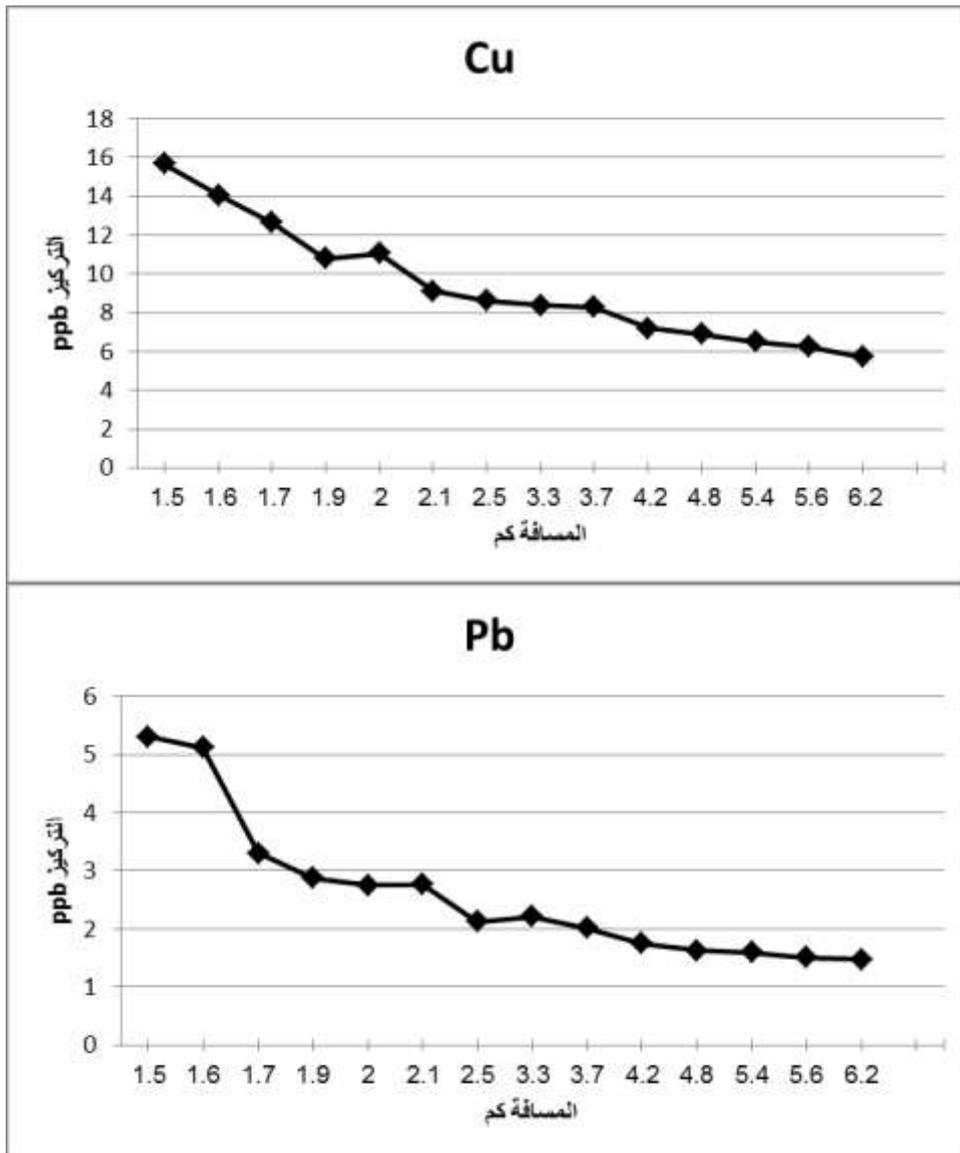
إن اختلاف تراكيز معادن النزر بين الهطولات المطرية المختلفة يمكن أن يتعلق بمصادر انبعاث الملوثات [15]، كما تبين خلال تحليل العينات المطرية المأخوذة أن تركيز العناصر الثقيلة في عينات الهطول المطري الأول أكبر منها في بقية الهطولات الأخرى، إذ يعزى السبب إلى وجود كمية كبيرة من العناصر الثقيلة موجودة في الوسط الغازي تراكمت خلال فترة طويلة نسبياً، تم انحلالها خلال حدوث المطرة في المرة الأولى الذي أظهر زيادة واضحة في تركيزها على تركيزها في العينات التي أخذت في الهطولات اللاحقة .

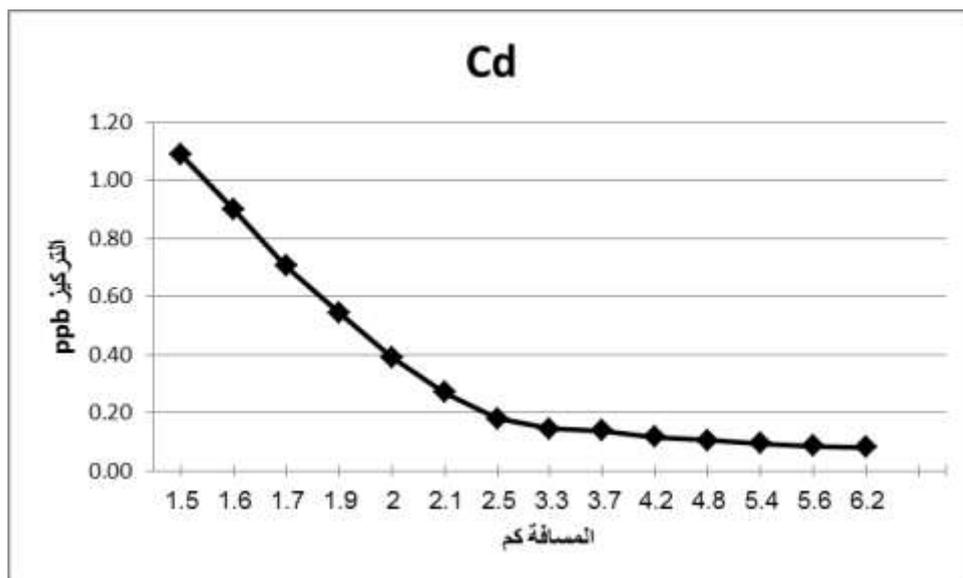
وتجدر الإشارة إلى أن تركيز العناصر الثقيلة في جميع نقاط الاعتيان كان أعلى منها في نقطة الشاهد البعيدة عن تأثير مصادر الانبعاثات المدروسة، مما يدل على تأثير هذه المصادر في وصول العناصر الثقيلة إلى النقاط المدروسة من مصادر التلوث في مدينة بانياس، وبالتالي تأثر المنطقة المدروسة بكامل مساحتها بهذه المصادر (الجدول 8). ويبين الجدول (9) مقارنة نتائج دراستنا مع النتائج حول العالم بالنسبة لعناصر الأثر.

جدول (8) تراكيز عناصر الأثر في مياه الأمطار المأخوذة من المواقع المدروسة ($\bar{x} \pm SD$)

الموقع	(ppb)Pb	(ppb) Cd	(ppb)Cu
St ₁	5.31±2.85 ^c	1.19±0.20 ^c	15.67±5.86 ^g
St ₂	5.12±1.72 ^c	0.70±0.12 ^b	14.05±7.55 ^{fg}
St ₃	3.30±1.82 ^{bc}	0.31±0.15 ^{ab}	12.64±6.78 ^{ef}
St ₄	2.87±1.20 ^b	0.25±0.13 ^{ab}	10.80±5.24 ^{de}
St ₅	2.75±1.15 ^{ab}	0.19±0.08 ^a	11.35±4.78 ^{def}
St ₆	2.76±1.07 ^{ab}	0.17±0.09 ^a	9.11±4.33 ^{cd}
St ₇	2.13±0.99 ^{ab}	0.15±0.08 ^a	8.60±4.05 ^{bcd}
St ₈	2.01±1.08 ^{ab}	0.14±0.08 ^a	8.39±3.72 ^{bcd}
St ₉	2.21±1.52 ^{ab}	0.13±0.08 ^a	8.29±3.49 ^{bcd}

7.21 ± 3.94^{abc}	0.12 ± 0.07^a	1.75 ± 0.89^{ab}	St ₁₀
6.90 ± 3.42^{abc}	0.11 ± 0.07^a	1.63 ± 0.92^{ab}	St ₁₁
6.52 ± 3.41^{abc}	0.10 ± 0.06^a	1.60 ± 1.06^{ab}	St ₁₂
6.24 ± 3.21^{abc}	0.09 ± 0.06^a	1.51 ± 0.59^{ab}	St ₁₃
5.73 ± 3.08^{ab}	0.08 ± 0.05^a	1.48 ± 0.54^{ab}	St ₁₄
4.91 ± 2.74^a	0.07 ± 0.05^a	0.55 ± 0.28^a	St ₁₅





الشكل (5):تغير تراكيز عناصر الأثر بتغير البعد عن مصادر الانبعاث المروسة

الجدول (9) مقارنة نتائج دراستنا والنتائج حول العالم بالنسبة لعناصر الأثر

متوسط Cu (ppb)	متوسط Cd (ppb)	متوسط Pb (ppb)	الموقع ورقم المرجع
9.37	0.35	2.60	هذه الدراسة
73	52	66	الأردن [17]
1.4	0.11	2.8	فرنسا (منطقة شبه ريفية) [23]
3.94	0.81	11.36	تركيا [18]
7.23	0.33	3.37	سنغافورة [24]

يلحظ من الجدول (9) عدم وجود اختلافات كبيرة في متوسطات تركيز عناصر الأثر بين دراستنا والدراسات حول العالم باستثناء الأردن حيث منطقة الدراسة فيها قريبة من البحر الميت .

علاقات الارتباط بين العناصر

بهدف التثبت من أن التلوث بالعناصر الثقيلة هو تلوث ناجم عن الإنبعاثات الغازية، وليس عن التربة تمت دراسة معاملات الارتباط بين العناصر المختلفة والعنصر المرجعي Al بوصفه أحد العناصر المتوفرة في التربة. وعادةً ما يؤخذ عنصر الألمنيوم أو عنصر السيليكون (Al, Si) [25].

الجدول (10) : معاملات الارتباط بين العناصر

Al	Cu	Cd	Pb	
			1	Pb
		1	0.94	Cd
	1	0.87	0.96	Cu
1	0.35	0.11	0.27	Al

تبين معطيات الجدول (10) عدم وجود ارتباط بين Al وبقية العناصر، وهذا يشير إلى أن مصدرها مختلف عن مصدر Al، بينما يلحظ ارتباط عالي بين Cu،Cd مع Pb وهذا يشير إلى مصدر تلوث مشترك لهذه العناصر [26]، مما يؤكد دور المنشآت الصناعية في مواقع الدراسة في إمداد الهواء بمركبات تلك العناصر.

الاستنتاجات والتوصيات:

تراوح pH المطر بين 6.01 إلى 7.06 بمتوسط 6.37 والتي هي ضمن مجال ضعيف الحموضة إلا أن مقارنة المواقع مع الموقع الشاهد تشير أن قطاع الدراسة يتأثر سلباً وبشكل معنوي بفعل النشاطات الصناعية. كما تبين وجود ارتباط قوي بين تركيز الكبريتات والنترات في مياه الأمطار، مما يشير إلى أن مصدرها قد يكون واحداً، وهو مصادر التلوث المدروسة التي تشمل على الأرجح مصفاة النفط والمحطة الحرارية بشكل رئيس. كما تبين أن لشوارد الكالسيوم والأمونيوم دوراً معدلاً لحموضة الأمطار، وهذا ما فسّر القيم القريبة من المعتدلة لـ pH المطر، والشوارد قليلة الارتباط أصولها أكثر تعقيداً قد تصدر إلى الجو من مصادر طبيعية أو بشرية. كانت تراكيز عناصر الأثر (Pb،Cu،Cd) في العينات المطرية منخفضة نسبياً، ومصدرها الرئيس: هو التلوث الناجم عن المنشآت الصناعية، إذ يلحظ فرق معنوي بين المواقع والموقع الشاهد. وبالتالي فإن الخصائص الكيميائية لمياه الأمطار في منطقة الدراسة تتأثر سلباً وبشكل معنوي بالقرب من المنشآت الصناعية، وبالتالي فإن هذه المنشآت في منطقة بانياس يمكن أن تترك أثراً سلبياً بسيطة في جميع النظم البيئية المحيطة، وعليه يوصى بما يأتي :

التوسع في دراسة جودة الهواء في محيط المنشآت الصناعية في منطقة بانياس بحيث يشمل تراكيز الملوثات الأساسية ثاني أكسيد الكبريت، وثاني أكسيد الأوزون، والمركبات الهيدروكربونية، (SO₂، NO₂، HC) واستخدام الوسائل التكنولوجية الحديثة في المنشآت الصناعية إضافة إلى الصيانة الدورية لمعدات الاحتراق للتقليل من كمية الملوثات المنبعثة إلى الهواء، كما يجب تفعيل عمل وحدات استرجاع الكبريت من الغازات المنبعثة لخفض نسب وصولها إلى الهواء الجوي، كما يجب الإعداد والبحث عن مصادر للطاقة النظيفة، كالتحلية الشمسية وطاقة الرياح والطاقة النووية.

المراجع:

1. مدحت ، أحمد. التلوث مشكلة العصر. دار المعرفة، الكويت ، 1990، 240.
2. STANLEY, E. M. *Environmental chemistry*. 7th.ed, Boca Raton, New York & London, 2000, 876.
3. ZHIYUAN, C.; SHICHANG, K.; YULAN, Z.; XIANGDONG, L. *Atmospheric wet deposition of trace elements to central Tibetan Plateau*. Applied Geochemistry, Vol. 25, 2010, 1415–1421.
4. إبراهيم ، محمد يسري. تلوث الهواء وكيف نواجهه. طبعة ثانية، دار الندوة ، مصر، 1996، 152.
5. YANGA, C. Y.; CHANGA, C. C.; CHUANGA, H. Y.; HO, C. K.; WU, T. N.; CHANG, P.Y. *Increased risk of preterm delivery among people living near the three oil refineries in Taiwan*. Environment International, Vol. 30, 2004, 337– 342.

6. MANJUANATHA, B. R.; HEDGE, P.; SUDHER, A. K.; SARIN, M. M. *Chemical characteristics of atmospheric aerosols over southwest coast of India*. Atmospheric Environment, Vol. 41, 2007, 7751–7766.
7. KULSHRESTHA, U. C.; MONIKA, J. *Chemical characteristics of rainwater at an urban site of south-central India*. Atmospheric Environment, Vol. 37, 2003, 3019–3026.
8. KALVERTA, C. G.; ENGLUND, H. *Handbook of air pollution technology*. Metallurgy Moscow, 1988, 189.
9. SONG, Y.; LI, D.; WANG, R. D.; XU, H. *Chemical Characteristics and Cause Analysis of Precipitation in the South of Liaodong Peninsula*. Procedia Engineering China, Vol. 18, 2011, 220 – 225.
10. إبراهيم، بهجت. *دراسة بعض خصائص الرياح والأمواج البحرية على شاطئ مدينة طرطوس*. مجلة جامعة تشرين للبحوث والدراسات العلمية، المجلد (30) العدد (3)، 2008، 9–20.
11. JOSHI, U. M.; BALASUBRAMANIAN, R. *Characteristics and environmental mobility of trace elements in urban runoff*. Chemosphere Singapore, Vol. 80, 2010, 310–318.
12. GULEN, G.; GURAY, D. *Atmospheric trace element and major ion concentrations over the eastern Mediterranean Sea: Identification of anthropogenic source regions*. Atmospheric Environment, Vol. 39, 2005, 6376–6387.
13. NIU, Y. W.; Huang, X. F. *5-Year study of rainwater chemistry in a coastal mega-city in South China*. Atmospheric Research, Vol. 97, 2010, 185–193.
14. MUEZZINOGLU, A.; CIMECIOGLU, C. S. *Deposition of heavy metals in a Mediterranean climate area*. Atmospheric Research, Vol. 81, 2006, 1–16.
15. Al-KHASHMAN, A. O. *Study of chemical composition in wet atmospheric precipitation in Eshidiya area*. Atmospheric Environment, Vol. 39, 2005, 6175–6183.
16. طيوب، محمود. *استخدام طريقة التحليل العائلي التفاضلي A.F.C في دراسة انتشار بعض العناصر المعدنية السامة الناتجة عن بعض المنشآت الصناعية الثقيلة مصفاة النفط والمحطة الحرارية في مدينة بانياس الساحل السورية*. مجلة جامعة تشرين للبحوث والدراسات العلمية، المجلد (30) العدد (4)، 2008، 45–65.
17. Al-KHASHMAN, A. O. *Chemical characteristics of rainwater collected at a western site of Jordan*. Atmospheric Research, Vol. 91, 2009, 53-61.
18. TOPCU, S.; INCECIK, S.; ATIMATY, A. *Chemical composition of rainwater at EMEP station in Ankara, Turkey*. Atmospheric Research, Vol. 65, 2002, 77–92.
19. AVILA, A.; ALARCON, M. *Relationship between precipitation chemistry and metrological situations at a rural site in NE Spain*. Atmospheric Environment, Vol. 33, 1999, 1663–1667.
20. LEBOLLOCH, O.; GUERZONI, S. *Acid and alkaline deposition in precipitation on the western coast of Sardinia, central Mediterranean*. Water Air Soil Pollution, Vol. 85, 1995, 2155–2160.
21. ALVAREZ, H. B.; ECHEVERRIA, S. R.; ALVAREZ, P. S.; JIMENEZ, A. A.; TORRES, M. C. *Chemical composition of rainwater in northeastern Mexico*. Atmosfera Mexico, Vol. 23, 2010, 213-224.

22. MOULI, P. C.; MOHAN, S. V.; REDDY, S. J. *Rainwater chemistry at a regional representative urban site: influence of terrestrial sources on ionic composition*. Atmospheric Environment, Vol. 39, 2005, 999–1008.
23. DEBOUDT, K.; FLAMENT, P.; BERTHO, M. *Cd, Cu, Pb and Zn concentrations in atmospheric wet deposition at a coastal station in Western Europe*. Water, Air and Soil Pollution Journal, Vol. 151, 2004, 335–359.
24. HU, G. P.; BALASUBRAMANIAN, R. *Wet deposition of trace metals in Singapore*. Water, Air Soil Pollution Journal, Vol. 144, 2003, 285–300.
25. TIWARI, S.; CHATE, D. M.; BISHT, D. S.; SRIVASTAVA, M. K.; PADMANABHAMURTY, B. *Rainwater chemistry in the North Western Himalayan Region*. Atmospheric Research, Vol. 104, 2012, 128–138.
26. OZSOY, T.; ORNEKTEKIN, S. *Trace elements in urban and suburban rainfall, Mersin, Northeastern Mediterranean*. Atmospheric Research, Vol. 94, 2009, 203–219.