مجلة جامعة تشرين للدراسات والبحوث العلمية _ سلسلة العلوم الأساسية المجلد (29) العدد (4) 2007
Tishreen University Journal for Studies and Scientific Research- Basic Sciences Series Vol. (29) No. (4) 2007

دراسة تلوث بعض مناطق مياه الشاطئ السوري وبعض الكائنات الحية البحرية ببعض العناصر المعدنية الثقيلة

الدكتور عصام محمد *

(تاريخ الإيداع 13 / 5 / 2007. قُبِل للنشر في 2007/8/2)

□ الملخّص □

يتناول هذا البحث تبعاً لمفهوم تعاظم السلسلة الغذائية موضوع تلوث المياه الشاطئية والكائنات الحية البحرية بالعناصر المعدنية الثقيلة (Cd, As, Pb, Zn, Cr, Cu)، مروراً بالعوالق النباتية والحيوانية، القاعيات، الأسماك وانتهاءً بالإنسان الذي يمثل أعلى قمة هرم السلسلة الغذائية. وشملت الدراسة بعض أنواع ثنائيات المصراع *Tellina Ruditapes decussatus Brachidonta variabilis, Pinctada radiate,, Malleus regula planate,* والأسماك *Mugil, Siganus luridus, Siganus rivulatus, Sardine* إلى جانب المياه في بعض مناطق الشاطىء السوري، وأبدت النتائج ارتفاعاً ملحوظاً في تراكيز العناصر المدروسة في الكائنات البحرية المدروسة بالمقارنة مع المياه، وهذا يفسر ظاهرة الخواص التراكمية للعناصر المعدنية ضمن النسج اللحمية للكائنات الحية البحرية.

أظهرت النتائج أيضاً ارتفاعاً ملحوظاً في تراكيز العناصر في القاعيات سابقة الذكر بالمقارنة مع عينات الأسماك نظراً لما تتمتع به هذه القاعيات من خاصية ترشيح المياه، وبمقارنة النتائج التي تمَّ الحصول عليها مع نتائج لدراسات أجريت في حوض المتوسط لبعض الأنواع المدروسة نفسها، لوحظ انخفاض في تراكيز العناصر (Cd, As, Pb, Cr, Cu) وتقارب إلى ارتفاع في تركيز عنصر التوتياء.

كلمات مفتاحية: شاطىء طرطوس واللاذقية، عينا ت ماء بحر، أسماك، قاعيات، جهاز امتصاص ذري–تقانة التذرية الكهرحرارية، تحديد نزر العناصر Cd, Pb, Zn, Cr, Cu, As

* أستاذ في قسم الكيمياء – كلية العلوم – جامعة تشرين – اللاذقية – سورية.

مجلة جامعة تشرين للدراسات والبحوث العلمية _ سلسلة العلوم الأساسية المجلد (29) العدد (4) 2007
Tishreen University Journal for Studies and Scientific Research- Basic Sciences Series Vol. (29) No. (4) 2007

A Study of the Pollution of Some Syrian Coast Zones and Some Marine Organisms by Some Trace Heavy Metals

Dr. Issam Mohamad *

(Received 13 / 5 / 2007. Accepted 2/8/2007)

□ ABSTRACT □

This research deals with the subject of pollution of the Syrian coastal water and marine organisms by heavy metals (Cd, As, Zn, Pb, Cr, Cu) according to the magnification concept of food-chain, passing by Phytoplankton and Zooplankton, Benthos, Fish and finally by man is at the top of the food-chain pyramid. This study included some sorts of bivalvia (*Brachidonta variabilis, Pinctada radiate,, Malleus regula, Ruditapes decussates, Tellina planate*) and fish (*Mugil, Siganus luridus, Siganus rivulatus*, *Sardine*) in addition to water samples in some Syrian coast zones.

The results showed high concentration of studied elements in the studied marine organisms compared with water samples. This explains the phenomenon of accumulation properties of metals in the flesh tissues of marine organisms. The results also showed a noticeable high concentration for elements in the studied zoobenthos compared with fish samples, since it has the water-filtration property. On the other side, by comparing the results of this research with the results of other studies of the same sort in the Mediterranean basin, we observed a decrease in the concentration of (Cd, As, Pb, Cr, Cu) elements, and an increase in the concentration of zinc element.

Keywords: Tartus and Lattakia coast, water samples, Fish, zoobenthos, A AS-ETA, Determination of trace metals Cd, Pb, Zn, Cr, Cu, As.

* **Professor, Department of Chemistry, Faculty of Sciences, Tishreen University, Lattakia, Syria.**

مقدمة:

توجد المعادن المُذابة في الماء بأشكال متعددة، تبعاً للاختلاف الواسع في نوعيته، إذْ توجد أحياناً على هيئة شوا رد موجبة مُميأة، وأحياناً أخرى على شكل مُعقَّدات أو أكاسيد، وتمر المعادن الموجودة في الماء بحالات أكسدة متعددة، وذلك تبعاً لنوعية المياه وقدرتها على القيام بعمليات الأكسدة والإرجاع، فالمياه الحاوية على كميات كبيرة من المركبات العضوية مثل: مخلفات الصرف الصحي، والمركبات الدبالية الناتجة عن تفكك المواد العضوية من أصل نباتي أو حيواني، ترتبط فيها الشوارد المعدنية مع ما تحتويه هذه المخلفات من مركبات عضوية مُشكلة مُعقَّدات ثابتة [1]. أما المياه الحاوية على كميات لا بأس بها من الأجسام الصلبة العالقة فإن القسم الأعظم من نزر المعادن الموجودة فيها تمتز على سطح هذه الأجسام، في حين يبقى القسم الأخر على شكل ذرات معدنية غير ذوابة.

تقسم العناصر وفقاً لوجودها الطبيعي في مياه البحر تبعاً لـ Bowen إلى قسمين رئيسن هما: العناصر التي توجد بتراكيز أعلى من 1µg/ml وتدعى بالعناصر الرئيسة، والعناصر التي توجد بتراكيز أقل من 1µg/ml وتدعى بالعناصر النزرة [2]. وعلى الرغم من أن بعض المعادن مثل: المغنزيوم، الحديد، النحاس، والتوتياء، تُعدّ من المغذيات الأساسية الدقيقة فإن بعضها الأخر مثل: الزئبق، الكادميوم، والرصاص تبدي في سلوكها تأثيرات سمية كبيرة بسبب اتحادها مع الكبريت الموجود في الأحماض الأمينية في البروتينات، مما يعني تداخلها في عمليات الوساطة الأنزيمية وتخريبها البناء الخلوي، ومن ثمّ لا تقتضي الحاجة وجودها ولو بكميات قليلة في جسم للكائن الحي. وعلى وجه العموم، تُعدّ المعادن الثقيلة بما فيها العناصر الأساسية المغذية، وبنسب متفاوتة سامة للإنسان والكائنات الحية الأخرى، وذلك إذا تبين أنها توجد بتراكيز مرتفعة[3,4].

يتغير تركيز العناصر النزرة في مياه البحر جغرافياً ومكانياً وباتجاه العمق، ويعود سبب هذا التغير عموماً إلى النشاطات البيولوجية والعمليات الفيزوكيميائية في المحيطات. وتُعدّ دراسة نزر العناصر المعدنية الثقيلة في نسج الحيوانات البحرية والرسوبيات إلى جانب المياه من الموضوعات الهامة التي تعطي مؤشراً واضحاً على التلوث الحاصل في البيئة عموماً والبيئة البحرية خصوصاً، وتساعد دراسة تراكيز هذه العناصر في القاعيات البحرية (ثنائيات المصراع) والأسماك في الحصول على معلومات واضحة عن مدى ارتفاع تراكيز هذه العناصر في مياه البحر، لوضع برنامج شامل يهتم بمراقبة مصادر التلوث البرية المختلفة للمياه الشاطئية بالمعادن الثقيلة.

أهمية البحث وأهدافه:

شملت هذه الدراسة بعض أنواع الكائنات الحية البحرية (قاعيات *Brachidonta variabilis* والأسماك *Tellina planate, Ruditapes decussatus Pinctada radiate,, Malleus regula, Mugil, Siganus luridus, Siganus rivulatus, Sardine*) بالإضافة إلى عينات مائية تمَّ اعتيانها من الموقع المدروس نفسه بهدف تحديد تراكيز نزر العناصر (As, Cd, Pb, Zn, Cr, Cu) في المياه الشاطئية ومقارنتها مع تراكيزها في النسج اللحمية للكائنات الحية البحرية من خلال العينات المدروسة بغية توضيح ارتفاع تراكيز هذه العناصر في الكائنات الحية البحرية بالمقارنة مع العينات المائية، مما يفسر الخاصة التراكمية للعناصر المعدنية ضمن العينات السمكية، التي بدت أقل قدرة على تجميع العناصر المعدنية من مياه البحر بالمقارنة مع الكائنات الحية البحرية الأخرى (قاعيات) التي تتمتع بخاصية ترشيح المياه، مما يعني إمكانية الاستفادة منها في تخليص المياه من العناصر المعدنية الثقيلة.

تمَّ تهضيم العينات الحيوانية باستخدام الطريقة الرطبة (Wet-Digestion method) بحمض الأزوت العالي النقاوة 65% في حمام مائي بدرجة الغليان. في حين جرى استخلاص العينات المائية باستخدام طريقة الاستخلاص (APDC-MIBK) بغية تحديدها بتقانة اللهب (Flame-AAS) وطريقة الاستخلاص ($APDC-CHCl_3$) من أجل تحديدها بتقانة التذرية الكهرحرارية.

مناطق الاعتيان:

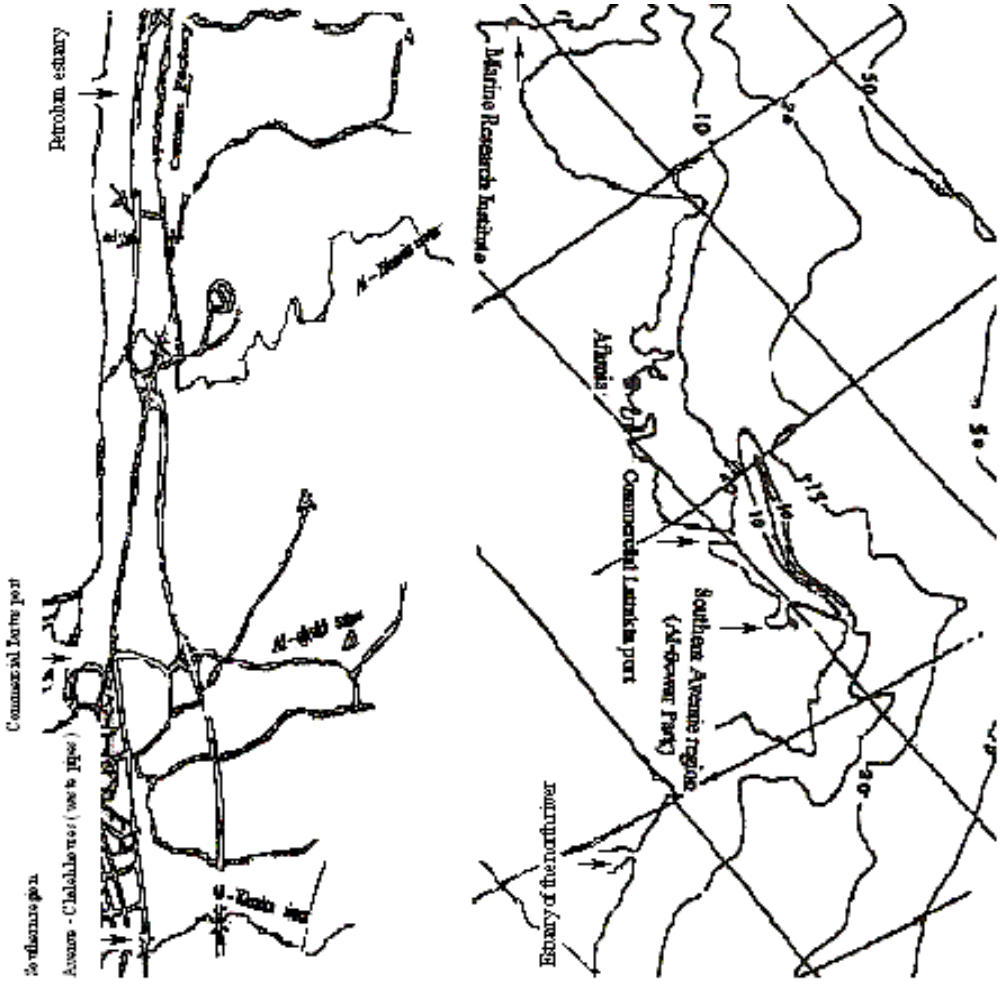
تمَّ أخذ العينات من ثلاث نقاط قريبة من الشاطىء المقابل لمدينة طرطوس، وثلاث نقاط أخرى قريبة من الشاطىء المقابل لمدينة اللاذقية. ويوضح الشكل (1) مناطق الاعتيان وفق الآتي:

طرطوس:

1- مصب نفط طرطوس. 2- مرفأ طرطوس التجاري. 3- منطقة طرطوس الجنوبية وتشمل الكورنيش والشاليهات (تحتوي مصبات صرف صحي).

اللاذقية:

1- منطقة أفاميا. 2- مرفأ اللاذقية التجاري. 3- منطقة اللاذقية الجنوبية القريبة من منتزه السوار ومسبح الشعب.



(a) (b)

الشكل (1): a) مناطق الاعتيان القريبة من شاطىء مدينة طرطوس.
b) مناطق الاعتيان القريبة من شاطىء مدينة اللاذقية.

الشروط التجريبية المستخدمة:

أجريت الدراسة باستخدام جهاز امتصاص ذري من نوع Varian موديل 220 يعمل وفق تقانات متعددة، وقد اعتمدت تقانة التذرية الكهرحرارية لتحديد نزر العناصر الآتية: (Cr, Cu, Cd, Pb) في العينات المائية والأحياء البحرية المدروسة، وتقانة اللهب في تحديد نزر عنصر التوتياء في جميع العينات المدروسة (مياه، أحياء)، وتمَّ تثبيت الشروط الآلية والحرارية تجريبياً وفق الجدولين(1,2).

الجدول (1): الشروط الآلية المعتمدة لعمل الجهاز وفق تقانة اللهب وتقانة التذرية الكهرحرارية

العنصرالمدروس	فتحة الشق (nm)	شدة التيار (mA)	طول الموجة (nm)	الزمن التكاملي للإشارة(sec)		اللهب المستخدم بتقانة الـ Flame-AAS	الغاز الحامل بتقانة الـETA-AAS
				ETA-AAS	Flame- AAS		
Zn	1	7	213.9	–	2	C_2H_2 - Air	–
Cd	0.5	5	228.8	2	–	–	Argon
Pb	0.5	12	283.3	2	–	–	Argon
Cr	0.5	8	357.9	2	–	–	Argon
Cu	0.5	6	324.8	2	–	–	Argon

الجدول (2): الشروط الحرارية المعتمدة لعمل الجهاز وفق تقانة التذرية الكهرحرارية

العنصرالمدروس	المرحلة	درجة الحرارة T(°C)		زمن التسخين (sec)	تدفق غاز الأرغون (l/min)
		عينات مائية	عينات أحياء		
Cd	تجفيف	130	130	50	3
	ترميد	300	300	15	3
	تذرير	1900	1900	2	Gas stop
	تنظيف	2100	2100	2	3
Pb	تجفيف	130	130	50	3
	ترميد	400	450	18	3
	تذرير	2200	2200	2	Gas stop
	تنظيف	2400	2400	2	3
Cr	تجفيف	130	130	55	3
	ترميد	600	800	20	3
	تذرير	2600	2600	2	Gas stop
	تنظيف	2800	2800	2	3
Cu	تجفيف	130	130	55	3
	ترميد	550	650	20	3
	تذرير	2550	2550	2	Gas stop
	تنظيف	2800	2800	2	3
As	تجفيف	120	120	55	3
	ترميد	600	650	20	3
	تذرير	2500	2500	2	Gas stop
	تنظيف	2600	2600	2	3

النتائج والمناقشة:

مياه البحر:

توجد عموماً في مياه البحر دقائق عالقة، ويُفضل عند تحليل مياه البحر فصل هذه الدقائق عن الأجزاء المُذابة وتحليلها تحليلاً منفصلاً. يظهر الجدول (3) النتائج التحليلية المرجعية ما بين مياه بحر مُرشحة وأخرى غير مُرشحة حيث تمَّ إدراج الحدود العليا والدنيا لتراكيز المعادن في الدقائق العالقة والمياه [2]، وكما هو موضح في الجدول (3) فإن محتوى الدقائق من نزر معادن (Ni, Cu, Cd, Zn) على عمق 1800m أقل من 1% من قيمة التركيز الكلي لكل معدن في مياه البحر غير المرشحة، وهكذا فإن ترشيح مياه الأعماق قبل التحليل لن يقود بالضرورة إلى ظهور اختلافات ملحوظة[2].

الجدول (3): مقارنة النتائج التحليلية لبعض العناصر الثقيلة في عينات لمياه بحر مُرشحة وأخرى غير مُرشحة تمَّ استخلاصها وتحديدها وفق تقانة الامتصاص الذري.

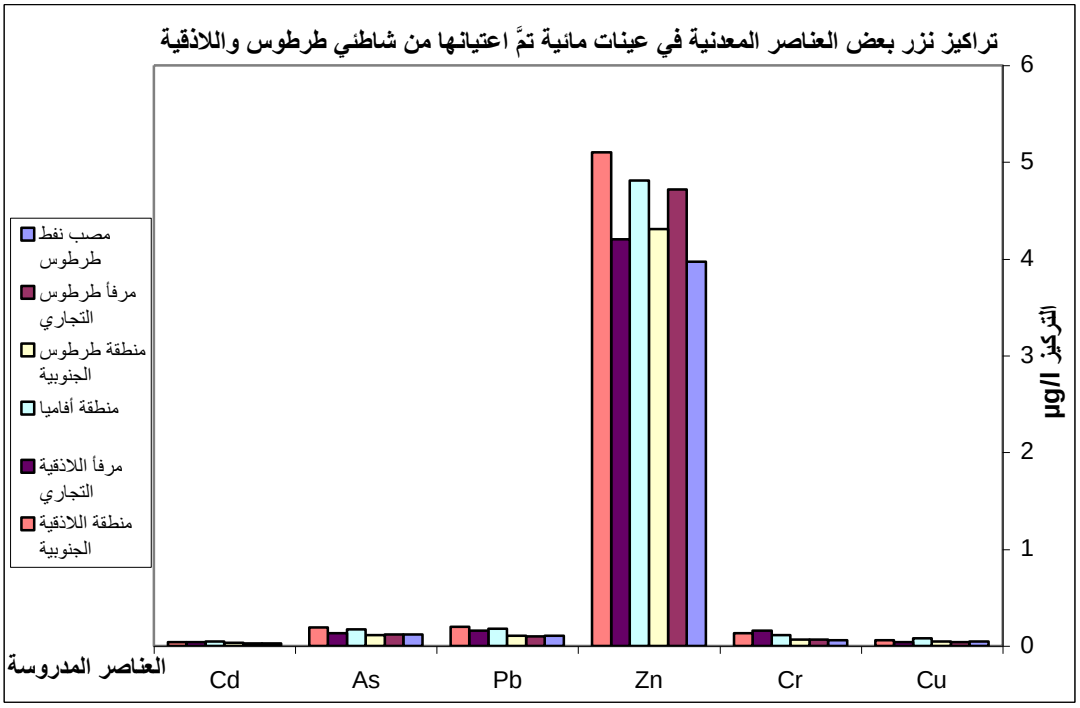
العينة	Cu µg/l	Cd µg/l	Zn µg/l	Ni µg/l
25 m: مياه غير مُرشحة	0.109-0.110	0.0309-0.0315	0.024-0.028	0.320-0.332
مياه مُرشحة دقائق مُعلقة	0.104-0.111 0.001-0.009	0.0255-0.0288 0.0004-0.001	0.022-0.031 0.001-0.007	0.321-0.325 0.001-0.006
1800 m: مياه غير مُرشحة مياه مُرشحة دقائق مُعلقة	0.170-0.173 0.158-0.162 0.0015-0.003	0.102-0.107 0.107-0.109 0.00005	0.579-0.588 0.525-0.565 0.0015-0.002	0.556-0.693 0.603 - - 0.005-0.010

يُلحظ من الجدول (3) أن تركيز العناصر في الدقائق المُعلَّقة وعلى عمق 25 m تراوحت على النحو الآتي: 0.3-1.81%, 4.2-25, 1.3-3.2, 0.92-8.2 من قيمة التركيز الأعظمي الكلي للعناصر (Cu, Cd, Zn, Ni) على الترتيب في العينات المائية غير المُرشحة، آخذين بالحسبان ضرورة تفحص عينات مياه البحر بعناية قبل إجراء التحليل، والقيام بالإجراءات اللازمة حرصاً على عدم حصول تلوث محتمل ناجم عن المواد المُستخدمة في الترشيح، أو من جهاز الترشيح نفسه، أو من حدوث امتزاز لنزر العناصر المعدنية على سطح المُرشح مما يقود في النهاية إلى أخطاء ملحوظة.

يبين الجدول (4) النتائج التحليلية لنزر المعادن (Cd, As, Pb, Zn, Cr, Cu) المأخوذة على عمق يتراوح بين 15-25 m في مياه بعض مناطق الشاطىء السوري المقابل لمدينتي طرطوس واللاذقية، ولدى مقارنة النتائج التحليلية التي حصلنا عليها في الجدول (4) والشكل (2) مع النتائج المرجعية في الجدول (3)، نلحظ ارتفاع تراكيز نزر عنصر التوتياء (3.97-5.10 µg/l) في العينات المائية المدروسة بالمقارنة مع تراكيز العنصر نفسه في الدراسة المرجعية، وكذلك بالمقارنة مع تراكيز (Cd, As, Pb, Cr, Cu) التي تراوحت بين (0.042-0.080 µg/l) و (0.061-0.160 µg/l) و (0.10-0.197 µg/l) و (0.113-0.193 µg/l) و (0.025-0.043 µg/l) على التوالي في العينات نفسها، أما فيما يخص معدني النحاس والكادميوم فوجد أن تركيزهما أصغر مما ذكر مرجعياً.

الجدول (4): تراكيز نزر بعض العناصر المعدنية في عينات مائية تمَّ اعتيانها من شاطئي طرطوس واللاذقية.

العنصر / المنطقة المدروسة	Cu µg/l	Cr µg/l	Zn µg/l	Pb µg/l	As µg/l	Cd µg/l
مصب نفط طرطوس	0.046	0.061	3.970	0.109	0.119	0.026
مرفأ طرطوس التجاري	0.042	0.066	4.720	0.100	0.119	0.025
منطقة طرطوس الجنوبية	0.047	0.065	4.310	0.109	0.113	0.030
منطقة أفاميا	0.080	0.110	4.810	0.181	0.172	0.043
مرفأ اللاذقية التجاري	0.040	0.160	4.200	0.160	0.129	0.041
منطقة اللاذقية الجنوبية	0.060	0.130	5.100	0.197	0.193	0.039



الشكل (2): تراكيز نزر بعض العناصر المعدنية في عينات مائية تمَّ اعتيانها من شاطئي طرطوس واللاذقية.

<u>الأسماك:</u>

تجدر الإشارة إلى أن معظم المعادن لا تذوب في الماء المعتدل والقلوي، وعوضاً عن ذوبانها تمتز هذه العناصر بسرعة على المواد الدقيقة أو تمتص من قبل الكائنات الحية. يمكن أيضاً على نحو مختلف عن حالة المياه الحمضية أن نحصل في حالة الأوساط المعتدلة أو القلوية على صورة مخادعة أو مُضللة لدرجة التلوث المعدني، وفي بعض الحالات يمكن أن تقودنا إلى الاستخفاف بالدلائل المُعبِّرة عن التركيز الكلي للمعدن في المياه المدروسة. وعلى الرغم من الشكوك المثارة حول قدرة المعادن الملتصقة أو المُمتزة على المواد الدقيقة العالقة أن تمارس تأثيراً سمياً مباشراً على الأحياء المائية، فإنه مما لا شك فيه أن الأوساط الحمضية قادرة على طرح بعض هذه المعادن في القناة الهضمية للمغذيات الدقيقة، أو دفعها لتمتص بوساطة الخياشم خلال عملية ضخ الماء.

تُعدّ دراسة التركيب الطبيعي للكائنات الحية البحرية من الموضوعات البحثية الهامة في الكيمياء البحرية، وعلى وجه العموم فإن تراكيز العناصر المعدنية في الكائنات الحية أعلى بكثير من تراكيزها في مياه البحر، نظراً لأن الكائنات الحية البحرية تمتص المواد المُغذية ونزر العناصر من مياه البحر، ثمَّ تقوم بتركيزها داخل أجسامها. ويبين الجدول (5) تراكيز بعض العناصر المعدنية في عينات بعض العوالق الحيوانية والعوالق النباتية من محطات مفتوحة على المحيط بين كاليفورنيا وهاواي بالمقارنة مع تراكيزها في العينات المائية[5,6].

الجدول (5): متوسط تراكيز بعض العناصر في العوالق الحيوانية (µg/g وزن جاف) والعوالق النباتية (µg/g وزن رطب) والمياه(µg/l).

العنصر / العينة	Cu	Zn	Pb	Fe	Ag	Cd	Hg
المياه	0.1	0.1	0.003	-	-	-	0.001
العوالق النباتية	3.2	19.0	1.070	224	0.20	1.5	0.190

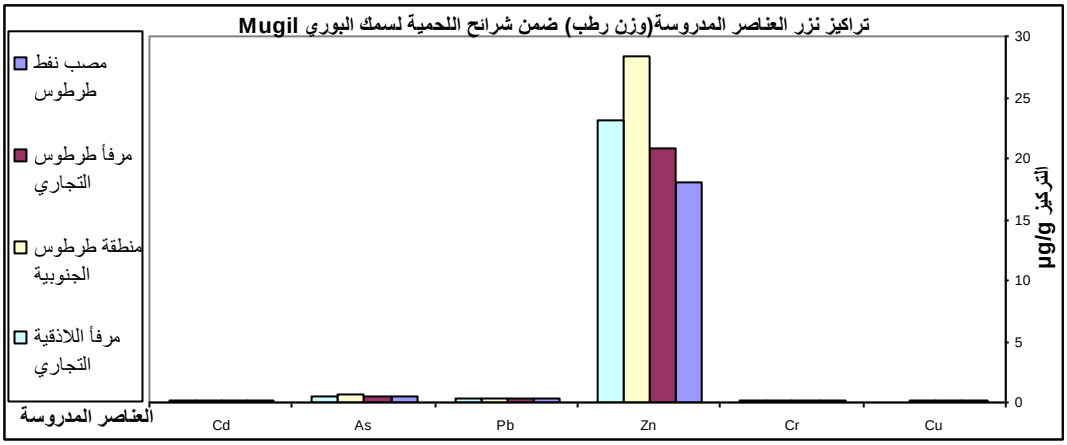
0.140	2.3	0.25	580	8.500	260.0	13.9	**العوالق الحيوانية**

يُلحظ من الجدول (5) أن تراكيز العناصر في العوالق النباتية أعلى بعدة مراتب كِبَّر من تراكيزها في المياه، وتبدي المعادن الأربعة الأولى على الأقل ارتفاعاً في تراكيزها ضمن العوالق الحيوانية عن تراكيزها في العوالق النباتية، وهذا ما يذكرنا بمفهوم تعاظم السلسلة الغذائية.

يُعدّ تركيز العناصر في الكائنات الحية غير منتظم وليس له قاعدة ضبط مُحدَّدة أحياناً، واعتماداً على المراجع تُعدّ العناصر المتراكمة في بعض الأحيان خاصة ومُحدِّدة لنوع الكائن الحي، وأحياناً أخرى غير خاضعة وغير مُحدِّدة لنوعه [2] لذلك فإن تراكيز العناصر يمكن أن تكون لها صلة رئيسة بالسلسلة الغذائية [1,2]. ويوضح الجدولين (6,7) والشكلين (3,4) تراكيز نزر بعض العناصر المعدنية في سمك البوري *Mugil* وسمك السردين *Sardine* من المياه الشاطئية للساحل السوري المقابل لمدينتي طرطوس واللاذقية.

الجدول (6): تراكيز نزر العناصر المدروسة(وزن رطب) ضمن شرائح اللحمية لسمك البوري *Mugil*.

Cd µg/g	As µg/g	Pb µg/g	Zn µg/g	Cr µg/g	Cu µg/g	العنصر / المنطقة المدروسة
0.086	0.433	0.374	18.08	0.138	0.104	**مصب نفط طرطوس**
0.087	0.474	0.362	20.81	0.151	0.101	**مرفأ طرطوس التجاري**
0.089	0.607	0.403	28.44	0.162	0.114	**منطقة طرطوس الجنوبية**
0.120	0.520	0.347	23.08	0.147	0.066	**مرفأ اللاذقية التجاري**

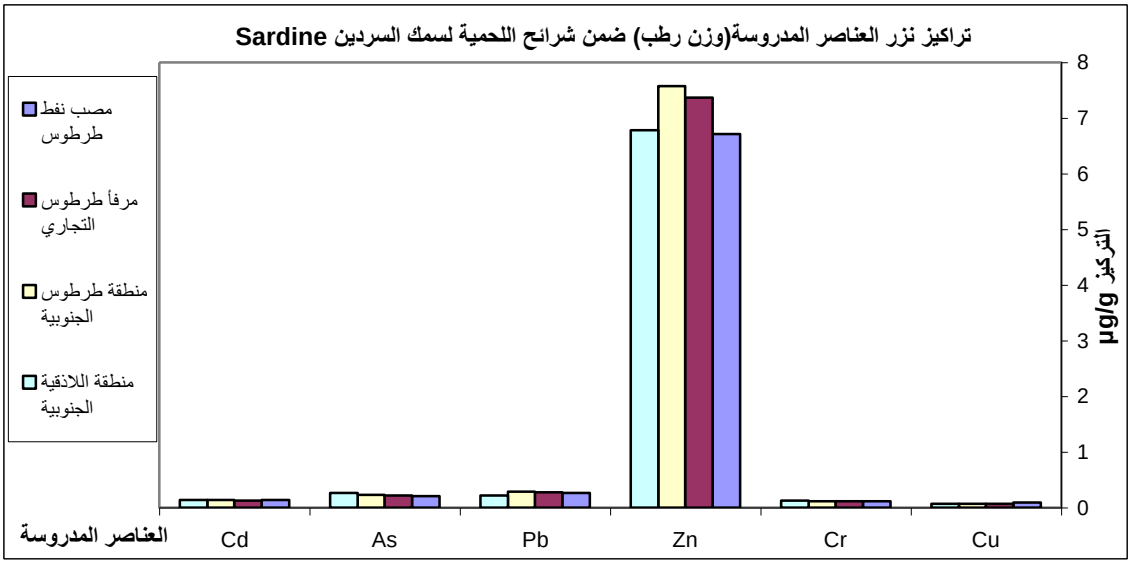


الشكل (3): تراكيز نزر العناصر المدروسة(وزن رطب) ضمن شرائح اللحمية لسمك البوري *Mugil*.

الجدول (7): تراكيز نزر العناصر المدروسة(وزن رطب) ضمن شرائح اللحمية لسمك السردين *Sardine*.

Cd µg/g	As µg/g	Pb µg/g	Zn µg/g	Cr µg/g	Cu µg/g	العنصر / المنطقة المدروسة
0.139	0.212	0.270	6.712	0.112	0.092	**مصب نفط طرطوس**
0.132	0.224	0.277	7.370	0.113	0.064	**مرفأ طرطوس التجاري**

منطقة طرطوس الجنوبية	0.073	0.111	7.580	0.290	0.233	0.139
منطقة اللاذقية الجنوبية	0.071	0.127	6.783	0.223	0.260	0.136



الشكل (4): تراكيز نزر العناصر المدروسة(وزن رطب) ضمن شرائح اللحمية لسمك السردين *Sardine*.

يوضح الجدولين (6,7) والشكلين (3,4) ارتفاع تراكيز نزر العناصر المدروسة في سمك البوري بالمقارنة مع تراكيز تلك العناصر في سمك السردين، وهذا مرده بالدرجة الأولى إلى الفعل التراكمي وارتفاع الوزن الكلي لسمك البوري بالمقارنة مع سمك السردين، وبدا ذلك واضحاً إلى حد كبير بالنسبة لعنصر التوتياء الذي تراوحت تراكيزه بين (18.08-28.44 µg/g) عند سمك البوري و (6.712-7.580 µg/g) عند سمك السردين، وهو ما يفسر الفرضية المبنية على الدور الذي يؤديه عنصر التوتياء في نمو الأنسجة عند الكائنات الحية.

تتلقى الأحياء البحرية ملوثات متعددة من الوسط البيئي الذي تعيش فيه (ماء بحر، رسوبيات، دقائق المواد المُعلَّقة والغذاء). وأظهرت الدراسات الميدانية والمخبرية الدور المهم الذي يعكسه تحديد تراكيز الملوثات في الكائنات البحرية كمؤشر على نسبة وجود هذه الملوثات في البيئة عموماً والبيئة البحرية خصوصاً. ويستخدم العلماء مصطلحاً يدعى بمفهوم التراكم الحيوي يمكن من خلاله تعرّف مدى تلوث البحار بنواتج النشاط البشري (ما تطرحه خطوط أنابيب الصرف الصحي من اليابسة وسفن النقل) [7].

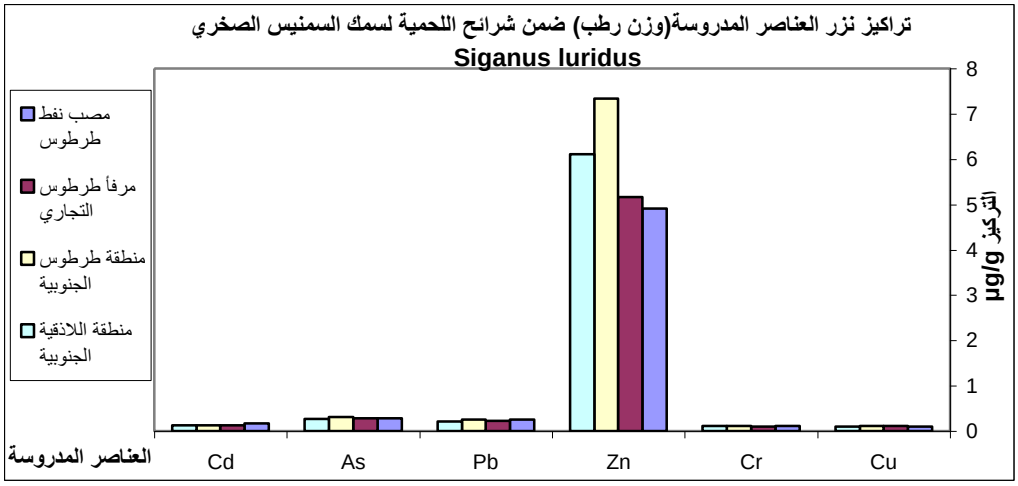
اتسع وتزايد اهتمام العالم في السنوات الأخيرة بتلوث البيئة البحرية بالعناصر الثقيلة، وعرفت العناصر بسميتها نظراً لقدرتها على التراكم في المتعضيات البحرية [8]، وهو ما يُهدد الأحياء عموماً والإنسان خصوصاً. وتتصف الأسماك بقدرتها على تجميع العناصر الثقيلة من مياه البحر والرسوبيات [9,10].

يترتب على العمليات النوعية المؤدية إلى حدوث تزايد في نزر المعادن وامتزازها من قبل الرسوبيات ظهور تأثير واضح على استمرارية هذه الملوثات وسميّتها وامتصاصها ونقلها إلى الأسماك [11]، وانطلاقاً من مفهوم التراكم الحيوي تبدو العلاقة بين قدرة النسج على تركيز العناصر وآلية تراكمها في الأسماك مُعقَّدة ومتشابكة للغاية [9]، وهذا ما يعطي مؤشراً واضحاً على ارتباط التأثير القوي لنزر المعادن بالمواصفات النوعية للكائن الحي البحري. وقد أكدت دراسات

سابقة ومتلاحقة للنظام البحري بين المياه والأسماك من جهة، والمياه والرسوبيات من جهة أخرى، وجود مثل هذا الارتباط [12]، وهكذا يمكن لصنف واحد من الأسماك، وتحت شروط مائية مُحدَّدة، أن يعطي مؤشراً واضحاً على نسبة العناصر التي يتم نقلها إلى البيئة المائية تبعاً لتغيرات النشاط البشري. ويوضح الجدولان(8,9) والشكلان (5,6) تراكيز نزر بعض العناصر المعدنية في سمك السمنيس الصخري *Siganus luridus* وسمك السمنيس الرملي *Siganus rivulatus* من المياه الشاطئية للساحل السوري المقابل لمدينتي طرطوس واللاذقية.

الجدول (8): تراكيز نزر العناصر المدروسة(وزن رطب) ضمن شرائح اللحمية لسمك السمنيس الصخري *Siganus luridus*.

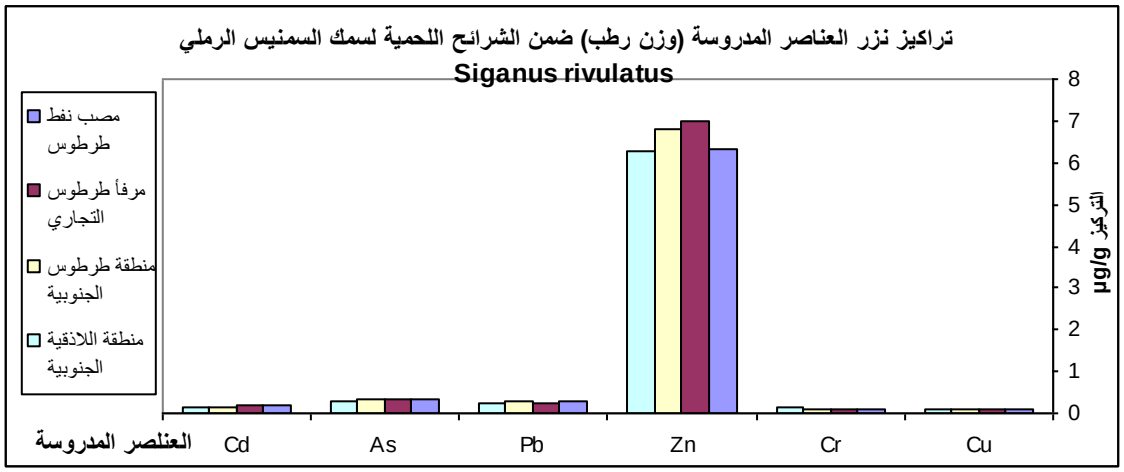
Cd µg/g	As µg/g	Pb µg/g	Zn µg/g	Cr µg/g	Cu µg/g	العنصر / المنطقة المدروسة
0.167	0.283	0.257	4.910	0.107	0.104	مصب نفط طرطوس
0.127	0.278	0.231	5.162	0.095	0.111	مرفأ طرطوس التجاري
0.133	0.305	0.257	7.340	0.112	0.115	منطقة طرطوس الجنوبية
0.127	0.263	0.217	6.110	0.117	0.103	منطقة اللاذقية الجنوبية



الشكل (5): تراكيز نزر العناصر المدروسة(وزن رطب) ضمن شرائح اللحمية لسمك السمنيس الصخري *Siganus luridus*.

الجدول(9): تراكيز نزر العناصر المدروسة(وزن رطب) ضمن شرائح اللحمية لسمك السمنيس الرملي *Siganus rivulatus*.

Cd µg/g	As µg/g	Pb µg/g	Zn µg/g	Cr µg/g	Cu µg/g	العنصر / المنطقة المدروسة
0.172	0.347	0.270	6.320	0.107	0.106	مصب نفط طرطوس
0.178	0.312	0.256	6.973	0.101	0.112	مرفأ طرطوس التجاري
0.153	0.332	0.283	6.797	0.114	0.107	منطقة طرطوس الجنوبية
0.150	0.280	0.233	6.257	0.120	0.117	منطقة اللاذقية الجنوبية



الشكل (6): تراكيز نزر العناصر المدروسة(وزن رطب) ضمن شرائح اللحمية لسمك السمنيس الرملي *Siganus rivulatus*.

يوضح الجدولان (8,9) والشكلان (5,6) تقارباً في تراكيز نزر العناصر المدروسة المُسجلة عند كلا النوعين من سمك السمنيس الصخري والرملي *Siganus luridus* و *Siganus rivulatus* وانخفاضاً في تراكيزها بالمقارنة مع تلك المسجلة عند سمك البوري *Mugil*، وعلى وجه الخصوص بالنسبة لعنصر التوتياء، إذْ سجلت تراكيزه عند سمك السمنيس (4.910-7.340 µg/g) قيماً أدنى بثلاثة إلى أربعة أضعاف عما هي عليه عند سمك البوري (18.08-28.44 µg/g).

القاعيات:

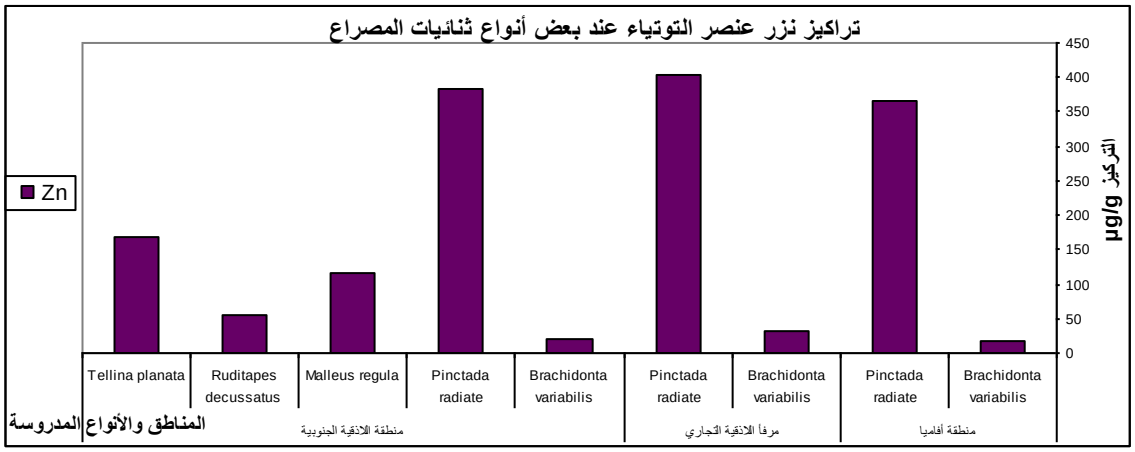
تشير الدراسات إلى أن القاعيات الحية الحيوانية تكون الأكثر تأثراً تأثيراً مباشراً بتراكيز المعادن في الرسوبيات، ذلك لأن القاعيات الحية البحرية تشكل المخزون النهائي للمواد الدقيقة التي يتم غسلها ضمن الأنظمة المائية، فالرسوبيات التي توجد قرب مجاري الصرف الصحي تحتوي غالباً على سويات مرتفعة ارتفاعاً غير طبيعي من تراكيز العناصر المعدنية، خصوصاً إذا كان خط التصريف يتلقى مباشرةً نواتج التفريغ الواردة من المصانع التي تستفيد بطريقة ما أو بأخرى من العناصر المعدنية من دون أن تقوم مسبقاً بالتخلص من هذه المعادن على نحو كافٍ وملائم قبل طرحها في مياه الصرف، ومما تجدر الإشارة إليه، هو أن هذه المعادن تستطيع بعد سنوات عدة، وتحت شروط ملائمة، أن ترشح خارج الرسوبيات، وذلك بعد أن يتم التوقف عن ضخ تفريغ الملوثات، مؤدية بذلك إلى تلوث العمود المائي. وهذا ما يقودنا في النهاية إلى قناعة مفادها أن الاستمرار في تحديد سويات تراكيز المعادن في الدقائق المُعلَّقة والأحياء المائية والرسوبيات سيزودنا باستمرار بمعلومات مهمة تشكل مؤشراً عالي الحساسية للدلالة على مدى التلوث الناجم عن المعادن بالمقارنة مع القياسات المتبعة لتحديد تراكيز المعادن الذائبة في المياه.

يؤدي تفحص نسب تراكيز المعادن في ثنائيات المصراع *Bivalvia* مثل بلح البحر *Mussels* والمحار *Oysters* إلى توافر معلومات عن سويات هذه المعادن ونسب وجودها في مياه البحر. وقد تطورت هذه الفكرة بصورة أكثر شمولية من خلال البرامج الحديثة التي اهتمت بمراقبة عملية ضبط المعادن الواردة إلى مياه البحر نتيجة النشاطات المختلفة (صناعية، زراعية واجتماعية). وقد ترتب على صعوبة إجراء التحليل المباشر لمياه البحر، بسبب التراكيز المنخفضة جداً لكثير من المعادن في المياه الشاطئية ضرورة البحث عن بعض أنواع الكائنات الحية البحرية التي تُلحظ بوضوح وبكميات وفيرة في المياه من أجل الاستفادة منها كمراقب حيوي. ويوضح الجدول (10) والشكلان

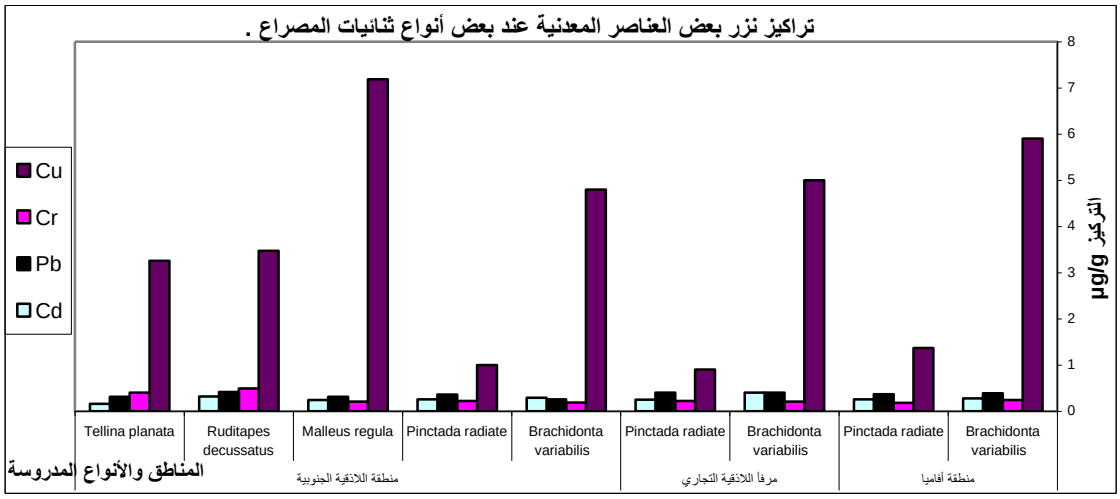
(7,8) تراكيز نزر بعض العناصر المعدنية عند نوعين من أنواع ثنائيات المصراع *Brachidonta variabilis* و *Pinctada radiate* في المياه الشاطئية للساحل السوري المقابل لمدينة اللاذقية.

الجدول(10): تراكيز نزر بعض العناصر المعدنية عند بعض أنواع ثنائيات المصراع *Brachidonta variabilis* و *Pinctada radiate*.

Cd µg/g	Pb µg/g	Zn µg/g	Cr µg/g	Cu µg/g	العنصر / النوع	المنطقة المدروسة
0.28	0.390	17.50	0.24	5.90	***Brachidonta variabilis***	منطقة أفاميا
0.26	0.366	365.55	0.18	1.37	***Pinctada radiate***	
0.40	0.400	30.70	0.21	5.00	***Brachidonta variabilis***	مرفأ اللاذقية التجاري
0.25	0.400	403.25	0.22	0.90	***Pinctada radiate***	
0.29	0.255	19.55	0.19	4.80	***Brachidonta variabilis***	منطقة اللاذقية الجنوبية
0.26	0.360	382.45	0.22	1.00	***Pinctada radiate***	
0.24	0.310	116.42	0.21	7.19	***Malleus regula***	
0.32	0.420	56.48	0.49	3.47	***Ruditapes decussatus***	
0.16	0.310	168.75	0.40	3.26	***Tellina planata***	



الشكل (7): تراكيز نزر عنصر التوتياء عند بعض أنواع ثنائيات المصراع.



الشكل (8): تراكيز نزر Cd, Pb, Cr, Cu عند بعض أنواع ثنائيات المصراع.

يوضح الجدول (10) والشكلان (7,8) ارتفاع تراكيز نزر العناصر في القاعيات الحية المدروسة بالمقارنة مع الأسماك، ويعود ذلك بالدرجة الأولى إلى قدرة هذه الكائنات الحية على تجميع العناصر الثقيلة وبقدرة مرتفعة على ترشيح المياه، وبدا ذلك واضحاً بالنسبة لعنصر التوتياء الذي تراوحت تراكيزه ما بين 17.50 µg/g عند *Brachidonta variabilis* في منطقة أفاميا و 403.25 µg/g عند *Pinctada radiate*، كما لحظ أيضاً ارتفاع تركيز نزر عنصر التوتياء عند النوع *Pinctada radiata* 403.25 µg/g, 382.45 µg/g, 365.55 µg/g في منطقة أفاميا ومنطقة اللاذقية الجنوبية ومرفأ اللاذقية التجاري على التوالي بالمقارنة مع الأنواع الأخرى 30.70 µg/g, 19.55 µg/g, 17.50 µg/g في المناطق نفسها، نظراً لارتفاع وزنه بالمقارنة مع غيره من الكائنات الحية الأخرى المدروسة، مما يفسر دور عنصر التوتياء في نمو الأنسجة عند الكائنات الحية.

تسهم عوامل متعددة في تعقيد التفسيرات المترتبة على نتائج تحديد تراكيز المعادن في أجسام الكائنات الحية المستخدمة في المراقبة الحيوية. فعلى سبيل المثال، تؤدي كل من العوامل الآتية (الحجم، العمر، فصل الاعتيان، الجنس، التوضع الشاقولي على الساحل، الملوحة ودرجة حرارة البيئة المحيطة) دورها في ارتفاع تراكيز المعادن أو انخفاضها عند ثنائيات المصراع، وذلك تبعاً للتداخلات بين هذه العوامل[13]، وهكذا يجب التسليم بأن هذه العوامل المفترضة تؤدي دوراً بارزاً في الدراسة المعتمدة في مقارنة تراكيز العناصر في مياه البحر باستخدام ثنائيات المصراع. وهذا ما يقتضي اعتيان الكائنات الحية المستخدمة في عملية المراقبة بحجوم متساوية من مواقع الاعتيان المتشابهة، وفي الفترة الزمنية نفسها من السنة[14]. ولإعطاء فكرة واضحة عن معدل ارتفاع تراكيز نزر العناصر المذكورة في النسج اللحمية للحيوانات البحرية، تمت وفق الجدول (11) مقارنة نتائج الدراسة مع نتائج أخرى لبعض الدراسات على حوض المتوسط وخارجه، وقد لُحظ انخفاض في تراكيز عناصر (Cu, Cr, Pb, Cd, As)، وتقارب إلى ارتفاع في تركيز عنصر التوتياء [15, 16, 17, 18, 19, 20, 21].

الجدول(11): متوسط تراكيز نزر العناصر (As, Cd, Pb, Zn, Cr, Cu) في بعض أنواع الأسماك والقاعيات (µg/g) والمياه(µg/l) ضمن مناطق مختلفة من حوض المتوسط وخارجه.

مكان الدراسة	العنصر / النوع	Cu µg/g	Cr µg/g	Zn µg/g	Pb µg/g	Cd µg/g	As µg/g
سواحل تركيا	***Mugil sp.***	5.3-6.5	5.3-7.0	9.1-41.3	13.0-21.3	1.3-2.9	--
	Mugil spp.	0.902	1.65	24.2	33.03	0.22	--
	Mulles surmuletus	0.62-2.301	0.229-1.11	3.096-6.73	--	--	--
	Thunnus thynnus*	1.254	0.587	6.80	--	--	--
	Sardine pilcharadus	0.7	0.64	6.11	--	--	--
	Ruditapes decussates*	1.606	0.77	35.68	4.103	0.33	--
	Mutilus galloporovincialis	6.5	5.5	60.5	15.75	2.15	--
سواحل لبنان	***Parapenaeus longirostris***	5.20-7.60	0.025-0.054	12.30-16.80	--	--	--
	Mullus barbatus	0.4-0.55	0.17-1.98	2.86-3.20	2.05-2.30	--	--
	Mutilus galloporovincialis	6.4-10.36	6.70-25.73	146.0-210.3	--	--	--
خليج سالونيك	***Mugil sp.***	0.69-1.11	0.57-2.72	4.03-4.38	2.90-3.18	0.17-0.26	--
بحر الأدرياتيك	أسماك شاطئية	0.2	-	4.40	--	--	4.0
سواحل فرنسا	***Cerastoderm glucum***	10.3	-	159.0	6.5	3.7	--
سواحل الجزائر	***Mulles surmuletus***	--	-	2.16	--	0.107	--
	Perna perna*	1.33	-	188.0	0.38	0.410	--
العراق	***Arius maculatus****	0.32-0.195	0.076-0.280	1.04-6.763	0.08-0.40	0.08-0.12	0.6-3.8
	Pomadysis maculatus*	0.83	5.20	7.22	11.63	0.26	--

	*Rastrelliger kanaguata**	1.56	8.51	19.83	0.14	0.36	--
ساحل اللاذقية	*Brachidonta variabilis**	5.0-5.90	0.21-0.24	17.50-30.70	0.390-0.40	0.14-0.28	--
	*Pinctada radiate**	0.9-1.37	0.18-0.22	365.6- 403.3	0.366-0.40	0.25-0.26	--
	*Mugil***	0.066	0.147	23.08	0.347	0.12	0.52
	*Siganus luridus***	0.11	0.117	6.11	0.127	0.127	0.25
	*Siganus rivulatus***	0.12	0.120	6.257	0.233	0.15	0.28
	*Sardine***	0.07	0.127	6.783	0.233	0.136	0.26
ساحل طرطوس	*Mugil***	0.105	0.153	23.93	0.377	0.098	0.54
	*Siganus luridus***	0.107	0.100	6.022	0.250	0.151	0.28
	*Siganus rivulatus***	0.11	0.112	6.587	0.315	0.162	0.33
	*Sardine***	0.077	0.109	7.057	0.284	0.137	0.22
مياه بحر	*شاطىء وبلز الشمالية*	3.1-5.3	–	–	–	0.51-0.64	–
	مياه بحر مفتوحة	0.2-4.0	0.04-0.07	1-8	0.02-0.4	0.02-0.25	–
	خليج جبلا اليونان	2.4-3.3	–	3.0-7.8	2.4-6.0	–	–
	شاطىء بانياس	0.168-1.087	0.05-0.672	2.397-30.27	0.165-3.543	0.007-0.268	-
	ساحل طرطوس	0.042-0.047	0.061-0.066	3.97-4.72	0.10-0.109	0.025-0.030	0.113-0.119
	ساحل اللاذقية	0.04-0.08	0.11-0.16	4.20-5.10	0.160-0.197	0.039-0.043	0.129-0.193

*** أنواع تنتمي إلى صف ثنائيات المصراع (Bivalvia)** **** أنواع من الأسماك**

الاستنتاجات والتوصيات:

يمكن تقييم واقع تلوث المياه الشاطئية لبعض مناطق الساحل السوري، ونستنتج مما سبق النتائج الآتية:

1- نجد بمقارنة تراكيز العناصر المدروسة في عينات الأسماك والقاعيات المدروسة مع مثيلاتها في العينات المائية، وفي جميع المواقع المدروسة، ظهور ارتفاع ملحوظ في تراكيز العناصر في العينات السمكية والقاعيات بالمقارنة مع العينات المائية، وتُفسر هذه الظاهرة الخواص التراكمية للعناصر المعدنية ضمن النسج اللحمية للكائنات الحية وقدرتها على تجميع هذه العناصر من مياه البحر وقد تمَّ تأكيدها في دراسات سابقة.

2- ارتفاع تراكيز العناصر المدروسة في عينات القاعيات الحيوانية بالمقارنة مع عينات الأسماك، لما تتمتع به هذه الحيوانات من خاصية ترشيح للمياه التي تمَّ تأكيدها في دراسات سابقة.

3- ارتفاع في تراكيز نزر عناصر الـ As, Pb, Zn في منطقة مرفأ اللاذقية التجاري بالمقارنة مع المواقع الأخرى، كونه مركزاً زاخراً بالنشاطات البشرية التي تعود بالدرجة الأولى إلى حركة نقل البضائع من المرفأ وإليه (شاحنات النقل) وما تطرحه السفن من مخلفات أثناء التفريغ والتحميل، في حين تبدي بقية العناصر (Cd, Cr, Cu) تقارباً في تراكيزها في جميع مواقع الدراسة.

4- ارتفاع تركيز عنصر التوتياء في عينات سمك البوري *Mugil* بمعدل 4–6 مرات بالمقارنة مع العينات السمكية الأخرى، وذلك في جميع المواقع المدروسة. ويفسر الارتفاع في كمية التوتياء الدور التراكمي الانتقائي لفصائل الأسماك المختلفة شريطة أخذ عمرها بالحسبان.

5- يُلحظ ارتفاع تراكيز نزر المعادن في أجسام الكائنات الحية المائية إلى عدة مراتب كِبَّر أعلى من تراكيزها في المياه، وهو ما يؤكد صحة الفرضية القائلة بأن هذه العناصر المعدنية يزداد تركيزها تصاعدياً مع ارتفاع المستويات في السلسلة الغذائية المائية بشكل يتناسب مع تعاظم هذه السلسلة.

6- انخفاض تراكيز نزر العناصر (Cu, Cr, Pb, Cd, As) عموماً في العينات السمكية والقاعيات والمياه، وارتفاع إلى تقارب في تراكيز نزر عنصر التوتياء بالمقارنة مع دراسات مرجعية ضمن مناطق مختلفة من حوض المتوسط وخارجه.

المراجع:

[1].FAREY J. B., *"Water and effluents"*. Atomic absorption spectrometry, J. E. Cantle Elsevier Scientific Publishing Company-Amsterdam, Netherlands, 1982, 67-94.

[2]. HARAGUCHI H., FUWA K., *"Marine analysis by atomic absorption spectrometry"*. Atomic absorption spectrometry, J. E. Cantle Elsevier Scientific Publishing Company-Amsterdam, Netherlands, 1982, 95-122.

[3]. ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY. *"Maximum contaminant level goals and national primary drinking water regulation for lead and copper"*. Final Rule, Federal Register, 1991, 56(110), 26460-26564.

[4]. محمد، عصام.، صالح، فؤاد.، "الكيمياء البيئية". منشورات جامعة تشرين 2006، 336.

[5]. DLNR *"Hawaii Fisheries Plan 1985"*. Dept. of Land and Natural Resources. Division of Aquatic Resources. State of Hawaii. Honolulu, HI. 1985, 163.

[6]. MARTIN J. M., WHITE FIELD M., *"The significance of the river input of chemical elements to the ocean"*. In C. S. Wong (Ed.), Trace metals in seawater, Proceedings NATO Advanced Research Inst., Erice, Italy Plenum, NY, March 30- April 1 (1981), 265-296.

[7].UNEP.,*" Guidelines for monitoring chemical contaminants in the sea using marine organisms"*. Reference Methods for Marine Pollution Studies, 1993, No.6.

[8].WATLING H. R., *"Accumulation of seven metals by Erassostreagigas, C. Margaritacene, Perna Perna, and Chloromytilus Meridionalis"*. Bull. Environ. Contam. Toxicol., 1983, 30, 213-320.

[9]. ASHRAF M., TARIQ J., JAFFER M., *"Trace metals in fish, sediment and water from the south-west coast of the Arabian sea, Pakistan"*. Toxicol. Environ. Chem., 1992, Vol.34, 99-104.

[10].COHEN T., QUE HEE S.S., AMBROSE F.R., *"Trace metals in fish and invertebrates of three California coastal wetlands"*. Mar. Poll., 2001, 42, N0.3, 224-232.

[11]. BURTON G. A., LANZA G. R., *"Sediment microbial activity tests for the detection of toxicant impacts"*. In Cardwell R.D., Purdy R., Bahner R.C., (eds.). Aquatic

Toxicology and Hazard Assessment. ASTMSTP 854. American Society for Testing and Materials, Philadelphia, PA, 1985, 214.

[12].LELAND H. V., SHULA S. S., SHIMP N. F.,*"Factors affecting distribution of lead and other trace elements in sediments of southern lake Michigan"*. In Singer P. C.,(ed.). Trace Metals and Metal-Organic Interactions in Natural Waters, Ann Arbor Science Publisher, Ann Arbor, MI, 1974, 89-129.

[13].NAS, *"The international Mussel Watch"*.U.S.National Academy of sciences, xvi + 248.

[14].GOLDBERG D.E., MARTIN H. J., *"Metals in seawater as recorded by mussels"*. EPA R-804215010, National Marine Pollution Monitoring Program.

[15].KOZANOGLOU C., CATSIKI V. A., *"Impact of products of a ferronickel smelting plant to the marine Benthic life"*. Chemosphere, 1997, Vol.34, No.12, 2663-2683.

[16].TUNCER S., UYSAL H., *"Étude des metaus lourds ches les mollusques dans les différentes zones de la Baie d'Izmir (Turquie)"*. VI^{es} Journées d'etudes sur les pollutions marines en méditerranée, Cannes, 1982, 307-313.

[17].ASSO A., *"Étude des teneurs globales en metaus lourds chez la moule perna perna (1), danas la region d'Alger. Variation de ces teneurs en function de quelques parameters biologiques"*. VII^{es} Journées d'etudes sur les pollutions marines en méditerranée, Lucerne, 1984, 411-415.

[18].UYSAL H., *"Levels of trace elements in some food chain organisms from the Aegean coasts"*. V^{es} Journées d'etudes sur les pollutions marines en méditerranée, Cagliari, 1980, 503-511.

[19].UYSAL H., TUNCER S.,*"Levels of heavy metals in some commercial food species in the bay of Izmir (Turkey)"*. V^{es} Journées d'etudes sur les pollutions marines en méditerranée, Cannes, 1982, 323-326.

[20].QUIGLEY N.M., VERNON F., *"Determination of trace metal ion concentrations in seawater"*. Journal of Chemical Education, 1996, Vol.73, No.7, 671-675.

[21]. محفوض، هند.، *"دراسة تلوث الرواسب البحرية بالهيدروكربونات والعناصر المعدنية الثقيلة على طول شاطىء مدينة بانياس"*. أطروحة ماجستير قدمت في قسم الكيمياء – كلية العلوم – جامعة تشرين. إشراف محمد، عصام.، علاء الدين، فاتن.، 2004.