مجلة جامعة تشرين للدراسات والبحوث العلمية _ سلسلة العلوم الأساسية المجلد (26) العدد (3)2004
Tishreen University Journal for Studies and Scientific Research- Basic Science Series Vol (26) No (3) 2004

تقدير الطلب البيولوجي والكيميائي للأوكسجين في منطقتين من المياه الساحلية البحرية السورية كمؤشر للتلوث العضوي

الدكتور أمير إبراهيم*
سمر اختيار**

(قبل للنشر في 2004/11/3)

□ الملخّص □

يعرض هذا البحث الطلب البيولوجي على الأوكسجين خلال خمسة أيام $DBOD_5$ في منطقتين من المياه الساحلية البحرية لمحافظة اللاذقية في محطتين على بعدين مختلفين من الشاطئ (100 و500 م)، فضلا عن دراسة الاستهلاك الكيميائي للأوكسجين Chemical Oxygen Demand، وباعتماد مؤكسدين يختلفان في قوة الأكسدة: الأول فوق كرومات البوتاسيوم COD والثاني برمنغنات البوتاسيوم PERMANGANATE لمعرفة أثر التلوث على العوالق النباتية، ويمكننا أن نقول أن هذه الدراسة هي الأولى على الشاطئ البحري حيث كانت معظم الدراسات تتم على المياه النهرية العذبة.

كانت قيم الطلب البيولوجي للأوكسجين خلال خمسة أيام $DBOD_5$ في منطقة الميناء التجارية التي تعتبر منطقة ملوثة (1.24±3.3) ملغ O2 /ل، ضعفي القيم المسجلة في محطة وادي قنديل التي تعتبر نظيفة ظاهرياً(0.77±1.9) ملغ O2 /ل.

أما متوسط الأكسدة البرمنغناتية فقد بلغ (0.38 ± 0.067) ملغ O2 /ل و(0.084±0.638) ملغ O2 /ل في WK.1 وWK.2. و(0.79 ±0.145) ملغ O2 /ل و(0.8±0.229) ملغ O2 /ل في MT.1 وMT.2. أما متوسط الأكسدة الكروماتية فقد بلغ (175.47±101.47) ملغ O2 /ل و(222.45±101.9) ملغ O2 /ل في WK.1 وWK.2 ، وفي منطقة الميناء التجاري (172±66.74) ملغ O2 /ل و(145.38 ±65.92) ملغ O2 /ل في MT.1 و2 .MT على التوالي.

وقد بلغ متوسط النسبة **$DBOD_5$:COD** في منطقة الميناء التجاري (1.13±1.1) و(0.32 ±0.3) في MT.1 وMT.2 على التوالي. أما في منطقة وادي قنديل فقد بلغت (0.25 ±0.17) و(0.04±0.02) في WK.1 و WK.2 على التوالي.

وقد بلغ متوسط النسبة **BER:COD** في منطقة الميناء التجاري (0.195±0.18) و(0.222±0.21) في MT.1 وMT.2 على التوالي. أما في منطقة وادي قنديل فقد بلغت (0.25±0.17) و(0.04±0.02) في WK.1 و WK.2 على التوالي. نخلص للقول أن مياه الصرف الصحي لم تصل لمرحلة انعدام الحياة فيها.

* أستاذ في المعهد العالي للبحوث البحرية – جامعة تشرين– اللاذقية– سورية.
**طالبة دكتوراه في قسم علم الحيوان– كلية العلوم – جامعة تشرين– اللاذقية– سورية.

مجلة جامعة تشرين للدراسات والبحوث العلمية _ سلسلة العلوم الأساسية المجلد (26) العدد (3)2004
Tishreen University Journal for Studies and Scientific Research- Basic Science Series Vol (26) No (3) 2004

Estimation of Chemical and Biological Oxygen Demands as Indicator of Organic Pollution in Two Regions of the Syrian Marine Coastal Waters

Dr. Amir Ibrahim*
Samar Ikhtiyar **

(Accepted 3/11/2004)

□ ABSTRACT □

We present in this research Biological Oxygen Demand ($DBOD_5$) in two regions of marine coastal waters of Lattakia, two stations ≈100m & 500m away from the shore were studied in ALmina ALtigary and Wadi Kandil (MT.1, MT.2 & WK.1, WK.2). In addition, Chemical Oxygen Demand (COD) and pottasioum permanganate Oxidation (PER) were also studied.

$DBOD_5$ mean was (3.3±1.24)& (1.9±0.77) mgO2/L In MT. & WK. respectively. For potassium permanganate, the mean was (0.38±0.067) & (0.638±0.084) mgO2/L in WK.1 & WK.2 respectively, it was (0.79± 0.145) &(0.8±0.229) mgO2/L in MT.1 & MT.2 respectively. COD mean values were (175.47±101.47) & (222.45 ± 101.9) mgO2/L in WK.1 & WK.2 respectively, it also was (172±66.74) & (145.38±65.92) in MT.1 and MT.2 respectively.

The mean ratio of $DBOD_5$:COD in MT.1& MT.2 was (1.13± 1.1) & (0.32±0.3) mgO2/L respectively. and in WK.1 &WK.2 was (0.25±0.17) &(0.04±0.02) mgO2/L respectively.

The mean ratio of PER:COD in MT.1& MT.2 was (0.195±0.18) &(0.222±0.21) mgO2/L respectively. and in WK.1 &WK.2 (0.25±0.17) & (0.04±0.02) mgO2/L respectively.

***Prof. In High Institute Of Marine Research- Faculty of Science -Tishreen Univercity- Lattakia – Syria.**
****Ph.D Student In Zoology Science Department –Faculty of Science -Tishreen Univercity- Lattakia – Syria.**

مقـــدمة:

يعرف Odium, 1971 التلوث عموماً بأنه تغير غير مرغوب فيه في الخواص الفيزيائية والكيميائية والبيولوجية للهواء والتربة والمياه يؤدي للضرر بحياة الإنسان والأنواع المفيدة من الحيوانات والنباتات. يحدد التلوث العضوي بالطرق الكيماوية بتحديد كمية الأوكسجين الذائب وتركيز أيونات الهيدروجين ووجود مادة أو مركب كيماوي، وتفيد الطرق الفيزيائية في قياس اللون ودرجة العكارة والشفافية والناقلية والرائحة. ويشمل التعرف البيولوجي على وجود أنواع معينة من الطحالب أو الحيوانات دليلاً على التلوث. وينتج التلوث البحري عن إدخال الإنسان في البيئة البحرية مواد يمكن أن تسبب نتائج مؤذية كالإضرار بالثروات البيولوجية، والأخطار على الصحة الإنسانية، وعرقلة النشاطات البحرية بما فيها صيد الأسماك وإفساد مزايا مياه البحر عوضاً عن استخدامها والحد من الفرص في مجالات الترقية) كما تم ذكره في مؤتمر الأغذية والزراعة العالمية المنعقد في روما خلال كانون الأول 1970.

تؤثر الملوثات العضوية في الأسماك مباشرة يتبع لنوعية وكمية المادة الملوثة للماء، أو بشكل غير مباشر من خلال تلويث غذاء الأسماك، وتكون المركبات العضوية للمعادن شديدة الخطورة أكثر من المركبات اللاعضوية كونها تتمتع بخواص تراكمية في النسج الدهنية ولا تخرج بسرعة من هذه الحيوانات ومن هنا تأتي خطورة هذه الملوثات، على جميع الكائنات في السلسلة الغذائية اعتباراً من العوالق النباتية إلى العوالق الحيوانية للأسماك.

هناك العديد من المؤكسدات، التي تمتلك قوة عالية لأكسدة المركبات العضوية الموجودة في المياه، وكمعظم المؤكسدات تكون غير كافية للتحاليل الكيميائية الكمية وهي تؤكسد نفسها فضلا عن الملوثات، وتعتبر دي كرومات البوتاسيوم ومحلول برمنغنات البوتاسيوم من أكثر المؤكسدات المستخدمة في تحاليل مياه الصرف الصحي (Bosnic& Buljan 2003, Bosnic *et al*.,2000.2002)، ويعبر عنهما بالأوكسجين المطلوب للاستهلاك الكيميائي Chemical Oxygen Demand باستخدام المؤكسد كرومات البوتاسيوم (COD) والأوكسجين المطلوب للاستهلاك الحيوي $DBOD_5$ (Zhulidov *et al.,* 2003) اللذين يعتبران معيارين يصفان محتوى العينة من المواد العضوية ويمكن استعمالهما في تحليل المياه بشكل عام ومياه الصرف الصحي بشكل خاص.

لا يمكننا اعتبار قيم الأوكسجين المطلوبة من قبل الجراثيم $DBOD_5$ مؤشر حقيقي للتلوث وذلك لأسباب عدة: إما أن يكون التحلل الحيوي للملوثات المركزة ضعيفاً أو أن تكون الفعالية الحيوية للجراثيم منخفضة بسبب وجود المركبات السامة، وفي كلا الحالتين يكون معدل استهلاك الأوكسجين المطلوب ضعيفاً (Algirdas *et al.,* 2002).

أهداف البـحث وأهميـته:

يهدف هذا البحث إلى تحديد الطلب البيولوجي للأوكسجين خلال خمسة أيام Biological oxygen demand (**$DBOD_5$**) في منطقتين من المياه الساحلية البحرية لمدينة اللاذقية، فضلا عن دراسة الاستهلاك الكيميائي للأوكسجين باعتماد مؤكسدين يختلفان في قوة الأكسدة لهما الأول كرومات البوتاسيوم والثاني برمنغنات البوتاسيوم وتم الرمز له Per.

تنبع أهمية البحث من كونه يلقي الضوء على تأثير مياه الصرف الصحي في البيئة المائية، كما أنه

يعبر عن مدى سلامة الوسط البيئي في منطقتين هامتين: الأولى منطقة بحرية متعرضة للنشاط البشري، والثانية منطقة وادي قنديل المنطقة التي تعبر نسبياً عن المنطقة البعيدة عن مصادر التلوث، ويجري فيها العديد من الدراسات باعتبارها منطقة

مواد البحث وطرائقه:

تم تحديد المواد العضوية سهلة التحلل المنحلة بالماء بشكل غير مباشر عن طريق تحديد كمية الأوكسجين المستهلك في أكسدة هذه المواد في وسط قلوي باستعمال برمنغنات البوتاسيوم KMnO4 والغليان لمدة عشر دقائق وتقدر بالملغ O2 /ل (Rodier 78 ، كروم وزملائه 1997).

أما المواد العضوية الكلية صعبة التحلل المنحلة بالماء فقد تم تحديدها بكمية الأوكسجين المستهلك في أكسدة هذه المواد باستخدام K2Cr2O7 في وسط حمضي تقدر النتيجة بالملغO2 /ل (الحايك 89، Merck 82)، حيث تعبر الأكسدة عن كمية الكربون العضوي في الماء وبالتالي تشير لدرجة التلوث العضوي (Costantinov 79, Goncharuca 82, Gerd& Jaden 60, Teliclenoco 68,).

ويعتبر تحديد COD من أهم المفاهيم المحددة لدرجة التلوث في المياه السطحية، ومياه الفضلات. التي تعبر عن الأوكسجين المستهلك للتفاعل الكيميائي وتعطي فكرة عن كمية المركبات المؤكسدة بشكل كلي(Namiesnik 2000 و Namiesnik 1998)، يقيم قياس COD الأوكسجين المستهلك لأكسدة الملوثات في العينة بشكل كامل، فهي تظهر القيم التي تم انحلالها في $DBOD_5$ بطريق التحلل الحيوي، والملوثات المتبقية والتي لا تتأثر بالفعالية الجرثومية (Melanson&Retzik 1994).

وبقياس الطلب البيولوجي للأوكسجين $DBOD_5$: الذي يعبرعن كمية الأوكسجين المستهلكة من قبل المتعضيات الدقيقة لأكسدة المواد العضوية الموجودة في المياه المطروحة من مجارير الصرف الصحي، وهي تتطلب استهلاك الأوكسجين المنحل في الماء، ونظراً لكون الاستهلاك أسرع من الارجاع بالطرق الطبيعية تؤدي هذه الحالة لانخفاض كمية الأوكسجين (Costantinov 79, Rodier 78, Gerd& Jaden 60, Teliclenoco 68).

تم اختيار منطقتين في هذه الدراسة: الأولى **منطقة وادي قنديل** تقع شمالي سوريا، يصب فيها نهر وادي قنديل، وتعتبر مفتوحة على البحر وبعيدة عن التأثر المباشر بمصادر التلوث البرية. وتم اختيار محطتين على بعد 100 و500 متر من الشاطئ(WK.1 و WK.2). والثانية **منطقة الميناء التجاري** حيث يصب مجرور الصرف الصحي لمدينة اللاذقية وتمر فيها أنابيب النفط، تم اختيار المحطتين فيها كما في المنطقة الأولى رمز لهما (MT.1 و MT.2). لقياس الـ **DBOD5** تم اعتماد عمقين في كل محطة هما 1 و5 متر رمز لهما (WK.1A, WK.1B, WK2A, WK.2B) في منطقة وادي قنديل، و(MT.1A, MT.1B, MT.2A, MT.2B) في منطقة الميناء التجاري (الشكل1) .

امتدت فترة جمع العينات من بداية نيسان 2002 وحتى تشرين الثاني2002، بمعدل طلعة شهرية واحدة لكلا المحطتين المعتمدين، بلغ عدد العينات المدروسة (32) عينة من كلا المنطقتين شهرياً، أي 32*8=256 عينة خلال فترة الدراسة. حيث تم قياس:

* **الطلب البيولوجي للأوكسجين$DBOD_5$ والحرارة ودرجة حموضة المياه والناقلية** باستخدام جهاز WTW MULTYLIN P4 UNEVERSALMETER وقدر بالملغ O2/ل، بعد ترسيب العينة للمعلقات

Suspension يستخدم الجزء الطافي في التحليل، ويقاس الأوكسجين المنحل في العينة. وبعد إغنائها بالأوكسجين، تحضن في الظلام لمدة 5 أيام في الدرجة 20 مئوية، يقاس الأوكسجين بعد خمسة أيام من جديد بالطرق السابقة الذكر ومن خلال مقارنتها مع الشاهد يتم تحديد كمية الأوكسجين المستهلك في الأكسدة الحيوية للملوثات.

* **Chemical Oxygene Demand** الاستهلاك الكيميائي للأوكسجين باعتماد طريقة Merck & Dramastic 1982 حيث تستهلك الملوثات المؤكسد المستخدم وهو(دي كرومات البوتاسيوم) وحمض الكبريت وتطبيق المعادلة:

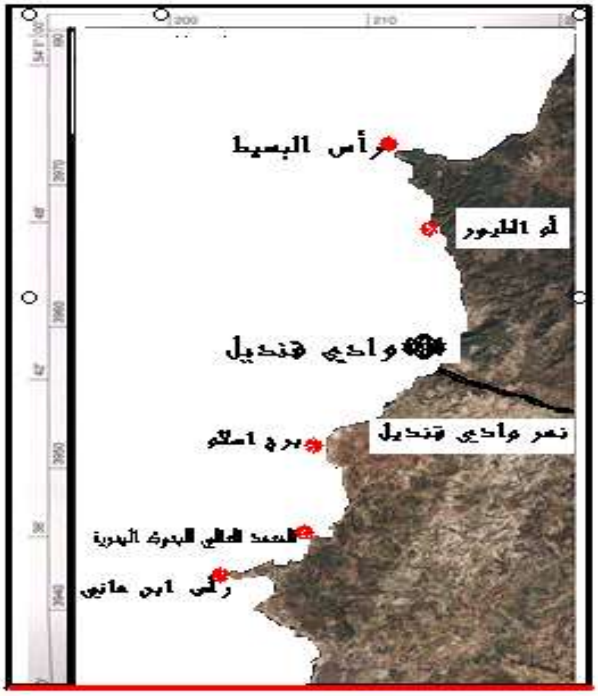
$$\mathbf{COD\ (mg/L\ O2) =(a-b) *c*f*8000/d}$$

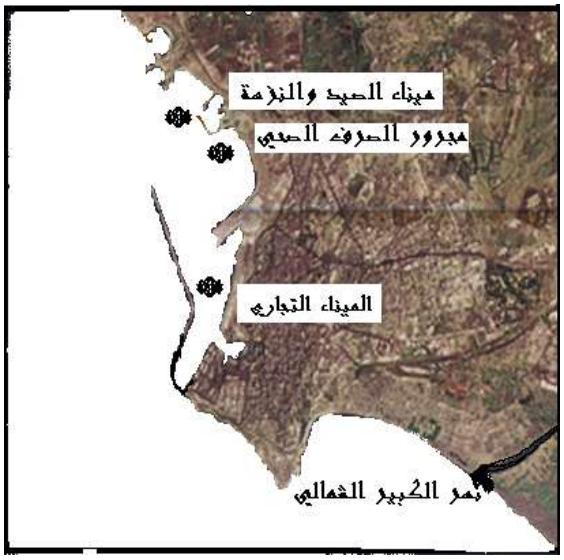
a: حجم محلول كبريتات الحديدي النشادرية للشاهد،b : حجم محلول كبريتات الحديدي النشادرية للعينة، C: مولارية كبريتات الحديدي النشادرية ، f :عاير بمحلول إما 0.1، 0.025 ،0.25، مول /ل محلول كبريتات الحديدي النشادرية وتحسب d e/25: ماء التجربة المستخدم.

*أما **الأكسدة البرمنغناتية** *Bermanganate* التي يستخدم فيها برمنغنات البوتاسيوم كمؤكسد فهي أقل قوة من كرومات البوتاسيوم وبالنتيجة نحصل على حجم محلول برمنغنات البوتاسيوم المستعملة التي تدل على كمية الأوكسجين المستهلكة لعملية الأكسدة من قبل المواد العضوية السهلة التفكك (*Merck & Dramastic 1982*) رمز لها *BER*.

*قياس **تركيز شوارد الأمونيوم** باستخدام طريقة (Koroleff (1969

*كما تم حساب النسبة *PER/COD* و *DBO5/COD* بعد قياسها بالمعايرة بالطريقة التحليلية لتحديد نسبة الملوثات الصعبة التحلل وقد حللت النتائج من خلال عرض المخططات البيانية لتبدلات العوامل المدروسة، كما تم عرض المتوسطات ± الانحراف المعياري في الدراسة الإحصائية، وتم من خلال حساب معامل الارتباط بين العوامل البيئية دراسة أثرها على الأكسدة الكيميائية والحيوية.





الشكل (1): التوضع الجغرافي لمنطقة وادي قنديل (في الأعلى) ومنطقة الميناء التجاري (في الأسفل) على الساحل البحري السوري.

النـتائج :

1--دراسة العوامل الفيزيائية والكيميائية لكلا منطقتي الدراسة:

1-في منطقة وادي قنديل: نجد ارتفاع *درجة حرارة المياه اعتباراً من نيسان وحتى أيلول ثم انخفاضها حتى تشرين الثاني، فقد تراوحت بين (18.5 و32) درجة مئوية. *أما الناقلية فقد كانت تغيراتها بسيطة فقد تراوحت بين (54- 59) mS /cm، تراوحت* درجة حموضة المياه مابين (7.85 - 8.2) في المحطة الأولى و(7.95-8.06) في المحطة الثانية

2- منطقة الميناء التجاري: تراوحت* درجة حرارة المياه بين (19.6 و31.4) درجة مئوية، وتغيرت* الناقلية بين (53 و59) mS /cm ولم تتجاوز تبدلاتها (2.6) mS /cm ، وفي المحطة الأولى كانت التبدلات قوية وحادة، حيث كان مجال تحولاتها واسعاً واعتباراً من السطح إلى القاع فقد تراوحت بين (1 و50.5) mS /cm. وتراوحت* درجة حموضة المياه بين (6.5 - 8.11) في المحطة الأولى، و(7.5 - 7.97) في المحطة الثانية.

2-تغيرات الطلب البيولوجي للأوكسجين خلال خمسة أيام DBOD5:

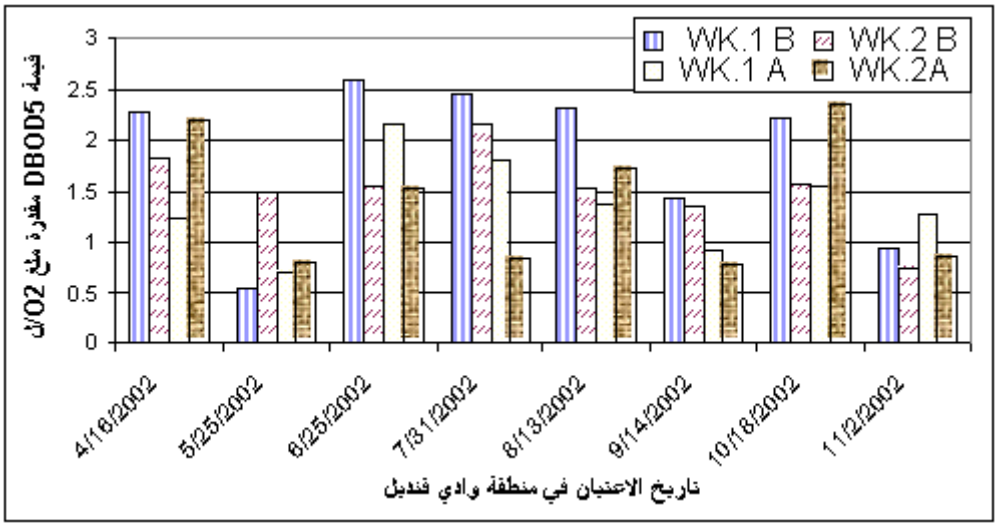
لـم تتجـاوز قـيم DBOD5 (5 ملـغ O2/ل) فـي منطقـة الميـنـاء التجاريـة وبلغـت القيمـة العظمى DBOD5 في منطقة وادي قنديل (2.59 ملغ /ل) موضحة بالشكل (2).

1-**A- تراوحت قيمة DBOD5 في** WK.1A: مابين(2.22 و2.59 ملغ O2/ل) فيما عدا القيم المسجلة خلال أيار وأيلول وتشرين الثاني حيث بلغت (0.53، 1.44 و0.95)ملغ /ل على التوالي .

1- **B- كانت تغيرات قيمة DBOD5 في** MT.1A: بين (4 و5 ملغ /ل) فيما عدا القيمة المسجلة خلال (أيار وحزيران) حيث كانت منخفضة ولم تتجاوز(1.07و 2.1 ملغ / ل).

1-**C- تراوحت قيمة DBOD5 في** WK.1B: مابين (0.72 و2.16 ملغ O2/ل). وانخفضت من نيسان حتى أيار وبلغت القيمة العظمى خلال حزيران ثم توالت في انخفاضها إلى أيلول وارتفعت من جديد في تشرين

الأول وانخفضت في تشرين الثاني.

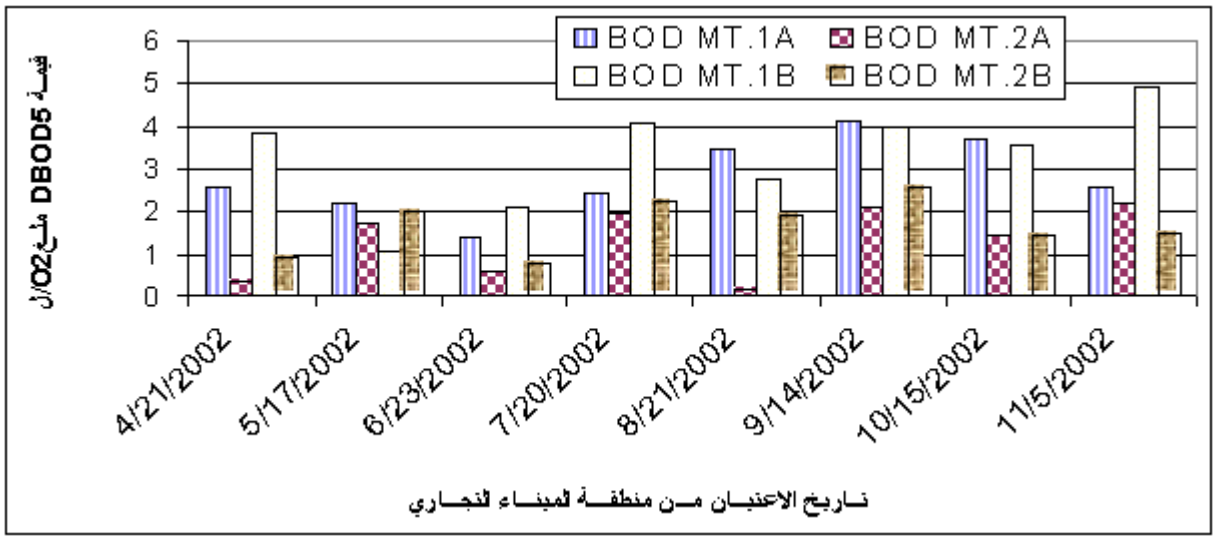


الشكل (2): تغيرات الطلب البيولوجي للأوكسجين DBOD5 في منطقة وادي قنديل

1-D- تراوحت قيمة $DBOD_5$ في MT.1B: بين (1.39 و 4.11 ملغ O2/ل). وانخفضت من نيسان حتى حزيران حيث بلغت القيمة الدنيا، ثم ارتفعت حتى أيلول وانخفضت من جديد حتى تشرين .

2- A- انخفضت قيم $DBOD_5$ **في** WK.2A: من نيسان حتى أيار ثم ارتفعت حتى تموز ثم انخفضت حتى أيلول، وكانت خلال أيار وحزيران وآب وتشرين الأول متقاربة وتراوحت بين (1.5 – 1.6ملغ O2/ل)، وتم تسجيل القيمة العظمى خلال تموز التي بلغت(2.16 ملغ O2/ل) وسجلت القيمة الدنيا خلال تشرين الثاني وبلغت (0.74 ملغ O2/ل)

2-B-تناوبت قيم $DBOD_5$ **في** MT.2A في الارتفاع والانخفاض حتى أيلول حتى بلغت القيمة العظمى (2.6 ملغ O2/ل) ، ثم انخفضت القيم من جديد في تشرين الأول والثاني حتى(1.5 ملغ O2/ل)، وسجلت القيمة الدنيا في حزيران (0.79 ملغ O2/ل) .



الشكل (3): تغيرات الطلب البيولوجي للأوكسجين DBOD5 في منطقة الميناء التجاري.

C-2- كانت قيم **DBOD5 في WK.2B** منخفضة ومتقاربة خلال أيار وتموز وأيلول وتشرين الثاني متقاربة ولم تتجاوز (0.87)، وقد سجلت القيمة العظمى خلال تشرين الأول وبلغت (2.36 ملغ O2/ل)، وسجلت خلال حزيران وآب قيمتين متقاربتين (1.53 و1.72 ملغ O2/ل).

D-2- تبدلت القيم **في MT.2B** مابين ارتفاع وانخفاض من شهر لآخر وتراوحت مابين قيمة دنيا 0.18 ملغ O2/ل في آب وقيمة عظمى (2.22 ملغ O2/ل) خلال تشرين الثاني، كانت القيم متقاربة خلال تموز وأيلول وتشرين الثاني(1.95، 2.11، 2.22ملغ O2/ل)على التوالي، وقد كانت الفروق بين كل قيمتين متتاليتين كبيرة نسبياً حيث سجلت أخفض الفروقات خلال تشرين الأول حيث بلغت (0.78 ملغ O2/ل)، وأعظمها خلال آب الذي بلغ (1.93 ملغ O2/ل)، وسجل أضعف منها في نيسان وحزيران الذي بلغ (1.35 و1.36 ملغ O2/ل)على التوالي.

3-الأكسدة الكيميائية :

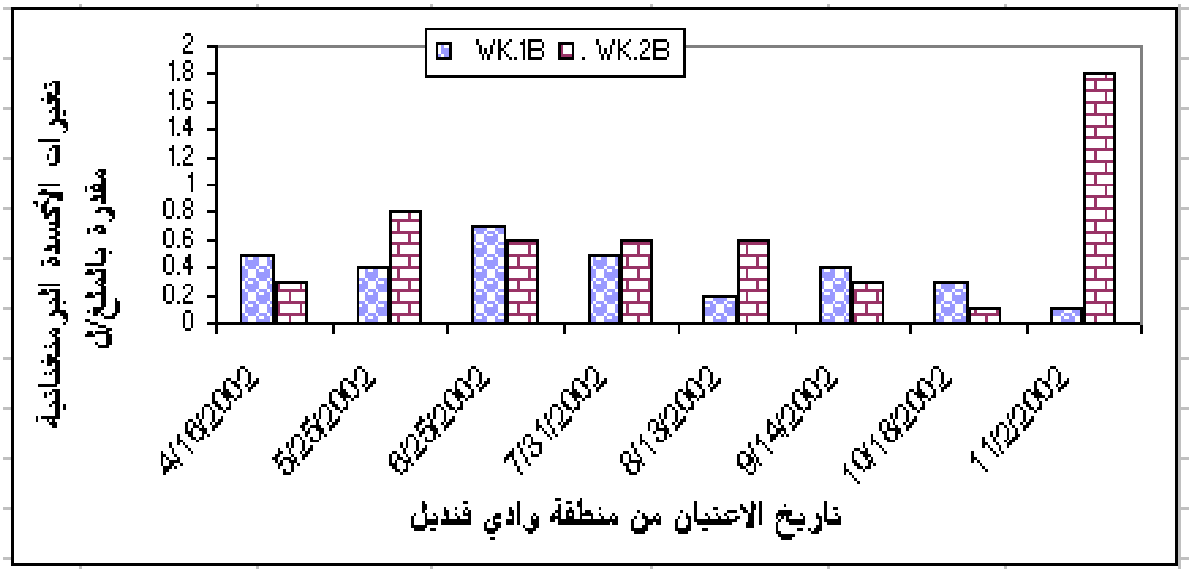
تم تحديدها باستخدام مؤكسدين يختلفان بقوة أكسدتهما لتحديد نسبة الملوثات الصعبة التحلل إلى الملوثات السهلة التحلل وتقدير نسب المواد الصعبة التحلل باستخدام نسبة الأكسدة البرمنغناتية/الأكسدة الكروماتية.

1-3- تغيرات الأكسدة البرمنغناتية Permanganate: كانت قيم الأكسدة البرمنغناتية في وادي قنديل أقل مما هي في الميناء التجاري بصورة عامة .

1- منطقة وادي قنديل: كانت القيم منخفضة ومتقاربة ولم تتجاوز(0.8 ملغ O2/ل) في كلا المحطتين المعتمدتين في منطقة وادي قنديل فيما عدا القيمة المسجلة في WK2 حيث بلغت (1.8 ملغ O2/ل) في تشرين الثاني الشكل (4).

A- WK.1: تم تسجيل انخفاضين في آب وتشرين الثاني حيث بلغت القيم (0.2 و0.1 ملغ O2/ل) وتناوبت القيم مابين ارتفاع وانخفاض بسيط لم تتجاوز قيمته 0.2 ملغ O2/ل. وسجلت القيمة العظمى في حزيران وبلغت (0.8 ملغ O2/ل).

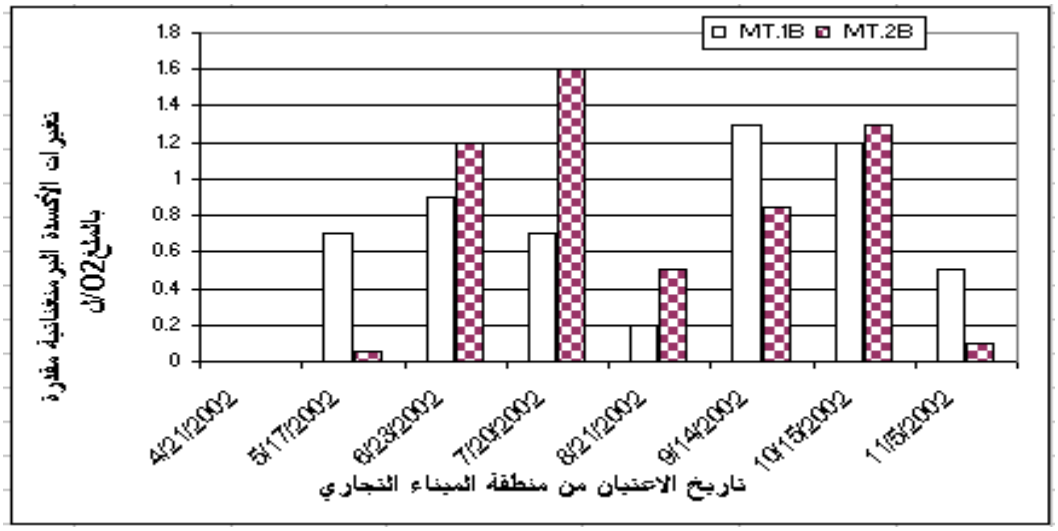
B- WK.2: سجل انخفاضين الأول خلال نيسان وبلغ (0.3 ملغ O2/ل) والثاني في تشرين الأول وبلغ(0.1ملغ O2/ل) وسجلت قيم ثابتة خلال حزيران وتموز التي بلغت(0.6 ملغ /ل)، وتابعت انخفاضها المتدرج حتى تشرين الأول، ثم سجلت القيمة العظمى التي بلغت (1.8 ملغ O2/ل) في تشرين الثاني.



الشكل (4): تغيرات الأكسدة البرمنغناتية في منطقة وادي قنديل.

2- منطقة الميناء التجاري: تزايدت قيم الأكسدة البرمنغناتية في MT.1 من أيار حتى حزيران ثم انخفضت حتى آب وسجلت القيمة الدنيا (0.2 ملغ O2/ل)، ثم ارتفعت حتى أيلول وسجلت القيمة العظمى (1.3 ملغ O2/ل) ثم انخفضت حتى تشرين الثاني .

أما في MT.2: فقد تزايدت القيمة الدنيا في أيار التي بلغت(0.05 ملغ O2/ل) حتى بلغت القيمة العظمى في تموز(1.6 ملغ O2/ل) ، ثم انخفضت في أيلول ثم عادت للارتفاع حتى تشرين الأول (الشكل5)

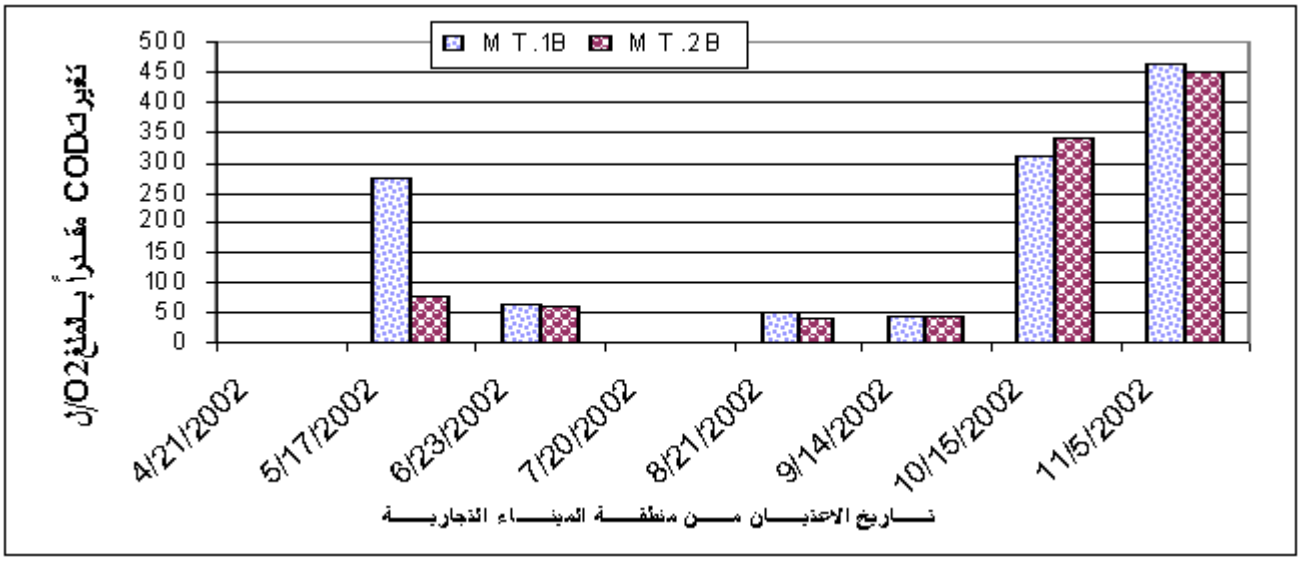


الشكل (5): تغيرات قيم الأكسدة البرمنغناتية في منطقة الميناء التجاري.

2-3- تغيرات الأكسدة الكروماتية COD:

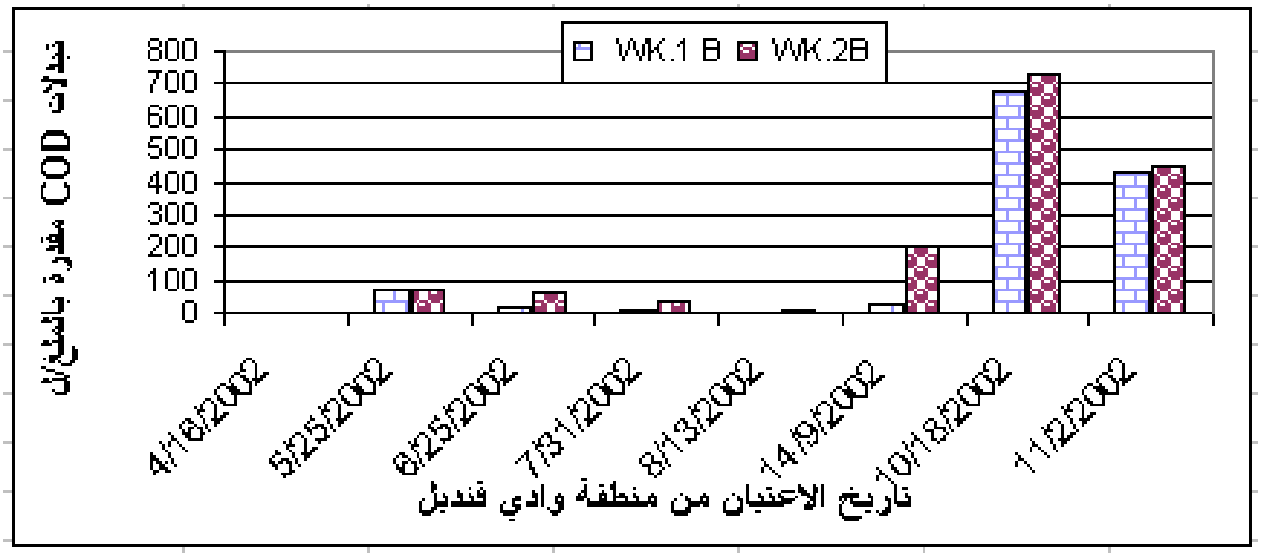
لم تتجاوز قيم الأكسدة الكروماتية (500 ملغ O2/ل) في منطقة الميناء التجاري، وكانت القيم متوافقة في كلا المحطتين، فيما عدا القيم المسجلة خلال أيار حيث وصلت تقريباً حتى(300 ملغ O2/ل) بينما لم تتجاوز (100ملغ /ل) في المحطة الثانية الشكل(6).

وانخفضت القيم خلال حزيران وتموز وآب وأيلول كثيراً حيث لم تتجاوز (50 ملغ O2/ل). بينما ارتفعت القيم في تشرين الأول وبلغ (313 و337 ملغ O2/ل)، وفي تشرين الثاني سجلت القيمة العظمى (463 و449 ملغ O2/ل) في المحطتين الأولى والثانية على التتالي.



الشكل (6): تغيرات COD في منطقة الميناء التجاري.

وفي منطقة وادي قنديل كانت القيم منخفضة من أيار حتى آب خاصة في WK.1A ، وسجلت خلال أيلول في WK.2A قيمة وصلت (202 ملغ O2/ل)، وارتفعت القيم خلال تشرين الأول في كلا المحطتين المعتمدين حيث وصلت الى (680 و728 ملغ O2/ل) في WK.1A وWK.2Aعلى التتالي، وخلال تشرين الثاني انخفضت من جديد حتى (428 و449 ملغ /ل) (الشكل 7).



الشكل(7): تغيرات COD في منطقة وادي قنديل.

يظهر الجدول(1): المتوسط Mean والخطأ المعياري Stan. Er بالإضافة للانحراف المعياري Stan. Dev بالنسبة للأكسدة الكروماتية CRO والبرمنغناتية PER في منطقة الميناء التجاري

PER MT.2	PER MT.1	CRO MT.2	CRO MT.1	MT.
0.800	0.786	145.380	172.878	Mean
0.229	0.145	65.918	66.747	Stan. Er.
0.850	0.700	59.500	62.630	Median
0.605	0.385	174.402	176.597	Stan. De.

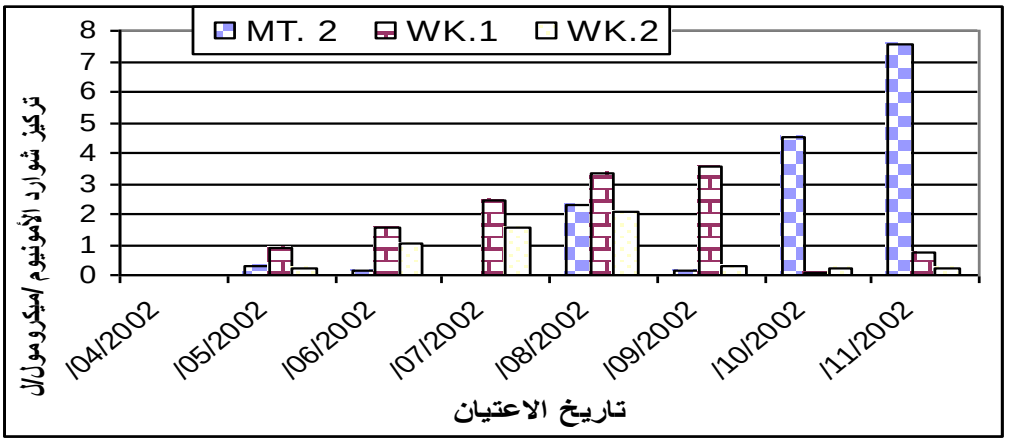
يظهر الجدول(2): المتوسط Mean والخطأ المعياري Stan. Er بالاضافة للانحراف المعياري Stan. Dev بالنسبة للأكسدة الكروماتية COD والبرمنغناتية PER لكلا المحطتين في منطقة وادي قنديل.

PER WK.2	PER WK.1	COD WK.2	COD WK,1	WK,
0.638	0.388	222.469	175.466	Mean
0.184	0.067	101.922	101.876	Stan. Er.
0.600	0.400	68.224	25.230	Median
0.521	0.189	269.661	269.538	Stan. De.

3-3-تغيرات تركيز شوارد الأمونيوم:

A -في منطقة وادي قنديل: سجلت أعظم قمة له التي بلغت(3.53 ميكرومول/ليتر) **في WK.1** ، **وانخفضت** حتى(0.1 ميكرومول/ليتر) بشكل مفاجئ في تشرين الثاني. وفي المحطة WK.2 نلاحظ انخفاضين خلال أيار وأيلول (0.25، 0.3) ميكرومول/ليتر، وسجلت القيمة العظمى(2 ميكرومول/ليتر) خلال آب.

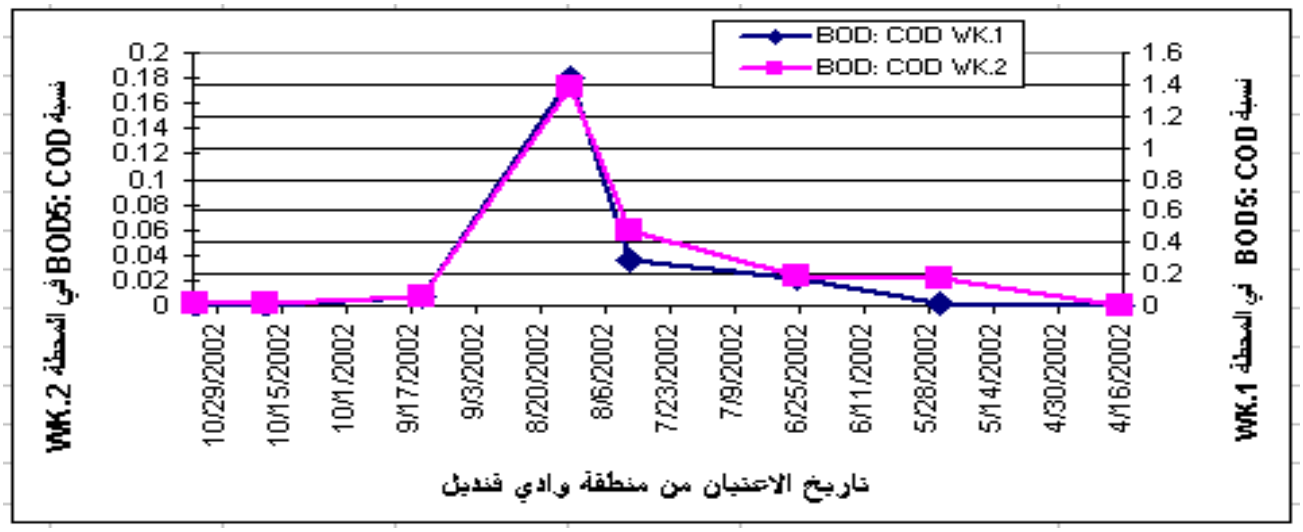
B- في منطقة الميناء التجاري: تراوحت التراكيز المسجلة بين(88.62 156 ميكرومول/ليتر) وهي القيمة العظمى التي تم تسجيلها خلال تشرين الثاني في MT.1. بينما لم تتجاوز التراكيز(8 ميكرومول/ليتر) في MT.2المسجلة خلال تشرين الثاني أيضا.



الشكل(8): تركيز شوارد الأمونيوم في كلا منطقتي الدراسة مقدرة بالميكرومول/ليتر.

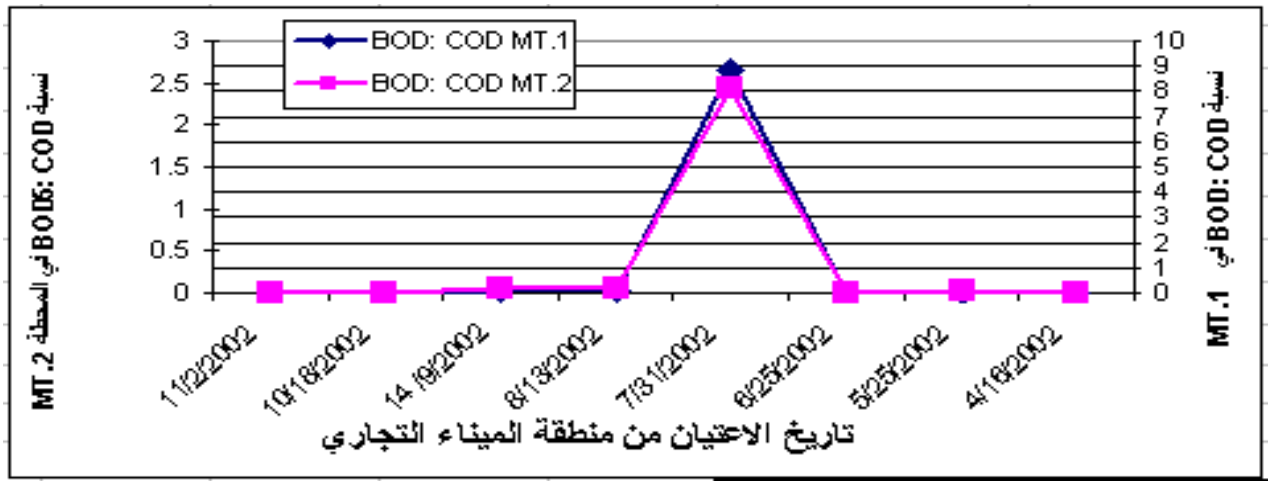
4-تغيرات النسبة $DBOD_5$:COD

A – منطقة وادي قنديل: من الشكل (9) نلاحظ أن نسبة $DBOD_5$:COD في المحطة الثانية أقل مما هي عليه في المحطة الأولى بحوالي تسعة مرات في منطقة وادي قنديل. حيث تراوحت هذه النسبة بين (الصفر القيمة الدنيا في كلا المحطتين و(1.44 و0.17 ملغ O2/ل) في المحطة الأولى والثانية على التوالي والتي سجلت خلال آب. وقد سجلت أقل الاختلافات لهذه النسبة بين المحطتين خلال تشرين الأول والثاني، وأعلاها في أيار وحزيران وتموز (0.2و 0.17و 0.24 ملغ O2/ل)على التوالي.



الشكل(9): تغيرات DBOD5:COD في منطقة وادي قنديل مقدرة بالملغ O2/ل .

B – **منطقة الميناء التجاري** فقد كانت نسبة **$DBOD_5$:COD** مرتفعة في المحطة الأولى أكثر بثلاث مرات منها في المحطة الثانية ، وتراوحت بين الصفر الذي تم تسجيله في كلا المحطتين و(8.81 و2.45 ملغ O2/ل) لكلا MT.1 و MT.2 على التوالي المسجلة خلال تموز.



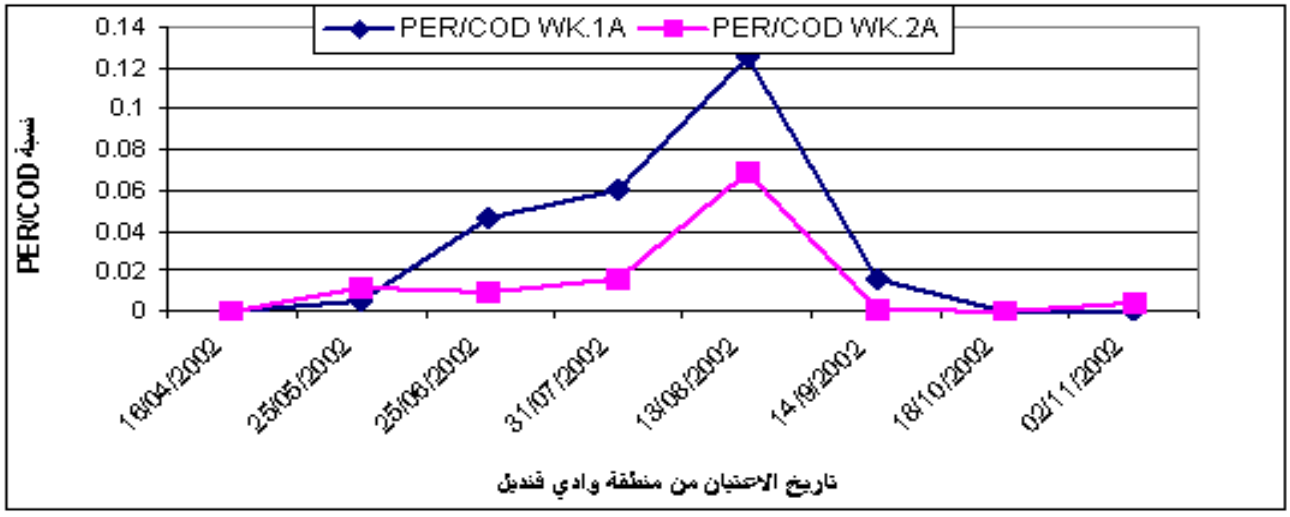
الشكل(10): تغيرات DBOD5:COD في منطقة الميناء التجاري مقدرة بالملغ O2/ل.

يظهر الجدول(3): المتوسط Mean والخطأ المعياري Stan. Er بالإضافة للانحراف المعياري Stan. Dev للنسبة **$DBOD_5$:COD** في المحطتين المعتمدتين لكل من منطقة الميناء التجاري MT.2 &MT.1 ووادي قنديل WK.2&WK.1.

BOD: COD WK.2	BOD: COD WK.1	BOD: COD MT.2	BOD: COD MT.1	
0.04	0.25	0.32	1.13	Mean
0.02	0.17	0.30	1.10	Stan. Er.
0.01	0.03	0.02	0.02	Median
0.06	0.49	0.86	3.11	Stan. D.

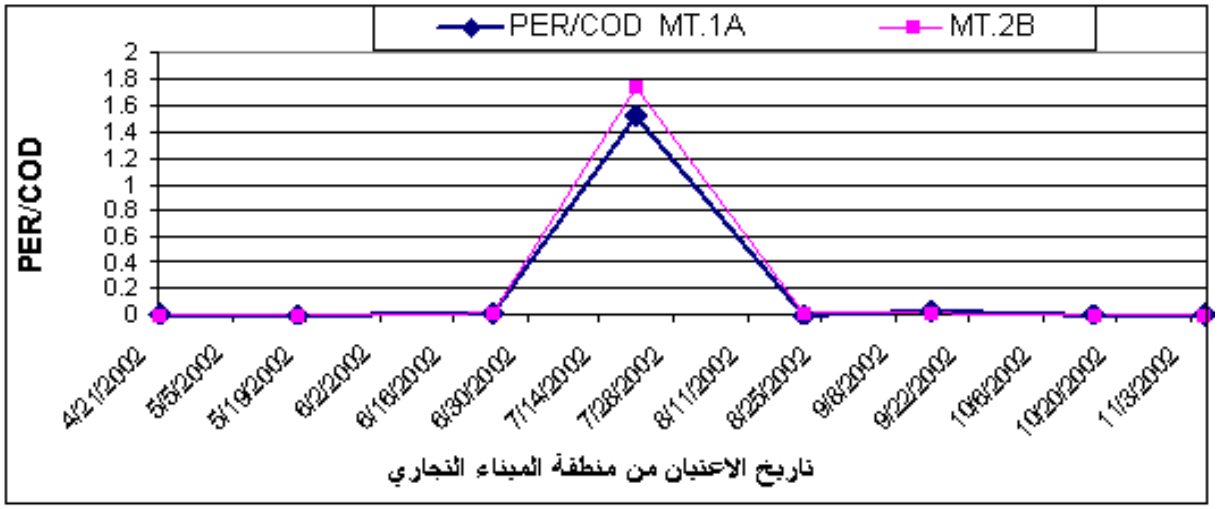
5-تغيرات النسبةPER:COD

A – منطقة وادي قنديل: اختلفت النسبة PER:COD بين المحطتين المعتمدتين، فقد ارتفعت تدريجياً في WK.1 اعتباراً من نيسان وحتى آب حيث سجلت أعظم قيمة (0.125 ملغ O2/ل) لها ثم انخفضت إلى مادون(0.02 ملغ O2/ل) في أيلول وتشرين الأول والثاني. وفي المحطة الثانية سجلت أعظم قيمة لها خلال آب أيضاً وبلغت (0.068 ملغ O2/ل) انخفضت بعدها إلى مادون الصفر ويظهر الشكل بداية لارتفاع جديد في تشرين الثاني، بينما كانت معظم القيم في هذه المحطة أقل من (0.02 ملغO2/ل) الشكل(11).



الشكل (11): تغيرات النسبةPER:COD في منطقة وادي قنديل مقدرة ملغ O2/ل.

B –**منطقة الميناء التجاري:** تراوحت النسبة **PER:COD** بين أدنى القيم المسجلة الصفر **لكلا المحطتين و(1.5** و1.72 ملغ O2/ل) في MT.1 و MT.2 على التوالي المسجلة خلال تموز، وكانت القيم مقاربة للصفر في العينات خلال بقية الأشهر الشكل(12).



الشكل (12): تغيرات النسبةPER:COD في منطقة الميناء التجاري مقدرة ملغ O2/ل.

يظهر الجدول(4): المتوسط Mean والخطأ المعياري Stan. Er بالإضافة للانحراف المعياري Stan. Dev لنسبة **PER:COD** لكلا المحطتين المعتمدتين في منطقة وادي قنديل والميناء التجاري.

PER/COD WK.2A	PER/COD WK.1A	PER/COD MT.2B	PER/COD MT.1B	
0.0139	0.0317	0.2223	0.1952	**Mean**
0.0080	0.0156	0.2146	0.1877	**Stand. E.**
0.0067	0.0108	0.0077	0.0040	**Median**
0.0227	0.0441	0.6069	0.5308	**Stand. D.**

المناقشة:

تعتبر تحاليل $DBOD_5$ مقياس واسع الاستخدام لتقييم الطلب الحيوي في البيئة المائية وخاصة مياه الصرف الصحي (مياه المجارير) (Akimoto & Inouye 1999) حيث يوجد عدد كبير من الملوثات التي تحتاج لوقت طويل لتحليلها، حيث تحطم وتحلل بشكل جزئي فقط بعض المواد الكيميائية الملوثة نتيجة الفعالية الجرثومية (Cohen 94و Van leeuwen 1997). كما أن تحلل بعض المواد الناتجة عن عملية الدباغة والمواد الصباغية والفضلات البروتينية الناتجة عن انحلال الأشعار، التي تحتاج لوقت طويل لانحلالها وتأخذ حوالي 20 يوماً (Akimoto & Inouye 1999).

ومن خلال دراستنا هذه بالنسبة لمنطقتين تم اختيارهما يختلفان بطبيعتهما، (منطقة وادي قنديل نظيفة عدا ما يصب فيها من محتويات النهر التي تؤثر على المياه السطحية بشكل مؤقت بسبب حدوث عملية المزج الفوري للمياه طيلة أوقات العام تقريباً ومنطقة الميناء التجاري التي تبدو ملوثة).

تراوح متوسط القيم في منطقة وادي قنديل بالنسبة للعمقين والمحطتين بين (1.4 ±0.4 و1.9±0.77

ملغO2/ل). أما فيما يتعلق بأقوى قيم علاقات الارتباط للطلب الحيوي للأوكسجين $DBOD_5$ التي كانت سلبية بغالبيتها وهذا يدل على استهلاك الجراثيم القوي للأوكسجين، فقد سجلت علاقة سلبية مع درجة حموضة المياه للمحطتين على التوالي وبلغت (−66 ، و− 70)%، وبلغت علاقة الارتباط السلبية مع درجة الناقلية (−87، −75)% أيضاً في المحطتين على التوالي.

وفي منطقة الميناء التجاري تراوح متوسط $DBOD_5$ والانحراف المعياري بين العمقين المدروسين والمحطتين المختارين بين (1.3±0.63 و3.3 ±1.24ملغO2/ل). كانت علاقات الارتباط مع مختلف العوامل البيئية ضعيفة نسبياً ولم تتجاوز 50% فيما عدا بعض الارتباطات التي تعتبر هامة نسبياً، ففي MT.1A تم تسجيل علاقة ايجابية مع درجة حموضة المياه وعكارتها وصلت(81 و65 %)على التوالي هذه العلاقات الايجابية (تدل على حاجتها القوية للأوكسجين)، وسجلت علاقة سلبية قوية مع درجة الناقلية للمياه في MT2A حيث بلغت (−86 و−79) % بالنسبة لكل من الناقلية و$DBOD_5$ للمياه في MT.1B ، والناقلية معDBOD5 في MT.2A ، تفسر العلاقة السلبية الاستهلاك القوي للأوكسجين من قبل الجراثيم مع زيادة الناقلية حيث تعمل الشوارد المختلفة في الوسط المائي على استهلاك الأوكسجين لتتم عملية الأكسدة (Fungi &Dao 98).

وفيما يتعلق بدراسة الأكسدة البرمنغناتية والكروماتية التي تبين لنا امكانية حدوث الأكسدة حيث وتعتبر هاتين الطريقتين هامتان لتقدير كمية الملوثات العضوية في الوسط، اذ نحدد بالأكسدة البرمنغناتية كمية الملوثات السهلة التحلل (Carniel *et al.,* 1998)، أما الأكسدة الكروماتية تعمل على تحلل جميع الملوثات صعبة التحلل الموجودة في الوسط بشكل سريع (Chen *et al.,* 1994)، حيث تشير الفروق الكبيرة مابين الأكسدة البرمنغناتية والأكسد ة الكروماتية الى درجة التلوث الشديدة بملوثات عضوية صعبة التحلل البيولوجي والعكس بالعكس (Costantinov 1979)، وهي ليست بحاجة كما فيDBOD5 لوقت طويل ليتم تحليلها (Kaplan& Gremm 1998).

من خلال دراسة الأكسدة البرمنغناتية للمياه السطحية في منطقة وادي قنديل في المحطتين المختارين WK.1 و WK.2 بلغ المتوسط والانحراف المعياري(0.38 ±0.19 و0.64 ±0.52ملغO2/ل). أما في منطقة الميناء التجاري فقد تراوح متوسط قيم الأكسدة البرمنغناتية بين (0.79 ±0.38 و0.8 ±0.61 ملغO2/ل).

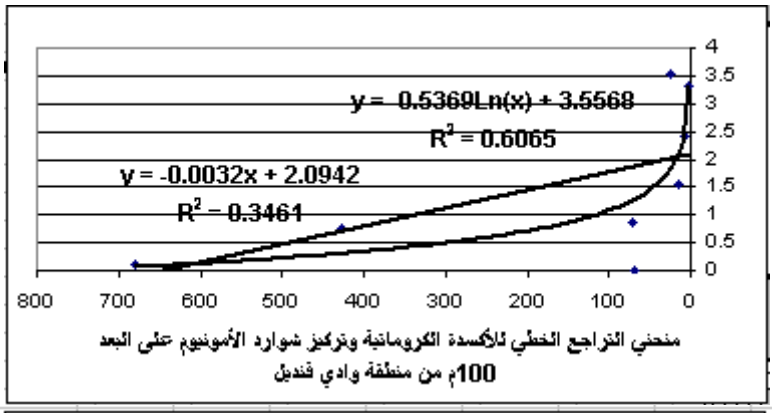
وفيما يتعلق بالأكسدة الكروماتية أيضاً للمياه السطحية في منطقة وادي قنديل كان المتوسط للمحطتين المعتمدين WK.1 و WK.2 (175.47±269.54 و222.46 ± 269.7 ملغO2/ل). وفي منطقة الميناء التجاري كان متوسط الأكسدة الكروماتية للمحطتين MT.1A و MT.2A (172.88 ±176.6 و145.4 ± 174.4 ملغO2/ل). كانت قيم معظم علاقات الارتباط في منطقة وادي قنديل أقل من (50 %).

وكانت القيم ايجابية مع درجة حموضة الوسط (83، 81 %)بالنسبة للمحطتين المدروستين يبين الشكل (13) منحني التراجع الخطي للأكسدة الكروماتية والبرمنغناتية مع أقوى الارتباطات في محطة وادي قنديل حيث يدل انحدار منحني التراجع الخطي على شدة الارتباط.

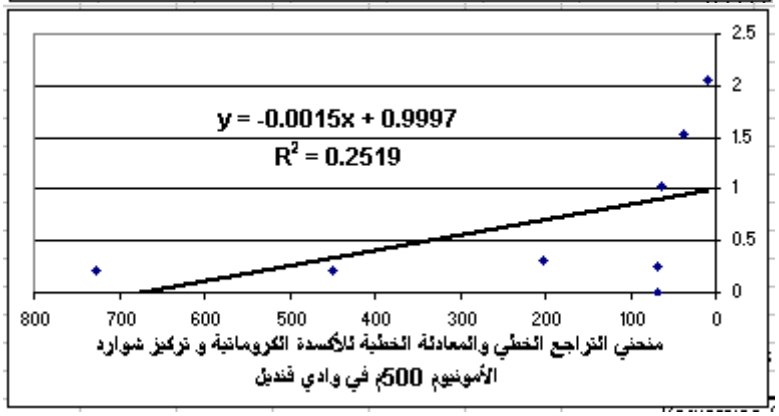
أما الأكسدة البرمنغناتية في منطقة وادي قنديل فقد كانت علاقة الارتباط سلبية مع الأوكسجين وايجابية مع درجة الحموضة في WK.1A و WK.2A وبلغت(−65 و−95 و−66 %). وفي منطقة الميناء التجاري بلغت علاقة الارتباط الايجابية بين الأكسدة الكروماتية وكل من النتريت والأمونيوم (66 ، 94 %)على التوالي.

بينما كانت علاقة الارتباط سلبية مع الحرارة حيث بلغت (-85%).

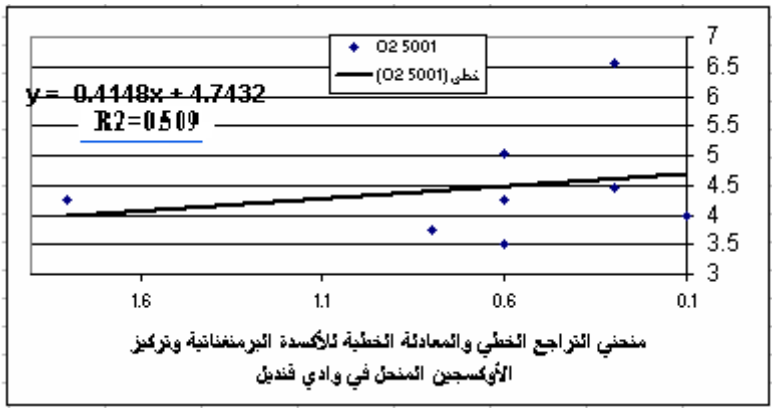
أما الأكسدة البرمنغناتية في منطقة الميناء التجاري فقد كانت علاقة الارتباط ايجابية مع درجة الحموضة والملوحة وبلغت (74، 67%) يبين الشكل (13) منحني التراجع الخطي لكل من الأكسدة الكروماتية COD والبرمنغناتية PER في منطقة وادي قنديل مع المعادله الخطية لأقوى العوامل ارتباطاً، حيث رمز لتركيز شوارد الأمونيوم NH4 وتركيز الأوكسجين المنحل ب O2 والناقلية Con.



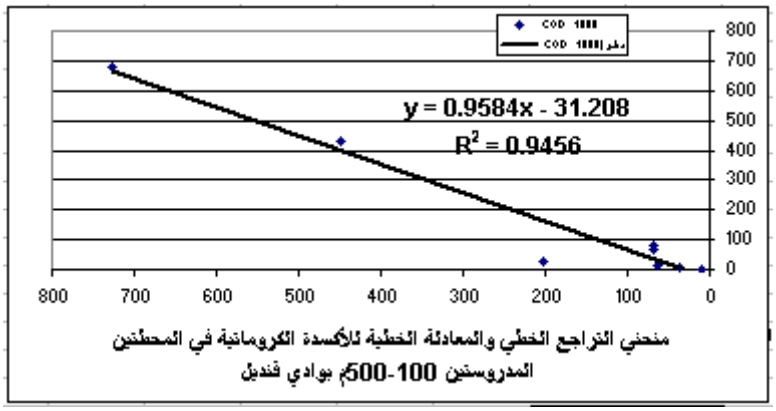
منحني التراجع الخطي للأكسدة الكروماتية وتركيز شوارد الأمونيوم حتى البعد 100م من منطقة وادي قنديل



منحني التراجع الخطي والمعادلة الخطية للأكسدة الكروماتية و تركيز شوارد الأمونيوم 500م في وادي قنديل

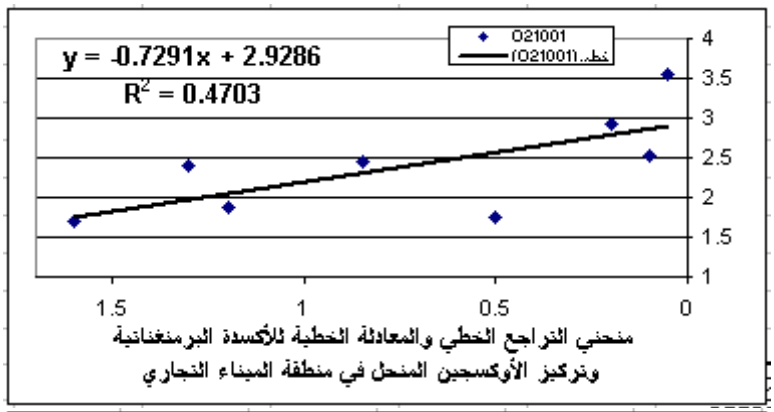


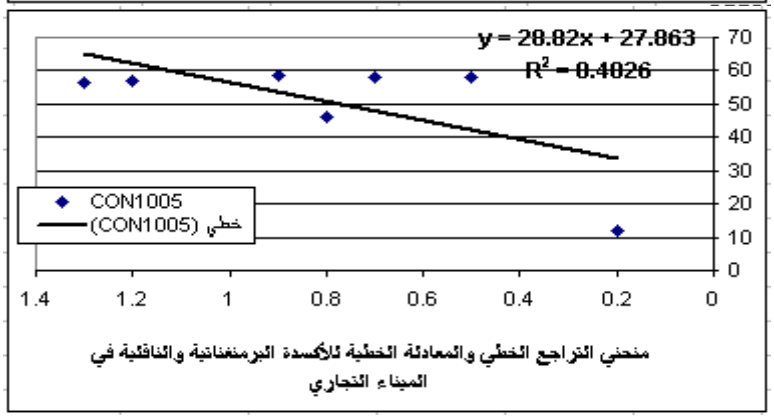
منحني التراجع الخطي والمعادلة الخطية للأكسدة البرمنغناتية وتركيز الأوكسجين المنحل في وادي قنديل

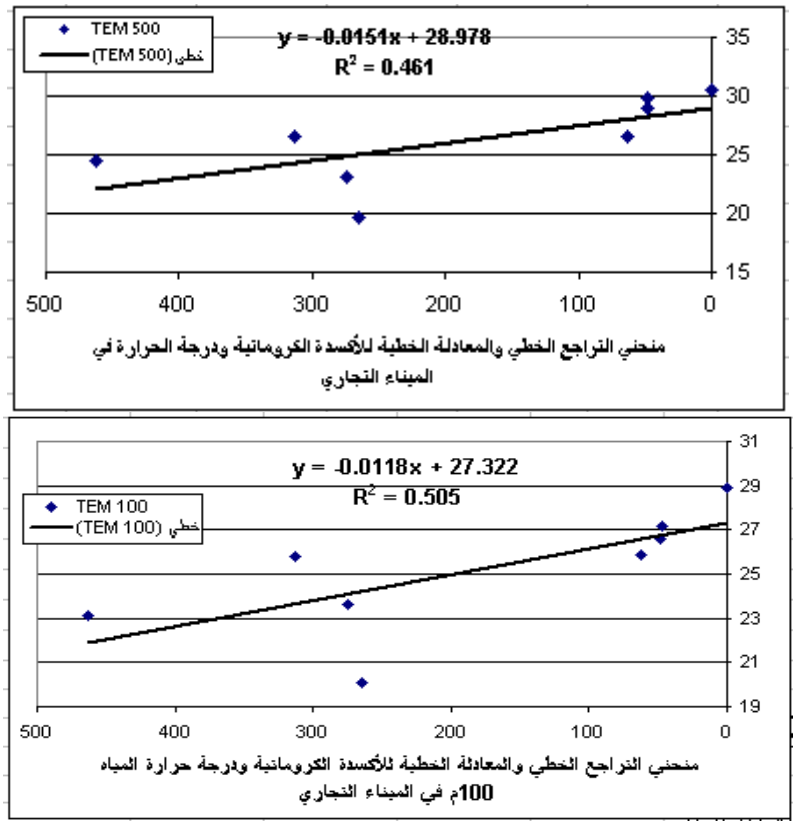


الشكل (13): منحني التراجع الخطي والمعادلة الخطية للأكسدة الكروماتية والبرمنغناتية وأقوى علاقات الارتباط في منطقة وادي قنديل.

ويظهر الشكل(14) منحني التراجع الخطي والمعادلة الخطية مع علاقة الارتباط للأكسدة الكروماتية مع درجة الحرارة الكلية، وعلاقتها مع درجة الحرارة على بعد 100متر في منطقة الميناء التجاري، وكذلك الأكسدة البرمنغناتية مع الأوكسجين والناقلية في منطقة الميناء التجاري للعوامل المدروسة.







الشكل(14): منحني التراجع الخطي والمعادلة الخطية مع علاقة الارتباط للعوامل المدروسة.

من خلال دراسة النسبة ل **Per:COD** تبين لنا أن الفروق بسيطة بين المحطتين المعتمدتين في كل منطقة ، وظهر ذلك بشكل واضح في منطقة الميناء التجاري حيث نلاحظ التحولات واحدة تقريباً في كلا المحطتين. يدلنا ارتفاع هذه النسبة على وجود ملوثات كثيرة خلال فترة الدراسة، وتعتمد هذه النسبة على المواد الكيمائية المستعملة في التنظيف (منطقة الميناء التجاري) (CARUS 1998) ومعدل تحللها الحيوي في منطقة وادي قنديل وتشير النسب المنخفضة ل Per:COD على وجود الأمونيا الذي كان واضحاً من خلال دراسة الأمونيا.

أيضاً كانت النسبة **$DBOD_5$:COD** مرتفعة خلال تموز وترافقت مع ارتفاع نسبة الأمونيوم (Cossu *et al.*, 1998)، الذي كان واضحاً بدراسة تراكيز الأمونيوم، وتشير التراكيز المنخفضة لهذه النسبة على وجود كميات كافية من الأمونيا.

الجدول(6) قيم كل من الأكسدة الكروماتية والطلب الحيوي للأوكسجين في مناطق مختلفة من العالم.

region	DBOD5 surface	DBOD5 sewer	COD5 surface	COD5 sewer
Argentene	50	200	250	700
Australia	40	0		
Bangladish		250		400
Brazil	60			
China	150	600	300	1000

Colombia				1000
Greek	500		1000	
Hugary	-		50-150	
India	30	500	250	250
Endonicia	150	150	300	300
Erland	500-1700	500-1700	1500-2600	1500-2600
Italy	40	250	160	500
Japan	160	160	160	160
South Africa	N/S (10)	200-1400	30	200/5000
Turkey	100	250	200	800
Spain	40-300	750-1000	160-500	1500-2500
Egypt	500	500	100	100
France	30	800	125	2000
Rica coast	400	300	600	1000
This study	5	4		463

وهكذا نجد أن الأكسدة الكيميائية تحتل أهمية كبيرة في تحويل الفضلات والتقليل من المخاطر الناجمة عنها. قيم كل من الأكسدة الكروماتية COD والطلب الحيوي للأوكسجين DBOD5 في مناطق مختلفة من العالم حسب (2003 **Bosnic & Buljan**) لمياه الصرف الصحي والمياه السطحية.

وبمقارنة نتائجنا مع النتائج المأخوذة من مناطق صرف صحي في العالم نجد أن COD ليس لها مجال محدد وهي أقل بشكل عام من مناطق كثيرة، أما قيمة $DBOD_5$ المنخفضة فتدلنا على جودة المياه بالرغم من كونها مياه صرف صحي فالحياة فيها موجودة ولم تصل لمرحلة الموت الكامل التي تأكدنا منها بدراسة تركيز الأصبغة اليخضورية التي تم نشرها في مقال سابق، ولم ينعدم حتى في حالة تسجيل أعظم قيم التلوث الذي يمكننا ملاحظته مباشرة من الجدول كما في العديد من المناطق المذكورة أعلاه حيث توجد في المياه البحرية آليات التطهير الذاتي والتي تقوم بها بكتيرية قانصة للبكتيريات الكلورية كما يوجد طحالب تعيش في الأعماق تفرز مطهرات مثل اليود والفينول والدبغ Tanine ، هذا بالاضافة لنشاط العوالق النباتية على سطح المياه التي تفرز مواد فعالة وتمنح البحر طاقة هامة جداً مضادة للجراثيم خلال فترات طويلة.

الخلاصة:

يخلص البحث إلى مايلي:

1-التلوث العضوي في محطة الميناء التجاري يبقى ضمن الحدود المقبولة مقارنة بالمقاييس العالمية.

2-تعتبر منطقة وادي قنديل منطقة نظيفة نسبياً وهذا ما يجعلنا نشجيع الدراسات القادمة نحو اعتبار تلك المنطقة محمية صغيرة للأحياء البحرية.

المراجع:

.....

*** Akimoto Y., Inouye Y. 1999:** Behaviour of extractable organic halogens in a municipal solid waste incinerator and the relationship with that of polychorinated dibenzop-dioxins and polychlorinated dibenzofurnas. J Health Sci; 45:256–61.

***Algirdas k., Greorauskas M., internet**: Ground water abstraction and contamination as geoindicatores of geo environmental changes.Geoindicator, Vilnius hydrogeology LTD, Basanaviciaus 31-1, LT-2009 .

***Bosnic M., Buuljan J. and Daniels R. 2002**: pollutants in tannary effluents. United nations industrial development organization UNIDO. OSSSU R., A. M. POLCARO. S. PALMAS, internet: treatment of MSW landfill leachate by electrochemical oxidation. in press

***Bosnic M. and Buljan J.**2003 :pollution limits for discharge of effluents into water bodies and sewers. Internet

***Bosnic M., Buljan J. and Daniels R. 2000**: Regional Programme for Pollution Control in the Tanning Industry in South-East Asia pollutants in tannery effluents. united nations industrial development organization, US/RAS/92/120

CARUS** 1998: Printed circuit boards-desmearing, etchback, and wastewater treatment. ***CARUS CHEMICAL COMPANY,

***Cohen N. 1994:**TOC as a replacement for the oxidizable substances test. Ultrapure Wat Apr 48–9.

***Chen J., Pan T., Huang C. 1994:** A modified sealed oven-UV method of COD determination. Jpn J Toxicol Environ Health; 40:338–43.

***Carniel A., Del Bianco C., Zanin N. 1998:** Determination of organic compounds in water: correlation between the Kuebel method (permanganate oxidizability) and TOC (total organic carbon) (in Italian). Boll Chim Igien; 49:223–6.

***Goncharuca E. I ., 1982: Guide for laboratory work of general hgien, Mediceine, Moscow**

.

***Cossu R.**, Polcaro M., Lavagnolo M., and Palmas S., 1998: Treatment of MSW Lamdifill leachate electrochemical oxidation. Internet

***Costantinov A. 1979:** general hydrobiology, high school moscow, 477p.

***Fung S., Dao L. 1998:** Determination of total carbon in air particulate matters by thermal combustion—ion chromatography. Intern J Environ Anal Chem; 69: 125–39.

***GremmT.,KaplanL.1998:** Dissolved carbohydrate concentration, composition, and bioavailability to microbial heterotrophs in stream water. Acta Hydrochim Hydrobiol;26:167- 71.

***Gerd C .V ., and Jaden V. I. 1960:** rivers, lakes and reservoirs (ussr), (fauna and flora) moscow, leningrad, 597 p.

***Korolef F., 1969:** Direct determintion of ammonia in natural waters as indophenol blue. Int. *Counc. Explor. Sea ,C.M.,* 1969 / c, 9,19-22 .

***Melanson P., Retzik M. 1994:** A second-generation TOC analysis system for high-purity water systems. Ultrapure Wat Apr 76–9.

***Merck E., Darmstd 1982:** the testing of water. Federal republic OF Germany, 40-43

***Namiesnik J. 2000:**Trends in environmental analytics and monitoring. Crit Rev Anal Chem; 30:221–69.

***Namiesnik J. 1998:** Application of analytics and monitoring in environmental studies (in Polish). Chem Inz Ekol; 5:463–71.

***Odium, E.P.1971**: Ecological effects of Sewage discharge in the marine environment. Proc. Roy. Soc. Lond.,177:331-351.

***Rodier J., 1978:** L´analyse de l´eau, unsd technique baradas, Paris (France) .

***Telichnoco K. A ., 1968:** Sanitary hydrobiology, Moscow

***Winnett W., Murphy M. 1994:** A novel sample introduction technique for combustion total organic carbon analysis in aqueous materials. Talanta; 41:1627–30.

Van Leeuwen J., Drikas M., Bursill D., Nicholson B. 1997:** Contamination of samples for DOC analysis. ***Water Jan/ Feb 12. *** Carniel A., Del Bianco C., Zanin N. 1998:** Determination of organic compounds in water: correlation between the Kuebel method (permanganate oxidizability) and TOC (total organic carbon) (in Italian). Boll Chim Igien; 49:223–6.

*** Zhulidov A.V., Robarts R.D., Holmes R.M., Peterson B.J., Kamar J., Merilainen J. J. And Headley J.V. 2003**: Water Quality Monitoring In The Former Soviet Union And The Russian Federation: Assessment Of Analytical Methods. Finnish environment institute, Helsinki 2003

***كروم محمود وقصاب محمد ياسين وشاغوري غالية،1997**:عملي البيئة الحيوانية،مديرية الكتب والمطبوعات الجامعية،جامعة حلب،سوريا،100 ص.

***الحايك نصر، 1989**: طرق تحليل المياه، ديوان المطبوعات الجامعية، الجزائر، ص45–50 :179 ص.