مجلة جامعة تشرين للدراسات والبحوث العلمية – سلسلة العلوم الأساسية المجلد (19) العدد (6) 1997
Tishreen University Journal for Studies and Scientific Research –Basic Science Series Vol. (19) No (6) 1997

التحديد الكمي لنذرة بعض العناصر المعدنية الثقيلة في الرواسب البحرية على الساحل السوري المقابل لمدينة بانياس بإستخدام تقانة البلازما المقرونة حثياً ICP-AES (III)

الدكتورة هاجر ناصر*
الدكتور خليل صهيوني**

الملخّص

تم تحديد بعض العناصر المعدنية الثقيلة النذرة مثل (Fe, Mn, Ti, Mo, V, Ag) إي عينات رسوبية بحرية تم اعتيانها على شاطئ مدينة بانياس الصناعية التي تشمل محطة توليد الطاقة الحرارية ومصفاة تكرير النفط وشركة نقل النفط وبعض من مصبات الصرف الصحي وبالإضافة إلى أماكن أخرى غير ملوثة من شاطئ مدينة اللاذقية وذلك باستخدام تقانة الإصدار الذري بالبلازما المقرونة حثياً ICP-AES، وتشير النتائج المترتبة على أن أكثر المصادر التي تساهم في طرح هذه الملوثات هي المنشآت الصناعية النفطية ومحطات توليد الطاقة مصبات الصرف الصحي، ضمن المجال المسموح به دلياً.

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

مجلة جامعة تشرين للدراسات والبحوث العلمية - سلسلة العلوم الأساسية المجلد (19) العدد (6) 1997
Tishreen University Journal for Studies and Scientific Research –Basic Science Series Vol. (19) No (6) 1997

Quantitative Determination of Some Trace Heavy Metals in Marine Sediments Along the Syrian Coast by Using ICP-AES Technology (III)

Dr. Hajar NASER*

Dr. Khalil SAHYOUNI**

☐ ABSTRACT ☐

Analysis was made regarding the effect of heavy metals (Fe, Mn, Ti, Mo, V, Ag) in samples of marine sediments taken from the coast of Banias where industrial plants like themo-power generation plants, oil refinery and oil transport company are located, and from the sanitary sewerage discharges and other positions unplugged in Lattakia city using Atomic Emission Spectroscope by inductively Couples plasma ICP-AES Technology. The results suggest that the main sources of pollution are oil industrial plants power and the generation station and sanitary wastes.

* Lecturer at the Department of Chemistry, Faculty of Science, Tishreen University, Lattakia, Syria.

** Lecturer at the Department of Chemistry, Faculty of Science, Tishreen University, Lattakia, Syria.

1- مقدمة:

يعتبر تلوث البيئة بالمواد الكيميائية أحد أهم المشكلات التي تواجه الإنسان لما لهـا مـن مخـاطر جسمية على الكائنات الحية (بشرية حيوانية نباتية) وعلى مناخ الكرة الأرضية بشكل عام والتي برزت بشكل جلي بدءاً من السبعينات مع التطور التكنولوجي والصناعي الذي لم يتمكن من صنع مواد جديدة قادرة علـى تدوير نفسها كما تفعل جميع المواد الطبيعية تبعاً للقانون العام.

يزداد عدد الملوثات الكيميائية المضرة بالبحار، مع تطور التقدم التقني والصناعي ويـزداد عـدد المنشآت الصناعية التي ترمي بنفاياتها في البحار أو الأنهار والتي تصل في النهاية إلى البحار، ومن أهم هذه الملوثات المعادن الثقيلة النذرة مثل (الحديد، المنغنيز، تيتانيوم، فناديوم، فضة، وغيرها) والتي تصل إلى مياه البحر عن طريق المصادر الصناعية. (محطات توليد الطاقة الكهربائية، مصافي الـنفط، مصـبات الـنفط، شركات نقل النفط، صناعات كيميائية مختلفة، ملاحة البحرية، صرف صحي وغيرها)[1].

من المسلم به إن هذه العناصر تؤثر سلباً على نمو وتوالد معظم الأجناس البحرية والحيوانية والتي تسبب بدورها اختلالاً في ضبط التوازن البيولوجي للبحر.

كما يقود تلوث مياه البحار بهذه العناصر على رفع تراكيزها في أنسجة الكائنات البحرية المختلفـة بسبب الخواص التراكمية لها ضمن أجسام الكائنات البحرية ومنها الإنسان الذي يدخل ضمن السلسلة الغذائية. وقد تصل تراكيز هذه العناصر إلى حد السميّة كما حدث في خليج مينامانا في اليابان عندما وصل معامـل التراكم للزئبق بين الماء الملوث والأسماك إلى 500 ضعف[2].

من هنا تتضح أهمية تحديد تراكيز هذه العناصر في كل من مياه البحر والكائنات البحرية المختلفة والرواسب البحرية ليصار إلى مراقبة تزايد كمياتها ولاسيما في الرواسب البحرية باعتبارها المخزون النهائي لها وهي تكون إما على شكل مركبات وشوارد مدمصة على سطح الرواسب وغما على شكل شوارد متحررة مشكلة بذلك محاليل كهرليتية تحيط بهذه الرواسب.

ولابد من الإشارة هنا إلى أن مثل هذه الدراسة تمت في بلدان عديدة سواء على شواطئ المتوسـط (اليونان – تركيا – مصر)[3،4،5،6] أو على شواطئ بحار أخرى مثل الأسود (بلغاريـا – تركيـا)[7،8] والبلطيق (ألمانيا)[9،10].

إن عملية تحديد هذه العناصر كمياً تتسم بالسهولة في حال وجودها بكميات كبيرة لكن فـي معظـم الأحيان توجد بكميات صغيرة من مرتبة PPM لذلك لابد من إيجاد طرائق أكثر دقة تستطيع أن تعمل مـن أجل تحديد الأثر الضئيل من العناصر المدروسة ومن أهمها الطرائق التي تعتمد على الخـواص الفيزيائيـة والكيميائية في التحليل.

وتم استخدام طريقة الإصدار الذري بالبلازما المقرونة حثيا (ICP-AES)[11،12] لتحديد نذر هذه المعادن الثقيلة (Fe, Mn, Ti, Mo, V, Ag) حيث تعتبر من الطرائق الشائعة من أجل التحاليل العنصرية لما تتمتع به من دقة في التحليل وسرعة في إنجاز التحليل واستهلاك قليل من المواد الكيميائية ودقـة فـي إعطاء النتائج.

الجزء التجريبي (العملي):

آ- الاعتيان:

تتوزع مناطق الاعتيان على طول الساحل السوري المقابل لمدينة بانياس ضمن النطاقين الشاطئي والبحري الضحل حيث اختيرت محطات تشمل المراكز الصناعية مثل محطة توليد الطاقة وشركة النفط كما أخذت محطات أخرى للمقارنة من مدينة اللاذقية بعضها قريب من مصادر التلوث يقع بجوار الصرف الصحي (أفاميا) وبعضها الآخر بعيد عن مصادر التلوث (مينا البيضا).

تجمع العينات من هذه المناطق من عدة نقاط مختلفة بأبعادها وأعماقها ولعدة مرات ويوضح الجدول التالي جدول (1) مناطق الاعتيان،

جدول (1): يبين المناطق المدروسة ورموزها المستخدمة في الدراسة

منطقة الاعتيان	رمز المنطقة	النطاق البيئي
اللاذقية (أفاميا – مجارير)	ST1	شاطئية
بانياس (المحطة الحرارية)	ST2	شاطئية
اللاذقية (مينا البيضا)	ST3	شاطئية
بانياس (المحطة الحرارية)	ST4	شاطئية ضحلة
بانياس (شركة النفط)	ST5	بحرية ضحلة
بانياس (المحطة الحرارية)	ST6	بحرية ضحلة

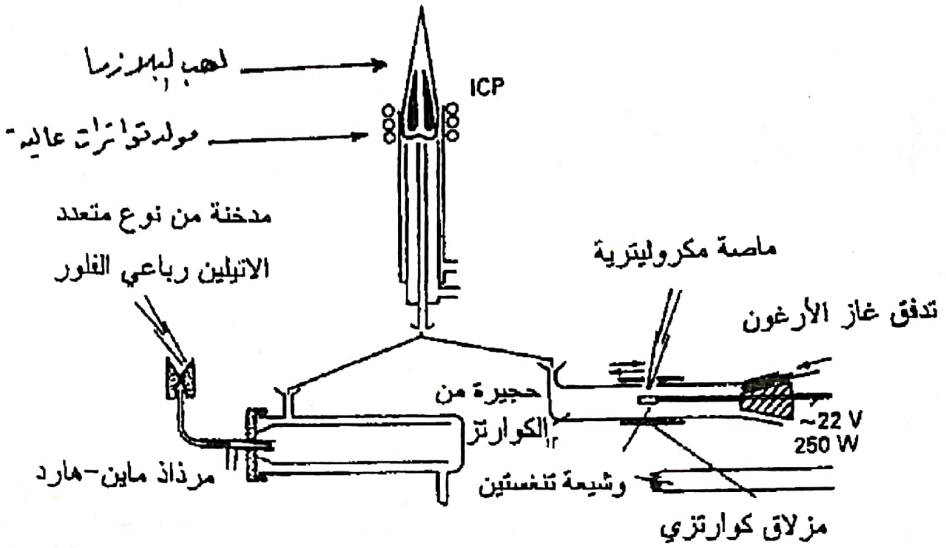
ب- جمع وتحضير العينات:

تم جمع عينات الرواسب البحرية من المناطق المعتمدة للدراسة بطريقة يدوية بوساطة مقاشط بلاستيكية بأبعاد وأعماق مختلفة ثم وضعت العينات في عبوات بلاستيكية (متعددة الايتيلين) Polyethleyn بعد غسلها بحمض الآزوت ثم بالماء المقطر[13]. أما تحضير العينات فكان على الشكل التالي: يؤخذ 1gr من العينة المطحونة والمارة من خلال 100Mesh مش، وتخلط مع 3gr من فوق أكسيد الصوديوم Na_2O_2 في بوتقة من الزركونيوم.

توضع العينة بعد خلطها في البوتقة ثم توضع في فرن درجة حرارته 450°C لمدة 45min ثم بعد ذلك توضع المادة المنصهرة في كأس ثم يضاف 72ml من الماء الموئين ثم تحرك حتى تمام الذوبان. يوضع 28ml م 1:1 حمض كلور الماء حتى يكون المحلول صافياً للتحليل على جهاز البلازما. (ICP-AES) وهو جهاز طيوف الإصدار الضوئي بالبلازما المقرونة حثياً[14،15].

الجهاز المستخدم والشروط الآلية:

إن الجهاز المستخدم هو عبارة عن مطيافية الإصدار الذري بالبلازما المقرونة حثياً (ICP-AES) والجهاز من نوع: ICP-ARL 3410 Minintorchois والشكل (1) يوضح مقطعاً عرضياً لهذا الجهاز(*).



شكل (1) مقطع عرضي لجهاز (ICP-AES) يساراً ICP-ETV-AES يميناً
(*) تمت القياسات في القطر الأردني على هذا الجهاز لعدم توفره في القطر.

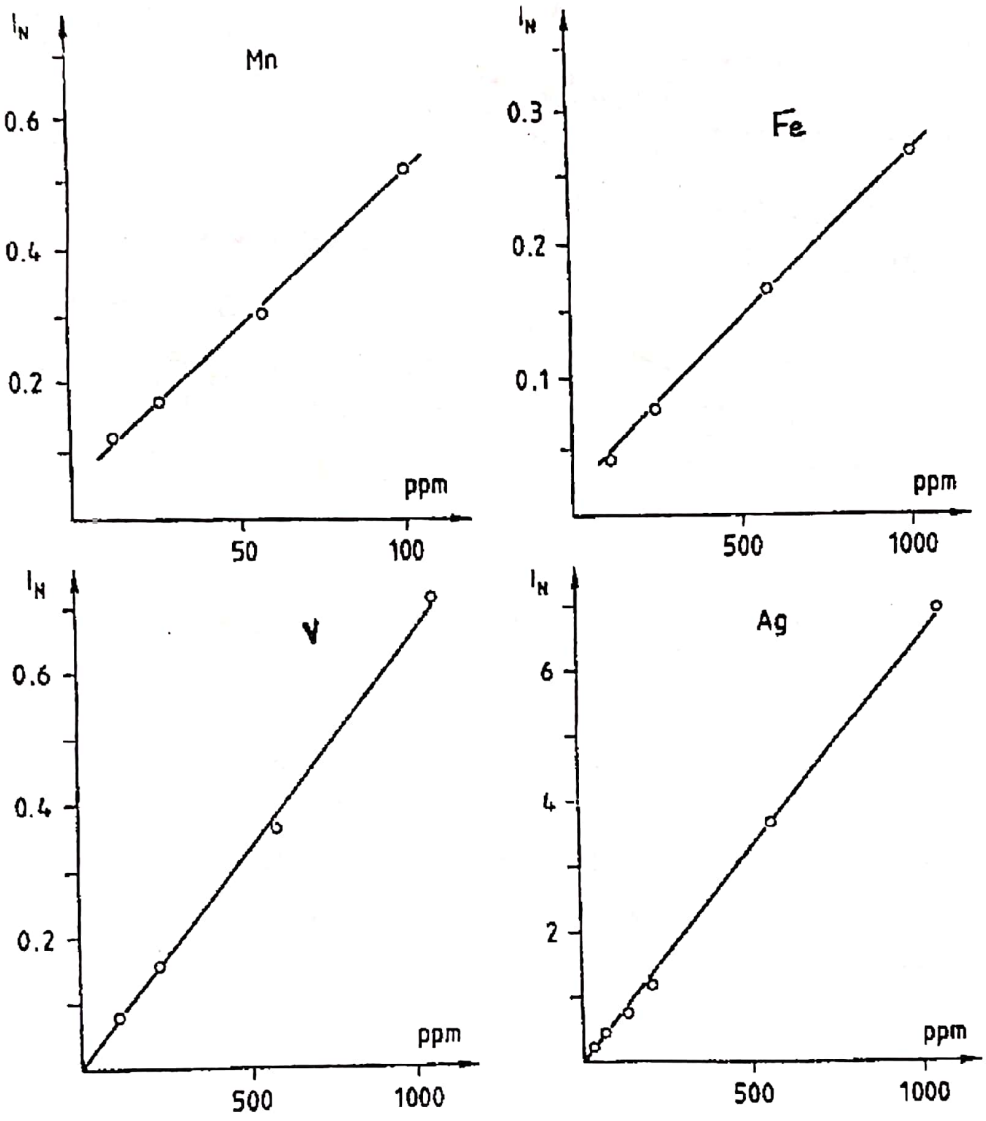
يستخدم غاز الأرغون كغاز للبلازما شدة تيار هذا الغاز 0.3-10L/min ومولد كوارتزي عالي التوتر 27MHz وباستطاعة قدرها 2kw وتصل درجة الحرارة في النفق من (6000-8000°K) وعرض الشق الطيفي (0.2-2nm) واستطاعة الفك العادية من 0.02-0.03kw ومرذاذ قاسٍ من نوع (A) موصول مع مضخة (T-200) شدة امتصاصها 8ml/min.[15]. وإن زمن تكامل الإشارة للعناصر المعدنية الثقيلة يقع ضمن حدود 10 ثوان والجدول (2) يبين بخط طيفي ذري حيث سمح حد الكشف أو القياس لكل عنصر من هذه العناصر بتطبيق هذه الطريقة.

جدول (2): يبين أهم شروط القياس المستخدمة

العنصر	Fe(II)	Mn(I)	Ti(II)	Mo(II)	V(II)	Ag(I)
طول الموجة (λ_{max}(nm)	259.94	403.07	334.94	281.62	311.07	328.07
حد الكشف أو القياس $\mu g/ml$	------	0.11	0.003	0.008	0.006	0.2
زمن تكامل الإشارة (sec)	10	10	10	10	10	10

(I) الخط الطيفي الذري، (II) الخط الطيفي الشاردي

تسمح العلاقة الخطية ما بين شدة الإصدار والتركيز بتحديد تراكيز هذه العناصر في العينات الرسوبية المدروسة ومنها المنحنيات البيانية المرافقة.



شكل (2): المنحنيات الموضحة تبين المجال الخطي لبعض العناصر المدروسة

نتائج العمل التجريبي:

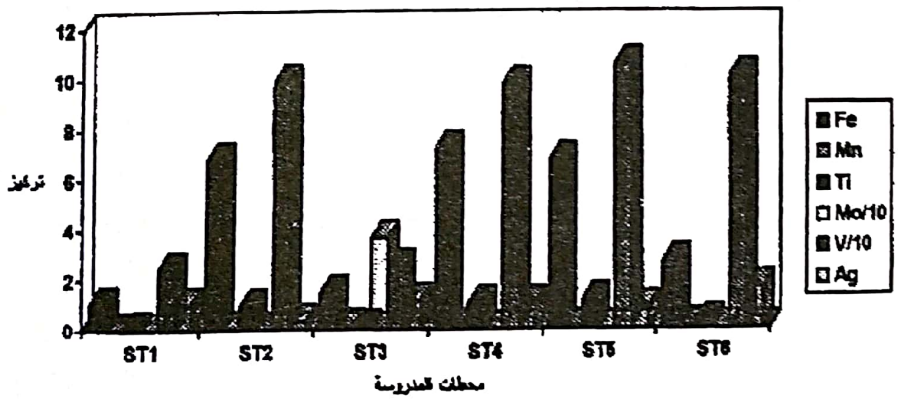
لقد تم قياس تراكيز بعض المعادن الثقيلة النذرة (الحديد، المنغنيز، تيتـــانيوم، فنـــاديوم، الفضـــة) باستخدام جهاز الإصدار الذري بالبلازما المقرونة حثياً وبتطبيق الشروط المذكورة سابقاً وأخذ متوسط ثلاث قياسات لتراكيز هذه العناصر عند النقاط المدروسة في كل محطة. كما هي موضحة في الجدول رقم (3).

جدول (3): يبين تراكيز العناصر المعدنية والنذرة في المحطات المدروسة مقدرة $\mu g/ml$ من الوزن الجاف للعناصر (Mo, Ag, V) ومقدرة % للعناصر الأخرى

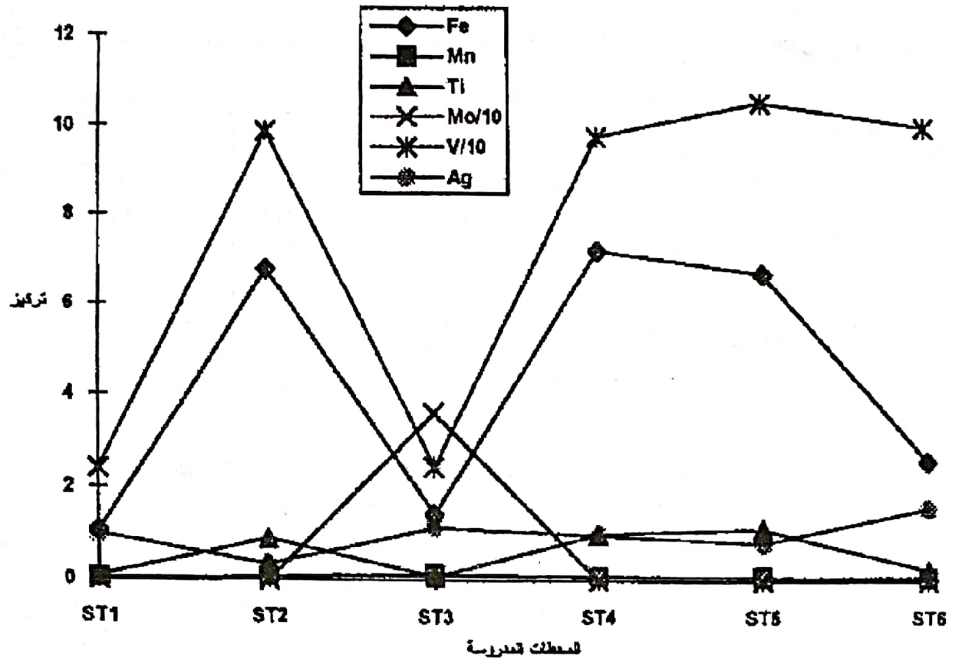
العنصر	ST1	ST2	ST3	ST4	ST5	ST6
FeO_3	1.071	6.747	1.449	7.147	6.683	2.620
MnO	0.037	0.079	0.136	0.097	0.088	0.085
TiO_2	0.088	0.902	0.077	1.011	1.125	0.240
Mo	–	–	36.189	–	–	–
V	24.054	98.224	24.601	96.823	105.099	100.344
Ag	1.006	0.335	1.137	0.987	0.818	1.584

جدول (4): قيم الانحراف النسبي والمعياري للعناصر المعدنية النذرة في محطات الدراسة

العنصر		ST1	ST2	ST3	ST4	ST5	ST6
Fe	SD	0.005	0.025	0.005	0.19	0.033	0.005
	RSD%	0.452	0.377	0.320	0.267	0.499	0.191
Mn	SD	0.000	0.000	0.001	0.001	0.001	0.000
	RSD%	0.500	0.123	0.394	0.620	0.716	0.440
Ti	SD	0.001	0.004	0.001	0.014	0.011	0.003
	RSD%	1.085	0.492	1.476	1.345	0.990	1.303
V	SD	0.252	1.300	1.515	16.010	2.543	3.202
	RSD%	1.048	1.324	6.156	16.536	2.420	3.191
Mo	SD	0.849	0.978	2.005	0.413	1.256	1.039
	RSD%	2.280	4.224	5.541	1.538	4.239	3.453
Ag	SD	0.103	0.052	0.353	0.051	0.036	0.113
	RSD%	10.274	15.523	31.066	5.200	4.372	7.161



الشكل (2): يبين التمثيل البياني لتراكيز العناصر المدروسة مقدرة $\mu g/ml$ من الوزن (Ag, V, Mo) و% لكل من (Ti, Mn, Re)



شكل (3) يبين التمثيل البياني لتراكيز العناصر المدروسة مقدرة $\mu g/ml$ من الوزن (Ag, V, Mo) و% لكل من (Ti, Mn, Re)

المناقشة:

تهدف هذه الدراسة إلى تحديد التلوث ببعض نذر العناصر المعدنية المدروسة (Fe, Mn, Ti, Mo, V, Ag) في عينات رسوبية بحرية مأخوذة من نقاط مختلفة على طول الساحل المقابل مدينة بانياس والقريبة من مناطق التلوث والمراكز الصناعية وفي عينات أخرى أخذت للمقارنة من شاطئ مدينة اللاذقية بعضها قريب من مجاري الصرف الصحي وبعضها الآخر بعيد عن كل المصادر الملوثة (منطقة نظيفة) حيث أجريت عليها عمليات المعالجة والتهضيم الضرورية قبل إجراء عمليات القياس بطريقة الإصدار الذري بالبلازما المقرونة حثياً (ICP-AES) والتي تسمح بدورها تحديد نذر هذه العناصر لأنها تسمح باحتواء إشارة الإصدار الناتجة عن هذه العناصر باعتبار تراكيزها في العينات المأخوذة يقع ضمن عتبة الكشف الممكنة لكل عنصر بوساطة هذه الطريقة.

يبين الجدول (3) ان محتوى عينات الرواسب من العناصر (Fe, Mn, Ti, Ag) متقاربة من بعضها بعضاً سواء في محطات الدراسة في مدينة بانياس أو المقارنة باللاذقية غيرها أنها أعلى بقليل في المحطات القريبة من التلوث حيث تتراوح نسب تراكيز عنصر الحديد (1.071-7.147%) وتراكيز المنغنيز (0.037-0.136%) وعنصر التيتانيوم بنسب بين (0.077-1.125%) وأخيراً لعنصر الفضة $\left(0.335-1.584 \mu g/gr\right)$ وهذا التقارب إن دل على شيء فهو يدل على أن مصادر التلوث تساهم بزيادة تراكيز هذه العناصر وليس بوجودها وذلك على عكس ما وجدناه بالنسبة لعنصر الفاناديوم فتراكيزه كانت مرتفعة فهي تتراوح بين $\left(24.054-105.099 \mu g/gr\right)$ حيث سجل أقل تركيز في مدينة اللاذقية (أفاميا

مجارير ST1) بينما أعلى تركيز في المحطة الحرارية (ST5) وكان الفرق واضحا بين التركيزين وذلك بنسبة 75% وهذا مؤشر على فعالية التلوث ومدى مساهمة هذه المراكز الصناعية في رفد البحار بالملوثات التي تضر بالحياة البيئية والصحية فكلنا يعرف مضار الفاناديوم وأكاسيده وتأثيراته السامة حيث يكفي 6 ميكروغرام لقتل الإنسان والخ...

إما بالنسبة لعنصر الموليبدن فيبدو واضحاً عدم تواجده في معظم النقاط التي تشكل محطات الدراسة لاسيما مناطق بانياس باختلاف مواقعها ولكن الملفت للنظر وجوده في منطقة واحدة هي المحطة ST3 بتركيز لا بأس به على اعتبار ان هذه المواقع أخذت للمقارنة نظراً لبعدها عن المواقع الصناعية لكن للمرة الثانية نتفاجأ بتراكيز عالية لبعض العناصر (Cr – Sn – Mo) في هذا الموقع أو المحطة خلافا لغيرها من المحطات مثل الكروم والقصدير سابقاً والموليبدن حالياً وهذا بدوره جعلنا نهتم بدراسة هذه المنطقة لتفسير ارتفاع تراكيز هذه العناصر على اعتبار أن هناك عوامل وأسباب وظروفاً لابد من الإحاطة بها لتعليل ذلك. ومن ناحية أخرى قمنا بإجراء مقارنة بين التراكيز لكل عنصر عند كل المحطات.

وجدنا أن أعلى تراكيز للحديد في محطات ST5-ST4-ST2 وهي المناطق المختارة من شاطئ بانياس والقريبة من المناطق الصناعية، ومحطات المعالجة بينما تنخفض قليلاً عنها في مدينة اللاذقية وهذا ينطبق أيضاً على عنصر المنغنيز والتيتانيوم أما بالنسبة للفضة فنجد العكس لو أن التراكيز كلها متقاربة لكن في اللاذقية أعلى قليلاً في شاطئ بانياس.

أثبتت هذه المقارنة ارتفاع تراكيز العناصر الثقيلة النذرة نسبياً في العينات المدروسة عن عينات المقارنة. على الجانب الأخر تمت مقارنة تراكيز العناصر المدروسة في العينات الرسوبية البحرية مع تراكيز هذه العناصر في عينات رسوبية تقع ضمن نقاط مشابهة داخل حوض البحر الأبيض المتوسط (مصر – اليونان – فرنسا – اسبانيا – الجزائر...)[16،17،18] ومحطات أخرى مثل ميتشغان[19] ويوضح الجدول التالي (5) المرافق تراكيز هذه العناصر على النحو التالي:

جدول (5): مقارنة تراكيز العناصر في العينات الرسوبية المدروسة مع تراكيز هذه العناصر في بعض نقاط حوض البحر الابيض المتوسط وخارجه

العنصر المدروس / التركيز / المناطق	Fe_2O_3 %	MnO %	TiO_2 %	Ag $\mu g/ml$	V $\mu g/ml$	Mo $\mu g/ml$
المناطق المدروسة	1.071-7.147	0.037-0.135	0.077-1.125	0.335-1.584	24.054-105.099	189–0.36
اليونان[16]	16.5-32.2	0.075-0.261	0.188	0.425	13-70	–
مصر خليج أبو قير[17]	1.06-29.4	0.012-0.407	–	–	–	–
فرنسا[18]	1.4	0.0619	–	–	–	–
إيطاليا[18]	1.391	0.200	–	–	–	–
الجزائر[18]	1.403	0.0323	–	–	–	–
تونس[18]	0.151	0.006	–	–	–	–
بحيرة ميتشغان[19]	2.09-9.99	0.025-0.212	0.13-0.55	–	7-83	–

من الجدول (5) نلاحظ أن تراكيز كل من عنصري الحديد والمنغنيز في العينة الرسوبية المدروسة تقع ضمن المجال المعروف لهذه العناصر في بعض نقاط المتوسط وخارجه (اليونان – مصر – ميتشغان)[16،17،18].

إذا أخذنا كل محطة على حدة نجد أن تراكيز هذين العنصرين في محطات المقارنة (ST1) (ST3) في اللاذقية البعيدة عن مصادر التلوث الصناعي قريبة من المناطق المشابهة لها في كل من فرنسا – إيطاليا – الجزائر[18] لاسيما عنصر الحديد بينما المنغنيز تركيزه أقل في محطاتنا المدروسة منها في المحطات الأخرى على حوض المتوسط.

على عكس محطات الدراسة الأخرى القريبة من مصادر التلوث الصناعي فقد سجلت تراكيز مرتفعة بعض الشيء لاسيما بالنسبة للحديد وهذا مؤشر على مقدار مساهمة المصادر الصناعية في زيادة تراكيز هذا العنصر (الحديد) في حين يبدو أن هناك انخفاضاً لتراكيز العنصرين (الحديد والمنغنيز) في العينات الرسوبية المدروسة عن تراكيزها في مياه الخلجان نصف المغلقة مثل خليج جيرا (اليونان) وخليج أبو قير (مصر).

أما بالنسبة لعنصري التيتانيوم والفاناديوم نجد تراكيزهما أعلى بقليل لاسيما في المناطق القريبة من التلوث (ST2, ST4, ST5, ST6). بينما تنخفض تراكيز هذين العنصرين في المناطق النظيفة البعيدة عن التلوث (ST1, ST3) لاسيما مقارنة مع اليونان.

أما الفضة والموليبدن فإن دراستهما قليلة ولم تتم بشكل واسع لذلك لم نتمكن من المقارنة بين محطاتنا والمناطق الأخرى بشكل خاص الموليبدن أما الفضة فهي ضمن المجال المعروف لتواجد هذا العنصر.

إن التفاوت الحاصل بين تراكيز هذه العناصر وبين محطاتنا المدروسة بخلاف مواصفاتها من جهة وبين نقاط الأخرى المختارة على حوض البحر الأبيض المتوسط وخارجه من جهة أخرى، يؤكد على أن أكثر الملوثات إن وجدت فهي بتراكيز عالية ويرجع سبب ذلك إلى المخلفات الصناعية ومحطات المعالجة وشركات النفط والصرف الصحي خلاف بعضها الذي يرجع سبب وجوده لعوامل تتعلق بالعوامل الجيوكيميائية والتوازنات المادية والتيارات البحرية. لذلك لابد من تحديد الملوثات في المياه والرواسب البحرية لنتمكن من تكوين صورة واضحة عن التلوث الناجم عن هذه العناصر المعدنية التي يمكن أن تنتقل خلال السلسلة الغذائية للكائنات البحرية بأنواعها المختلفة وبنسب متفاوتة ومنها إلى الإنسان الذي يدخل ضمن هذه السلسلة.

REFERENCES المراجع

[1]- Chemie der Unwelt belastung. G. Fellenberg. Techniche Universitât Braunschweig. 1990.

[2]- Wasser inhaltsstoffe Bedutung und Erfassnng D. Lienig. Berlin 1983

[3]- Evaluation of some trace metals in sediments from the Continental Shelf of Egypt. B. Mahmoud, Dept. of Oceanography Faculty of Science Univ. of Alexandra 1992.

[4]- Heavy metals pollution in the Damietta Estuary of the Nile, Massoud A. H. Saad, Alexandria (Egypt).

[5]- Alomparative study on ertot comentration of water, sediment of Zmir Bay, M. Turko-Glu, H. Parlak and B. Bugurisik.

[6]- Scoullos M. and Daserabis M. 1982, trace metals in water sediment of the Evoikos Gulf Greece. Vies cies in coi. P:411-414.

[7]- Heavy metals in sea water and surface sediment of the Gulf of Burgas, St. Stamov and Oreshkov, Technological University of Burgas (Bulgaria).

[8]- Heavy metals and other elements in Zosteral in the trabzon coast line. Sezginer Tuncer and Ozdemiu Yaramaz (Bleack Sea Turkey).

[9]- U. Forster, German Muller and Peter Stoffers, Institut fur Sediments forschung der Uin. In neuenheimer Feld 236, D-69 Heidelberg Federal BRD.

[10]- L. Brugman, Academy of Science of the BRD Institute of Marine Rostok Warenmunde.

[11]- Atomic Absorption Spectroscopy, Bernhard welz 1983.

[12]- Kombination der laserverdampfung der I.C.P Anvegimy (lasser ICP-AES), K. Dittrich, K. Niegegall und R. Wennrich sektion chemie der Karl Marx Uni. Leipzig (1987).

[13]- Farey, J, B. Nelson, A.L, Atonic Absor. Spectro. Pp(67-94) Elesevier Scientific Publishing Company, Amst. Netherland (1982).

[14]- Feinberg so. Filpova AN (1983) Analysis Rud Swetnich Metalow, Metallurgisdat. Moskwa.

[15]- Niklaus Klantsch, Arnald Esenwein und Thomas Muller Fresenius Z. Chem. (1987) 328:627-661.

[16]- N. Kalogeropoulos, M. Scoullos and A.P. Grimanis the Science of the total Environment. 79 (1989) 241-252.

[17]- Massoud A. Hsaad, O.A. El-Rayis and F.E. El-Naby V^{es} Journees Étud. Pollutions, pp. 555-560, Cagliari, C.I.E.S.M (1980).

[18]- N.E. Whitehead, B. Oregiont and R. Fukat VII^{es} Gournees Etud Pollutions, Lucerne, C.I.E.S.M. (1984).

[19]- Hairy V. Leland, Susen Dras. Shukla University of Illinois Champaiyn – Crbana, Illinois.