

دراسة التوزع الشكلي لبعض العناصر المعدنية النذرة المنحلة في المياه البحرية باستخدام 8- هيدروكسيكينولين وادمصاص معقداته المعدنية على عمود C18

الدكتور غياث عباس*

الدكتور حسن وسوف**

(تاريخ الإيداع 8 / 4 / 2008. قُبل للنشر في 12/6/2008)

□ الملخص □

تم استخدام طريقة بسيطة وسهلة في هذا العمل من أجل فصل وتركيز بعض العناصر المعدنية (Mn, Cd, Co, Cr, Ni, Pb, Fe, Mn, V Cu) من المياه البحرية للتمييز بين الشكل العضوي واللاعضوي لهذه العناصر. تعتمد هذه الطريقة على استخدام محلول 8- هيدروكسيكينولين الذي يشكل معقدات عضوية مع أغلب العناصر يترافق بادمصاص هذه المعقدات على عمود C18، بسرعة تمرير كانت بحدود 4 مل/د. استُرجعت المعادن المدمصة على هذا العمود باستخدام 10 مل من حمض الآزوت (2 M) حيث كان عامل التركيز بحدود 50. حُللت العينة الحمضية باستخدام طريقة الامتصاص الذري (مطيافية اللهب) لتحديد كمية هذه المعادن، حيث أظهرت النتائج أن عناصر الكوبالت والكروم والكاميوم تتواجد بنسبة 72%، 80%، 100% على الترتيب بشكل رئيسي في الشكل اللاعضوي وتتوزع العناصر الأخرى بنسب مئوية مختلفة في الشكل العضوي، وقد لوحظ وجود اختلاف في توزع العناصر على الشكلين العضوي واللاعضوي باختلاف العمق المأخوذ منه العينات المائية كما لوحظ أن التراكيز الكلية لجميع العناصر يتناقص مع تزايد العمق بشكل ملحوظ.

الكلمات المفتاحية: التوزع الشكلي، المعادن النذرة، الجزء العضوي، الجزء اللاعضوي، المياه البحرية، الامتصاص الذري، 8- هيدروكسيكينولين، العمود C18.

* مدرس - قسم الكيمياء البحرية - المعهد العالي للبحوث البحرية - جامعة تشرين - اللاذقية - سورية.

** مدرس - قسم الكيمياء - كلية العلوم - جامعة تشرين - اللاذقية - سورية.

Investigation of the Formal Distribution of Some Dissolved Trace Metals in Marine Water Using 8-Hydroxyquinoline and Adsorption of Its Metals Complexes on C18 Column

Dr. Ghiyath Abbass *

Dr. Hasan wassoof**

(Received 8 / 4 / 2008. Accepted 12/6/2008)

□ ABSTRACT □

A simple and rapid method is described for extracting and concentrating some metals (Mn, Cd, Co, Cr, Ni, Pb, Fe, Mn, V and Cu) from sea water, in order to discriminate between organic and inorganic fraction, using 8-hydroxyquinoline, which forms natural organic complexes with metals, followed by adsorption on C18 column, the sample flow rate was 4ml/min. Metals adsorbed on the C18 column were stripped using 10 mL of nitric acid (2M) (concentration factor = 50). Metals were analyzed after dissolving in nitric acid using atomic absorption spectrometry-flame technique. The results showed that Cr, Co and Cd were mainly in the inorganic fraction, while the other metals were partially present in the organic fraction. There was a noticeable difference in metals distribution depending on the depth of water samples.

Keywords: Speciation, Trace metals, Organic fraction, Inorganic fraction, Sea water, Atomic absorption, 8-hydroxyquinoline, C18 column.

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

**Assistant professor, Department of Chemistry, Faculty of Sciences, Tishreen University, Lattakia , Syria

مقدمة:

إن الاستجابة البيولوجية لكثير من العناصر المنحلة مثل (الكاديوم ، النحاس ، الرصاص ، التوتياء، ..) في المياه الطبيعية تعتمد بشدة على تركيز الشكل الحر لهذه العناصر، كما أن التأثيرات البيولوجية لعنصر معين على كائن حي ما تعتمد على عدة عوامل مثل: درجة الحموضة، القساوة الكلية للمياه، تركيز وطبيعة المواد العضوية المنحلة في الوسط المدروس. من الممكن أن تسلك هذه العوامل سلوكين : وذلك بالتأثير المباشر على الكائن الحي عن طريق تعديل بعض وظائفه الحيوية، أو غير مباشر عن طريق التأثير على التوزع الشكلي لهذه العناصر في أوساطها الطبيعية [1].

تتعرض العناصر الموجودة في الأوساط المائية إلى تغيرات طورية، كالانتقال من الحالة المنحلة إلى الحالة الصلبة بالأدمصاص على الجزيئات الصلبة؛ كما أنها تخضع لتغيرات في أرقام أكسديتها عن طريق التحولات الكيميائية والبيولوجية التي تحدث في أوساطها (هذه التفاعلات تحدث على الغالب بفعل الأنزيمات المتأتية من الفيتوبلانكتون والكائنات الدقيقة) [2]. من هذا المنطلق يلعب التوزع الشكلي للعناصر (Speciation) دوراً مهماً في كيمياء البيئة.

لهذا يحاول الكيميائيون التحليليون الإجابة عن السؤالين التاليين:

- ما هي الأشكال الكيميائية للعناصر في العينات المدروسة ؟
- ما هو تركيز كل شكل من هذه الأشكال في أوساطها الطبيعية ؟

يمكن تحديد توزع العناصر الكيميائية المنحلة على عدة أشكال باستخدام الحساب الترموديناميكي، الذي يعتمد على قيم ثابت التوازن للمعادن المعدنية التي يمكن أن تتواجد في الأوساط الطبيعية وعلى تركيزها الكلي [3]. لكن تلك الثوابت تعتمد بشدة على طبيعة الوسط الموجودة فيه وعلى الظروف المحيطة مثل: درجة الحرارة، الملوحة، القوى الشاردية. هذا بالإضافة إلى أن كثير من المعقدات المعدنية تتواجد بتراكيز منخفضة جداً وهي على الغالب غير مستقرة، مما يمنع من تحديد تراكيز هذه المعقدات بدقة وبالتالي يجعل طريقة الحساب الترموديناميكي غير معبرة بشكل دقيق عن التوزع الشكلي للعناصر. تلعب المواد العضوية المنحلة دوراً هاماً في الوسط المائي الطبيعي، والتي يعود مصدرها في الأوساط المائية إلى مصادر مختلفة جداً، أهمها التفكك العضوي للكائنات الحية الميتة، عمليات الأكسدة والإرجاع للطحالب المائية وكذلك الأنشطة البشرية التلوثية، حيث تدخل في الحلقات البيولوجية، وتؤثر على التحولات الكيميائية التي تحدث في مختلف الأوساط، كما أنها تتفاعل مع المواد اللاعضوية، إن تركيب المركبات العضوية غير متجانس ويعتمد على الظروف الجغرافية، المناخية، الفيزيائية والبيولوجية أثناء تشكل هذه المركبات [4].

إن تأثير المواد العضوية على توزع العناصر المعدنية في المحاليل يأخذ عدة أشكال: منها قيام هذه المواد بتشكيل معقدات مع الشوارد المعدنية وبالتالي تزيد من انحلاليتها؛ وحدث تغيير في أرقام الأكسدة للعناصر كما أنها تخفّض سمية بعض العناصر وذلك بجعل هذه العناصر صعبة التراكم من قبل المتعضيات المائية. بشكل عام يمكن أن نميز نوعين من التأثيرات المتبادلة بين المعادن النذرة والمواد العضوية:

أ- في الواقع، بما أن سمية أي عنصر معدني تتعلق بتركيز الشكل الحر المميّه $[M^{n+} (H_2O)_p]$ ، وبالتالي إن وجود الزمر المعقدة (عضوية و لاعضوية أو ذات طبيعة غروية) يؤدي إلى تخفيف شدة هذه السمية [5]. ولكن في بعض الحالات قد تكون بعض مركبات المعدن العضوية أكثر سمية من مركباته اللاعضوية، على سبيل المثال تكون مركبات الزئبق العضوية أكثر سمية من مركباته اللاعضوية وكذلك الحال بالنسبة لعنصري الرصاص والقصدير. تتعلق شدة هذه السمية بالعنصر المدروس وطبيعة المتعضية الحية، مثلاً يكون ثلاثي إيتيل القصدير وثلاثي ميتيل القصدير

شديدا السمية بالنسبة للثدييات والحشرات على التوالي، كما أن ثلاثي بوتيل القصدير و ميتيل الزئبق يكونان شديدي السمية بالنسبة للأسماك والبكتريا [6,7].

ب- تلعب المواد العضوية دوراً مهماً في عمليات أدمصاص العناصر على المواد العضوية المعلقة وتؤثر أيضاً على استقرار مركباتها وخصوصاً المركبات الغروية [8,9]، في حالة المركبات الدبالية تكون الزمر الوظيفية : COOH, C = O, OH وكذلك زمرة الفينول والزمرة الأمينية الأولية والثانوية مسؤولة عن تشكل معقدات عضوية معدنية منحلّة أو غير منحلّة [10,11]. يعدّ تقييم وتحديد مختلف الأشكال الكيميائية لأي عنصر عملية صعبة للغاية [12]، لكن بشكل عام يمكن دراسة التوزع الشكلي للعناصر وفق الآتي:

1- تحديد مختلف الأشكال الكيميائية لعنصر ما في وسطه الطبيعي (ماء، رسوبيات)

2- معرفة ماهية الطريقة الموضوعية من أجل تحديد التوزع الشكلي للعنصر المدروس

غالباً ما تحتاج هذه العمليات معالجة مبدئية للعينات المدروسة في غاية العناية والدقة، كما أن عملية فصل وتركيز العنصر تتطلب أهمية كبرى لكل شكل كيميائي لهذا العنصر، لذلك سوف نحاول في هذه الدراسة إيجاد طريقة كيميائية لتحديد تواجد بعض العناصر المعدنية في الشكل العضوي والشكل اللاعضوي وذلك بالاعتماد على بعض الخصائص الكيميائية لبعض الرزينات والمركبات الكيميائية مثل C18 و 8- هيدروكسيكينولين مستخدمين لذلك مياه بحرية سطحية مأخوذة من مواقع مختلفة للشاطئ البحري السوري (اللاذقية - قرب المعهد العالي للبحوث البحرية)، كما قمنا باعتيان بعض المياه البحرية على أعماق مختلفة من منطقة البسيط لدراسة تغيرات التوزع الشكلي للمعادن باختلاف العمق.

أهمية البحث وأهدافه:

يهدف البحث إلى تطوير آلية جديدة تشير إلى تلوث البيئة البحرية ببعض العناصر المعدنية من خلال دراسة التوزع الشكلي لبعض العناصر المعدنية في المياه البحرية، حيث يتم التركيز على الشكلين العضوي واللاعضوي لهذه العناصر حيث إنها الأشكال الأكثر تواجداً في المياه البحرية وبالتالي سوف يتم معرفة تركيز الشكل العضوي أو الشكل الحر المميها لها، الذي يعدّ الأكثر سمية بالنسبة للكائنات الحية، كما أنه سوف يتم مقارنة مجموع تراكيز الشكلين العضوي واللاعضوي مع التركيز الكلي لهذه العناصر، معتمدين بذلك على طريقة الاستخلاص سائل - صلب (Liquid - Solid Phase Extraction) التي تتميز بشكل كبير عن طريقة الاستخلاص سائل - سائل (Liquid - Liquid Phase Extraction) من حيث الوقت اللازم لإجراء عمليات الفصل والتحليل ونوع وكمية المواد الكيميائية المستخدمة لذلك، وبالتالي تجنب التلوث الناتج عن استخدام المواد الكيميائية في عمليات الفصل.

مواد البحث وطرقه:

تم اعتيان المياه البحرية السطحية في شهر آذار من العام 2007 من منطقة المعهد العالي للبحوث البحرية (اللاذقية)، أما بالنسبة لعينات المياه المأخوذة على أعماق مختلفة فقد تم اعتيانها من منطقة البسيط في شهر نيسان 2007 وقد أُختير هاذان الموقعان كونهما يمثلان منطقتين سياحييتين غير خاضعتين للأنشطة البشرية الكثيفة. كما أن عمليات الأعتيان كانت تتم في فترة الصباح حيث يكون البحر أكثر هدوءاً.

المواد والأدوات اللازمة:

- أعمدة فصل كروماتوغرافية - C18
- 8 هيدروكسكينولين
- عبوات من النالجين ،
- مواد كيميائية مختلفة (حمض الآزوت، حمض كلور الماء ، ميثانول ، ماء مقطر ، خلاص الأومونيوم)

اعتيان ومعالجة المياه البحرية:

وضعت عينات المياه البحرية التي تم اعتيانها في عبوات من النالجين المعقمة مسبقاً بواسطة حمض الآزوت (2M) لمدة أسبوع واحد وغسلها بالماء المقطر و المياه البحرية المأخوذ منها عينات التحليل. إن عملية نقل وتخزين العينات تعدّ من العوامل المهمة في إعطاء تقدير صحيح لمحتوياتها، لأنّ تغير كبير في درجة الحرارة وتخزين طويل الأمد يؤديان إلى فقدان أو زيادة في بعض العناصر الغازية. وينجم عن ذلك تغيير في درجة الحموضة وبالتالي إلى تغير في كمون الأكسدة والإرجاع وترسيب كربونات الكالسيوم، كما يمكن أن يؤدي ذلك إلى تغير في الحالة الكيميائية لبعض العناصر مثل تحول الكروم من الكروم السداسي إلى الكروم الثلاثي... الخ [1]. ومن الممكن أيضاً أن يحدث تطور في الأنشطة الميكروبيكتيرية التي ينتج عنها تغير في حالة بعض الشوارد، مثلاً إرجاع النترات إلى الأومونيوم والكبريتيت إلى الكبريت.... الخ [2].

تبعاً لتلك الأسباب، وضعت العينات المائية المأخوذة مباشرة في أوعية محكمة الإغلاق ونقلت إلى المختبر في أسرع وقت ممكن من أجل القيام بعملية التحليل، وتم ترشيحها مباشرة بواسطة فلتر 0.45 ميكرومتر باستخدام مضخة مناسبة وفي ظروف من الحماية من أي تلوث خارجي. حُضمت العينات المائية المرشحة بواسطة محلول حمض الآزوت (65%) حيث تم خفض الحموضة من 8.2 إلى 2 تقريباً. إن خفض درجة الحموضة تؤدي إلى تخريب المعقدات العضوية وغير العضوية للمعادن بالنسبة للعينات الموجهة لتحديد الشكل العضوي فقط للعناصر المعدنية (speciation) لذلك فإنه تم استبدال هذه العملية بإضافة 1mL من محلول الزئبق (1000 g/L) من أجل تثبيط الأنشطة البكتيرية، بعد ذلك وضعت العينات في مكان مظلم عند درجة حرارة 4 درجة مئوية [1,2]. لقد تم ترشيح 1000 mL من المياه البحرية في كل مرة حيث قسمت إلى نصفين: النصف الأول حُصص لتحديد التركيز الكلي للعناصر المعدنية أما الثاني فقد حُصص لتحديد الجزء العضوي لهذه العناصر، ليصار بعد ذلك إلى استنتاج الجزء اللاعضوي عن طريق الفرق بين التركيز الكلي والتركيز العضوي لهذه العناصر المعدنية.

تجهيز وتحضير عمود C18:

أعمدة البولي إيثيلين (C18) هي أنابيب يوضع فيها السيليس المطعمّ بسلاسل من اوكتاديل التي تستطيع تثبيت المعادن المرتبطة بزمر عضوية (خاصة زمر الهيدروفوب الكارهة للماء) والموجودة في أوساط قلووية ضعيفة أو معتدلة، حيث تقوم هذه الأعمدة بتثبيت المعادن المرتبطة بالحموض الدبالية والزمر العطرية، وكذلك الزمر العضوية الصغيرة مثل أمينو ثلاثي الخلات (Nitrilo Tri- Acetate : NTA). وقد نشرت عدة دراسات حول هذا العمود حيث بينت أن له قدرة كبيرة على تثبيت طيف واسع من المركبات العضوية مثل الصادات الحيوية، الباربيتورات،

الكافئين، المخدرات، بعض الفينولات والاسترات والستيرويدات والفيثالات، بعض الزيوت والفيتامينات المنحلة، مييدات الفطور، مييدات الأعشاب، مييدات الحشرات [4,5]، لكن الشوارد المعدنية الحرة والمعقدات المعدنية اللاعضوية المشحونة لا تُحتجز بهذا العمود. تم استخدامه هذا العمود من قبل العديد من الباحثين من أجل فصل مركبات النحاس المعدنية من المياه الطبيعية، وقد بينت دراسات عديدة استخدامه في فصل عدد كبير من العناصر المعدنية من المياه البحرية [6]:

يتواجد عمود C18 تجارياً ضمن غلاف من البولي إيثيلين حيث يتوضع الريزين ضمن واقيتين من الفلتر الخاص لمنع تسرب وفقدان الريزين أثناء مرور المحلول المائي من خلاله. يجب أن ينشط هذا العمود باستخدام المحاليل التي تمرر عليه وذلك قبل مرور العينات المائية على هذا الريزين وفق الآتي:

- 20 mL من الميثانول
- 20 mL من المياه ثنائية التقطير من أجل إزالة الزيادة من الميثانول
- 20 mL من حمض الازوت (2M) من أجل إزالة الآثار النذرة للعناصر والشوائب المتواجدة مسبقاً على

الريزين

- 20 mL من المياه المقطرة لإزالة الزيادة من الحمض وإعادة درجة الـ pH إلى وضعها الطبيعي
- 5 mL من الميثانول ومن ثم 10 mL من الماء ثنائي التقطير.

تم تمرير المحاليل السابقة على الريزين بواسطة مضخة هيدروستاتيكية وبسرعة تمرير تقدر بحوالي mL/min

.4

تجهيز وتحضير 8-هيدروكسيكينولين 8-Hydroxyquinoline (8-HQ):

يشكل هذا المركب الاصطناعي معقدات مستقرة وقوية مع العديد من الشوارد المعدنية، في الجدول (1) نستعرض أهم ثوابت التشكل لهذا المركب مع بعض الشوارد المعدنية [12].

الجدول(1): ثوابت تشكل المعقدات معدن- 8-HQ في وسط مائي حيث القوة الشارديّة تساوي 0.01

ودرجة الحرارة 25 درجة مئوية

العناصر	Cd	Co	Cu	Fe	Mn	Ni	Zn	Pb	V
$\log \beta$	78.7	65.8	56.12	5.14	8.6	27.9	56.8	20.9	97.10

استخدام مركب الـ 8-هيدروكسيكينولين في العديد من التطبيقات الكروماتوغرافية في فصل وتركيز المعادن من المياه البحرية [13,14] إشارة إلى أن بعض الباحثين أضافوا هذا المركب إلى المياه البحرية لتعقيد الشوارد المعدنية ومن ثم إعادة الاستخلاص بواسطة MIBK (Méthyl Iso-Butyl- Kétone). تم تحليل المعقدات المتشكلة في الطور العضوي بواسطة مطيافية الامتصاص الذري (AAS) [15]. هذا المركب الذي يُرمز له تجارياً بالرمز 8-HQ هو مركب صلب قليل الانحلال بالماء ولكنه ينحل بسهولة في الأوساط الحمضية. لذلك تم تحضير محلول منه بتركيز M 0.5 في محلول من حمض كلور الماء تركيزه 2 M [16]. يهدف هذا العمل إلى تحويل العدد الأكبر من العناصر المعدنية المتواجدة في المياه البحرية على معقدات ثابتة بواسطة مركب 8-HQ ومن حجزها بواسطة عمود C18 لكي

يصار إلى فصلها وتحليلها لمعرفة التركيز الكلي لهذه العناصر في الشكل العضوي واللاعضوي لها باستخدام الخصائص الكيميائية لهذه المركبات.

مطيافية الامتصاص الذرية:

لقد تم استخدام تقنية الامتصاص الذرية لتحديد تراكيز العناصر المعدنية المدروسة، وقد استخدم لهذا الغرض جهاز الامتصاص الذري (AAS: Atomic Absorption Spectrometer) من نوع Varian-220. هذا الجهاز مزود بتقنيتين تحليليتين: تقنية اللهب، تستخدم هذه التقنية لتحليل العناصر المعدنية في عينات عالية التركيز نسبياً، حيث يتم حرق مزيج من الهواء وغاز الأستيلين لتوليد درجة حرارة مناسبة لحدوث الامتصاص الذري، التقنية الثانية هي تقنية الفرن الغرافيتي وهي تقنية شديدة الحساسية تعتمد على حرق غاز الأروغن لتوليد حرارة عالية تؤدي إلى تسخين فرن مصنوع من الغرافيت يتحمل درجات حرارة مرتفعة تؤدي إلى حدوث عملية الامتصاص. استخدمت في دراستنا هذه مطيافية اللهب في عملية التحليل كون تراكيز العناصر المدروسة قد ازداد بمقدار 50 مرة بسبب عملية الفصل والتركيز.

النتائج والمناقشة:

A- دراسة التوزع الشكلي للعناصر النذرة في المياه البحرية السطحية الشاطئية:

1-A- تحديد التركيز الكلي للعناصر الثقيلة في المياه البحرية:

بعد اعتيان العينات المائية البحرية تم ترشيحها وتحميضها بواسطة حمض الآزوت عالي النقاوة وأضيف إليها كمية صغيرة من محلول 8-HQ (0.5 M) من أجل الحصول على محلول بتركيز نهائي 5×10^{-4} M. مزجت كل من المحاليل السابقة الناتجة وتم إعادة ضبط درجة pH هذه المحاليل على قيمته البدائية (8.2) باستخدام محلول الأمونيوم وتركت للاستقرار لمدة نصف ساعة. تم تمرير المحاليل الناتجة على أعمدة منفصلة من C18 بمساعدة مضخة بيروستاتستكية وبسرعة تمرير تقدر بحوالي 4 mL/min. بعد الانتهاء من عملية التمرير قمنا بغسل كل عمود بـ 10 مل من خلات الامونيوم (10^{-2} M) المحضرة في المياه ثنائية التقطير لإزالة شوارد العناصر الرئيسية (K^+ ، Na^+ ، Mg^{2+} ، Ca^{2+}) العالقة في العمود. وتم استرجاع العناصر المعدنية المدمصة على عمود C18 بواسطة حمض الآزوت (2M). وضعت كمية الحمض الناتجة في عبوة من النالجين المعقمة ليتم تحليل محتواها من المعادن المذكورة سابقاً باستخدام جهاز الامتصاص الذري (AAS). تم تحديد العناصر المعدنية في ثلاث عينات مأخوذة من منطقة الاعتيان نفسها من أجل التأكد من تكرارية النتائج ودقتها وهذا ما يوضحه الجدول (2) التالي:

الجدول (2): التراكيز الكلية ($\mu\text{g/L}$) لبعض العناصر المعدنية المستخلصة من المياه البحرية

بمحلول HQ-8 والمحتزة باستخدام عمود C18 عند pH 8.2.

العنصر	Cd	Co	Cr	Cu	Fe	Mn	Ni	Pb	V	Zn
--------	----	----	----	----	----	----	----	----	---	----

1	التحليل	0.035	0.042	0.066	0.512	2.950	4.230	0.218	0.097	2.061	4.125
2	التحليل	0.038	0.046	0.070	0.578	2.890	4.128	0.254	0.088	2.050	4.085
3	التحليل	0.034	0.048	0.062	0.535	2.830	4.198	0.224	0.081	2.070	4.278
	المتوسط	0.036	0.045	0.066	0.542	2.890	4.185	0.232	0.089	2.060	4.162
	الانحراف المعياري	0.003	0.001	0.012	0.031	0.013	0.005	0.081	0.005	0.020	0.020

نلاحظ من هذا الجدول التكرارية الجيدة لعملية القياس إذ إن الانحراف المعياري صغير جداً مما يدل على أن الطريقة المتبعة في عملية التحليل وفصل وتركيز العناصر فعّالة وموثوقة. كما نلاحظ أن جميع تراكيز العناصر المدروسة تقع ضمن الحدود الطبيعية لتراكيز المعادن في المياه البحرية الطبيعية، لاسيما أن العينات تم أخذها من منطقة المعهد العالي للبحوث البحرية التي تعدّ نسبياً نظيفة وغير خاضعة لكثير من الأنشطة البشرية المختلفة. وهذا ما يوضحه الجدول (3) الذين يبين الحدود الطبيعية لتراكيز بعض العناصر المعدنية في المياه البحرية [17].

الجدول (3): التراكيز الطبيعية ($\mu\text{g/L}$) لبعض العناصر المعدنية في المياه البحرية [17]

العنصر	Cd	Co	Cr	Cu	Fe	Mn	Ni	Zn	Pb	V
التركيز	0.026	0.05	0.10	0.5	2.0	3.2	0.45	6.0	0.11	2.5

3

A-2- تحديد الشكل العضوي واللاعضوي للعناصر المعدنية:

لقد تم أخذ حجوم محددة (500 mL) من نفس منطقة اعتيان العينات السابقة بغية تحديد الجزء العضوي المرتبط بالعناصر المعدنية وذلك بتمرير هذه الحجوم بعد ترشيحها فقط ($0.45 \mu\text{m}$) على أعمدة C18 المحضرة مسبقاً وبسرعة تمرير 4 mL/min باستخدام مضخة بيروستاتستكية. بعد الانتهاء من عملية التمرير نقوم بغسل كل عمود بحوالي 10 mL من محلول خلاص الامونيوم (10^{-2}M) المحضرة في مياه ثنائية التقطير وذلك من أجل إزالة شوارد العناصر الرئيسية (K^+ ، Na^+ ، Mg^{2+} ، Ca^{2+}) العالقة في العمود. تم استرجاع العناصر المعدنية المدمصة على عمود C18 بواسطة حمض الأزوت (2M). حيث وضعت كمية الحمض المستخدمة في عبوة من النالجين المعقمة جداً ليتم تحليل محتواها من المعادن المذكورة سابقاً باستخدام مطياف الأمتصاص الذري (تقنية اللهب) من نوع Varian -220. يبين الجدول (4) تراكيز الشكل العضوي للمعادن في العينات المدروسة وفي الجدول (5) تراكيز الشكل اللاعضوي لها.

الجدول (4): تراكيز العناصر المعدنية ($\mu\text{g/L}$) في الشكل العضوي لمياه البحر محددة باستخدام عمود C18 (nd: غير قابلة للكشف).

العنصر	Cd	Co	Cr	Cu	Fe	Mn	Ni	Pb	V	Zn
--------	----	----	----	----	----	----	----	----	---	----

التحليل 1	nd	0.011	0.013	0.356	2.175	1.815	0.090	0.074	1.7305	2.7625
التحليل 2	nd	0.013	0.015	0.389	2.145	1.764	0.085	0.074	1.725	2.7425
التحليل 3	nd	0.014	0.011	0.3675	2.115	1.784	0.079	0.074	1.735	2.839
المتوسط	nd	0.0125	0.013	0.371	2.145	1.775	0.081	0.073	1.730	2.781
الانحراف المعياري	-	0.0013	0.0016	0.0137	0.0245	0.0219	0.0049	0.0041	0.0041	0.0416

الجدول (5): تراكيز العناصر المعدنية ($\mu\text{g/L}$) في الشكل اللاعضوي لمياه البحر
(عبارة عن الفرق بين التركيز الكلي وتركيز الشكل العضوي)

العنصر	Cd	Co	Cr	Cu	Fe	Mn	Ni	Pb	V	Zn
التحليل 1	0,035	0,031	0,053	0,156	0,775	2,415	0,128	0,022	0,331	1,463
التحليل 2	0,038	0,033	0,055	0,189	0,745	2,364	0,169	0,014	0,325	1,343
التحليل 3	0,034	0,034	0,051	0,168	0,715	2,414	0,145	0,009	0,335	1,439
المتوسط	0,036	0,033	0,053	0,171	0,745	2,410	0,151	0,015	0,330	1,381
الانحراف المعياري	0,002	0,002	0,002	0,017	0,030	0,029	0,021	0,007	0,005	0,064

ويبين الجدول (6) التالي النسب المئوية لتواجد الشكل العضوي لبعض العناصر المعدنية.

الجدول (6) : النسبة المئوية (%) لتراكيز الشكل العضوي لبعض العناصر المعدنية في المياه البحرية باستخدام عمود C18 ودرجة $\text{pH} = 8.2$ (ثلاث عينات مأخوذة من نفس منطقة الأعتيان، nd: غير قابلة للكشف).

العنصر	Cd	Co	Cr	Cu	Fe	Mn	Ni	Pb	V	Zn
التحليل 1	nd	26	20	70	74	43	41	77	84	65
التحليل 2	nd	28	21	67	74	43	33	85	84	67
التحليل 3	nd	29	18	69	75	42	35	89	84	66
المتوسط	nd	28	20	69	74	43	36	84	84	66

تشير النتائج السابقة إلى أن: الفاناديوم قد تثبت بشكل كبير على عمود C18 بنسبة (84%)، مع ملاحظة أن التركيز الكلي له بلغ $2 \mu\text{g/L}$ ~ في المياه البحرية المدروسة، تدل هذه النتيجة على الألفة الكبيرة للفاناديوم تجاه المركبات العضوية ذات الخاصة الهيدروفوبية وقدرته على تشكيل معقدات مستقرة معها. وجد كثير من الباحثين في أثناء

دراساتهم للفاناديوم أنه يميل للارتباط بالمركبات العضوية المنحلة، أكد الباحثون [12] على أن المواد العضوية الكلوروفيلية وخصوصاً البروفيلين تشكل مواد عضوية شديدة الاستقرار مع بعض المعادن وخصوصاً الفاناديوم. ويبين الجدول (6) أن 69% من النحاس الكلي المنحل في المياه يكون على شكل مركبات عضوية طبيعية حيث إن هذه القيمة قد تواجدت على عمود C18، تتطابق هذه النتائج مع تلك التي وردت في المرجع [10] مشيرة إلى أن المياه البحرية تحتوي على مركبات عضوية قادرة على تثبيت النحاس بسبب احتوائها على مواقع شاذة لهذا العنصر، هذه النتيجة متقاربة أيضاً مع تلك التي حصل عليها الباحثون [11] الذين استعملوا العمود نفسه في عملية فصل النحاس المرتبط عضوياً (65% من النحاس المنحل على شكل مركبات عضوية). كما أشار هؤلاء الباحثين إلى أن عمود C18 لا يقوم بتثبيت النحاس المرتبط عضوياً والذي يكون حديث النشأة والناجم عن الأنشطة الفيتوبلانكتونية والتي تكون على الغالب ذات خصائص هيدروفيلية. أما بالنسبة للكروم والكوبالت؛ إن سلوك هذين العنصرين في البيئة البحرية متشابه، حيث يتواجدان غالباً على شكل معقدات لاعضوية مع الكلور والأكسجين ومجمل هذه المعقدات ذات شحنات سالبة، استخدم الباحثون في المرجع [13] الرزينات السالبة الشحنة و عمود C18 من أجل فصل الكروم من المياه البحرية، وقد وجد هؤلاء الباحثون أن 96% من الكروم المنحل ينتبث على الرزينة السالبة الشحنة و 2% فقط على عمود C18. لقد كانت النسبة المئوية للشكل العضوي في تجربتنا بحدود 23%. أكدت كثير من الدراسات على أن هذين العنصرين لا ينتبثان على عمود C18 واقترحوا أنهما إما أن يكونان على شكل مركبات عضوية هيدروفيلية قوية أو على شكل معقدات لاعضوية سالبة الشحنة [14].

وبحسب النتائج المدونة في الجداول السابقة نلاحظ أن الحديد تثبت بشكل كبير على عمود C18. هذه النتائج هي على توافق مع النتائج التي حصل عليها المرجع [5] عند دراسته للحديد، حيث تحقق من أن 99.9% من الحديد يكون على شكل مواد عضوية معقدة عند درجة حموضة 6.9 و 86% - 95% عند درجة حموضة 8. تجدر الإشارة إلى أن طبيعة المواد العضوية وكذلك طبيعة الارتباط بين هذه المواد والحديد غير معروفة بدقة حتى الآن، لكن من المعروف أن الحديد يشكل معقدات عضوية ومعقدات غروية [12].

وتشير النتائج السابقة أن 36% من النيكل و 43% من المنغنيز يتواجدان طبيعياً على شكل مواد عضوية، مما يدل على ألفة متوسطة لهذين العنصرين تجاه المركبات العضوية المنحلة في المياه البحرية. أشارت دراسات كثيرة إلى أن النيكل له ميل شديد تجاه تشكيل مركبات لاعضوية معقدة ضعيفة الثبات. كما أن تعقيد النيكل بالمركبات العضوية يعتمد على المواد العضوية وطبيعة الأحياء البحرية، على سبيل المثال يُعدُّ البروفيلين (مركب عضوي كلوروفيلي) شديد القدرة على الارتباط مع النيكل [5]، أما بالنسبة للمنغنيز فمن المعروف أن هذا العنصر يسلك سلوكاً مشابهاً للكاديوم حيث يتآلف مع شوارد الكلور العالية التركيز في المياه البحرية كما انه يميل لتشكيل مركبات عضوية غروية متوسطة الثبات [12].

وبلغت نسبة الشكل العضوي لعنصر الرصاص 84%، إن التركيز الضئيل للرصاص الكلي (89 ng/L) يجعل تحديده صعباً للغاية وتقريباً حتى باستخدام تقنية الامتصاص الذري GF-AAS. ومع ذلك تظهر القيم الموجودة ميل هذا العنصر لتشكيل مركبات عضوية معقدة. هذه النتائج تتطابق مع نتائج دراسات سابقة خارج البحر الأبيض المتوسط حيث أكدنا أن 80% من الرصاص المنحل يتواجد على شكل مركبات عضوية معقدة في مياه المحيط الهادىء و 75% من الرصاص المنحل يتواجد على شكل مركبات عضوية غروية في حوض Narragansett (USA) في الولايات المتحدة الأمريكية [8].

ويتطابق مع ما جاء في الجدول (6) بأن الزنك يتواجد بنسبة 66 % بالشكل العضوي مع النتائج التي حصل عليها الباحثون [8] والذين أشاروا إلى أن 70 % من التوتياء يتواجد على شكل معقدات عضوية، بينما 30 % منه يكون على شكل مركبات لاعضوية.

ومن المعروف أن عنصر الكاديوم يتواجد في المياه البحرية على شكل مركبات لاعضوية حيث يكون مرتبطاً بشوارد الكلور [5]، كما أنه يتواجد بتراكيز منخفضة جداً في المياه البحرية كونه يميل للترسب في الرسوبيات البحرية، مما يجعل تحديد توزعه الشكلي صعباً في هذه الطريقة، ولذلك كانت نسبة الشكل العضوي غير قابلة للكشف. خصوصاً أن منطقة الأعتيان هي فقيرة نسبياً بالكائنات البحرية الحيوانية والنباتية التي تزود المياه بالمواد العضوية المختلفة.

بشكل عام وكما هو ملاحظ من الجداول السابقة، يمكن القول بأن الطريقة المتبعة في تحديد التركيز الكلي والعضوي لبعض العناصر النذرة فعالة وسريعة حيث حققت تكرارية جيدة لجميع العناصر المدروسة و يتجلى هذا من خلال قيمة الانحراف المعياري المنخفض للعينات المدروسة، ولم تُظهر الطريقة أية حالة تلوث سواء على مستوى التعامل اليدوي مع العينات أو على مستوى المواد والمحاليل الكيميائية المستخدمة.

B- التوزع الشكلي للعناصر النذرة في المياه البحرية على أعماق مختلفة:

قمنا باستخدام مياه بحرية قادمة من المنطقة الشاطئية والسطحية في التجارب السابقة، لكن هذه المياه لا تدل على الطبيعة الكلية للمياه البحرية حيث إنها خاضعة للأشعة البشرية أكثر من غيرها، كما أن المياه السطحية معرضة للهواء الجوي مباشرة الذي قد يغذيها بكثير من الملوثات ذات المصادر المختلفة.

لذلك وبغية معرفة التوزع الشكلي الطبيعي للعناصر النذرة في البيئة البحرية قمنا بأخذ بعض العينات البحرية من منطقة بعيدة عن الشاطئ (منطقة البسيط) ومن أعماق مختلفة بهدف دراسة تغير التركيز في العمود المائي و قمنا بتحديد التركيز الكلي لكل عنصر وتوزعه في شكله العضوي واللاعضوي.

تمت عملية اعتيان العينات البحرية على عدة أعماق هي: 1 م ، 2 م و 3 م، بوساطة حبل يتدلى على العمق المطلوب في مكان الاعتيان حيث تم وضعها في عبوات معقمة ومحضرة لهذا الغرض، وقد تم قياس درجة الحموضة مباشرة في مكان الاعتيان فكانت على التوالي (7.75 ; 7.81 ; 8.01) وكذلك درجة الملوحة (27.0 PSU ; 32.0 PSU ; 29.0 PSU) وتم ترشيح العينات بوساطة مرشح 0.45 ميكرومتر .

أخذ حجمين متطابقين (500 mL) من كل عينة تابعة لكل عمق حيث حُدد في الحجم الأول التركيز الكلي والثاني التركيز العضوي كما هو موضح مسبقاً حيث تم استنتاج التركيز اللاعضوي من الفرق بين التركيز الكلي والتركيز العضوي كما هو موضح في الجداول (7) (8) و (9). في كلا الحالتين قمنا بنفس العمل التحليلي الموصوف سابقاً في عملية استخلاص العناصر وتحليلها بواسطة جهاز الامتصاص الذري.

الجدول (7) : التراكيز الكلية ($\mu\text{g/L}$) لبعض العناصر النذرة في مياه بحرية مأخوذة على أعماق مختلفة.

العمق (م)	Cd	Co	Cr	Cu	Fe	Mn	Ni	Pb	V	Zn
-----------	----	----	----	----	----	----	----	----	---	----

1	0,098	0,21	0,11	0,98	9,15	7,24	1,98	0,145	2,54	4,27
2	0,064	0,14	0,085	0,65	6,15	4,28	1,73	0,078	1,89	3,78
3	0,015	0,09	0,044	0,42	3,16	3,58	1,22	0,052	1,24	2,84
الانحراف المعياري	0,042	0,060	0,033	0,281	2,995	1,943	0,387	0,048	0,650	0,727

نلاحظ من الجدول (7) أن التراكيز الكلية لجميع العناصر السابقة تتناقص بشكل ملحوظ مع تزايد العمق، على سبيل المثال ينخفض تركيز الكاديوم من 100 ng/L عند السطح إلى القيمة 18 ng/L على عمق 3 م ومن أجل المنغنيز فقد كان التركيز بحدود 8 µg/L على السطح بينما على عمق 3 م كان بحدود 3.8 µg/L. لاحظ الباحثون في المرجع [14] نفس منحنى التغيرات والتوزيع للكاديوم والنحاس والرصاص في البحر الأبيض المتوسط، حيث وجدوا أن تراكيز عدد كبير من العناصر المدروسة في المياه السطحية أعلى منه في المياه العميقة. إن التغيرات في التركيز بين السطح والعمق لها علاقة بالتغيرات في درجة الملوحة البحرية وخصوصاً في حالة الكاديوم، والتراكيز العضوية واللاعضوية تظهرها الجداول التالية:

الجدول (8): التراكيز العضوية (µg/L) لبعض العناصر النذرة في مياه بحرية مأخوذة على أعماق مختلفة.

العمق (م)	Cd	Co	Cr	Cu	Fe	Mn	Ni	Pb	V	Zn
1	0,005	0,02	0,011	0,44	4,01	0,37	0,74	0,046	0,43	0,73
2	0,003	0,043	0,018	0,34	2,28	0,6	0,77	0,024	0,68	1,89
3	0,002	0,024	0,02	0,23	0,92	0,82	0,34	0,02	0,26	1,73
الانحراف المعياري	0,002	0,012	0,005	0,105	1,549	0,225	0,240	0,014	0,211	0,629

الجدول (9) : التراكيز اللاعضوية (µg/L) لبعض العناصر النذرة في مياه بحرية مأخوذة على أعماق مختلفة.

العمق (م)	Cd	Co	Cr	Cu	Fe	Mn	Ni	Pb	V	Zn
1	0,093	0,19	0,099	0,54	5,14	6,87	1,24	0,099	2,11	3,54
2	0,061	0,097	0,067	0,31	3,87	3,68	0,96	0,054	1,21	1,89
3	0,013	0,066	0,024	0,19	2,24	2,76	0,88	0,032	0,98	1,11
الانحراف المعياري	0,040	0,065	0,038	0,178	1,454	2,157	0,189	0,034	0,597	1,241

أما بالنسبة للتوزع الشكلي للعناصر في الجزء العضوي و الجزء اللاعضوي، الجدول (8) و الجدول (9)، فقد وجد أن هناك نسبة كبيرة من تراكيز أغلب العناصر المعدنية المدروسة في الشكل العضوي، خصوصاً الحديد والتوتياء

والنحاس، كما أن بعض العناصر التي تُعرف بميلها للتواجد في الشكل اللاعضوي كالكروم والكاديوم والكوبالت، فقد لوحظت تراكيزها بنسبة مرتفعة في الشكل اللاعضوي. في الحقيقة، إن منطقة الأعتيان غنية بالكائنات البحرية الخضراء، إذ أن قاع البحر في تلك المنطقة غني بالطحالب ومختلف أنواع الحشائش البحرية، وهذا ما يتسبب في طرح تراكيز عالية من المواد العضوية المختلفة المنشأ في المياه التي ترتبط بالشوارد المعدنية المنحلة. في أثناء الدراسة السابقة، نلاحظ أن الطريقة السابقة لا تعطي أية معلومات عن طبيعة المواد العضوية واللاعضوية التي ترتبط مع العناصر السابقة، ولكنها تسمح بمعرفة التغير في توزيع العناصر المعدنية في جزئين رئيسيين هما الشكل العضوي والشكل اللاعضوي.

الاستنتاجات والتوصيات:

نستنتج من هذه الدراسة ما يلي:

- التعرف على آلية الاستخلاص سائل - صلب لفصل بعض العناصر المعدنية من المياه البحرية ذات الملوحة العالية ضمن وقت زمني قصير نسبياً بالمقارنة مع طريقة الاستخلاص سائل - سائل
- فصل وتركيز العناصر المدروسة في المياه البحرية بحيث يمكن الوصول بهذه التراكيز التي كانت أخفض من حدود كشف جهاز الامتصاص الذري المتوفر لدينا إلى تراكيز فوق حدود كشفه.
- دراسة التوزيع الشكلي للعناصر النذرة المدروسة وخصوصاً الشكل العضوي واللاعضوي وذلك لأهمية هذا التوزيع في سلوك وسمية هذه العناصر
- دراسة تغيرات التركيز الكلي وتركيز الشكل العضوي واللاعضوي للعناصر النذرة بتغيرات العمق للمياه البحرية المدروسة.
- ونشير أخيراً إلى أنه بالإمكان اعتماد طرائق هذا البحث في دراسات مستقبلية لتحديد طبيعة المواد العضوية واللاعضوية المرتبطة بالعناصر المعدنية وذلك باستخدام طرائق التحليل العضوي الكيفي والكمي.

المراجع:

- 1- ZOLOTOV, Y. A. and KUZ'MIN, N. M. *Preconcentration of trace elements*. Wilson & Wilson'S, Comprehensive Analytical Chemistry, XXV, 1990, 23.
- 2- ZOLOTOV, Y. A.; IVANOV, V. M.; AMELEIN, V. G. *Chemical test- Methods of analysis*, Wilson & Wilson's. Comprehensive Analytical Chemistry ,2002, XXXVI.
- 3- ZIRINO, A.; YAMAMOTO, S. *A pH-dependent model for the chemical speciation of copper, zinc, cadmium, and lead in sea water*. Limnol. Oceanogr 17, 1972, 661-671.
- 4- ZHOU, X.; WANGERSKY, P. J. *Study of copper-complexing organic ligands : isolation by a Sep-pak C18 column extraction technique and characterization by chromarod thin-layer chromatography*. Mar. Chem 26, ,1989, 21-40.
- 5- YOON, Y. Y.; MARTIN, J. M.; COTTE, M. H. *Dissolved trace metals in the Western Mediterranean Sea: total concentration and fraction isolated by C18 Sep -Pak*

- technique*. Mar.Chem, 66, 1999, 129-148.
- 6- WILLIE, S. N.; TEKGUL, H.;STURGEON, R.E. *Immobilization of 8-hydroxyquinoline onto silicone tubing for the determination of trace elements in sea water using flow injection ICP-MS*, Talanta, 47, 1998, 439-445.
 - 7- WHITFIELD, M. ; TURNER,D. R. *The theoretical studies of the chemical speciation of lead in sea water*. In: lead in the environment, Branica and Konrad eds.), Pergamon, 1980 .
 - 8- WELLS, M. L.; KOZELKA, P. B.; BRULAND, K. W. *The complexation of dissolved Cu, Zn, Cd and Pb by soluble and colloidal organic matter in Narrgansett Bay, RI*. Mar. Chem 62,1998, 203-217.
 - 9- VOELKER, B. M.; KOGUT, M. B. *Interpretation of metal speciation data in coastal waters: the effects of humic substances on copper binding as a test case*. Marine Chemistry, 74, 2001, 303-318.
 - 10- VASCONCELOS, M. T. S. D. ; LEAL, M. F. C. *Speciation of Cu, Pb, Cd and Hg in waters in the Oporto Coast in Portugal, using preconcentration in a chelamine resin column*. Anal. Chim. Acta 353, 1997, 189-198.
 - 11- TIPPING, E.; LOFTS, S. ;LAWLOR, A. J. *Modelling the chemical speciation of trace metals in the surface waters of the Humber system*. The Science of the Total Environment 210/211, 1998, 63-77.
 - 12- SINGER, P. C. *Trace metal and metal-organic interactions in natural waters*. Ann Arbor Science Publishers Inc.(Michigan), 1973, 380.
 - 13- ROUBEUF, V.; MOUNIER, S.; BENAÏM, J. Y. *Solid phase extraction applied to natural waters: efficiency and selectivity*. Organic Geochemistry 31, 2000,127-131.
 - 14- RISO, R. D.; CORRE, P. L.; MORIN,P.; CABON, J. Y. *Vertical distribution of cadmium, copper and lead in the eastern Alboran Sea: enrichment of metals in surface waters*. Journal of Marine Systems 5, 1994,391-399.
 - 15- PESAVENTO, M.; BIESUZ, R.; GNECCO, C.; MAGI, E. *Investigation of the metal species in seawater by sorption of the metal ion on complexing resins with sorbing properties*. Analytica Chimica Acta 449, 2001, 23-33.
 - 16- HOWARD,M.; JURBERGS, H. A.; HOLCOMBE, J. A *Comparison of silica-immobilized poly(L- cysteine) and 8-hydroxyquinoline for trace metal extraction and recovery*. Journal of Analytical atomic Spectrometry 4,1999,1209-1214.
 - 17- PEREZ,D.; RUBIO, S. *Environmental Analytical Chemistry*. Comprehensive Analytical Chemistry XXXII,1999.