

## تعيين بعض العناصر الكيميائية في بعض الرخويات و الطحالب البحرية باستخدام طريقة التحليل بالتفلور بالأشعة السينية

الدكتور محمد معروف\*

الدكتور علي خضر\*\*

رولا عثمان\*\*\*

تاريخ الإيداع 27 / 7 / 2009. قُبِلَ للنشر في 30/9/2009

### □ الملخص □

جرت أمثلة تقانة التفلور بالأشعة السينية (XRF) لتعيين عدد من العناصر الكيميائية في عينات الرخويات و الطحالب البحرية. استخدم لهذا الغرض ثلاثة أنواع من الأهداف الثانوية لإثارة الأشعة السينية، وهي: Ti لتعيين كل من العنصرين الكيميائيين S و Cl، وهدف الـ Cu لتعيين كل من: K، Ca، Cr، Mn، والهدف الثانوي من الـ Mo لتعيين كل من: Fe، Ni، Cu، Zn، As، Br، Rb، Sr، Pb. درست صلاحية التحليل بوساطة XRF من خلال تعيين عدد من العناصر الكيميائية في العينتين المعياريّتين: Plankton CRM 414 (BCR) و Sargasso No. 9 (NIES). كانت نتائج تعيين العناصر الكيميائية: S، Cl، K، Ca، Ti، Cr، Mn، Fe، Cu، و Zn، Br و Rb صحيحة وبخطأ أقل من 10.0 %، بينما كان الخطأ المرتكب في كل من Ni، As، Pb واقعا في المجال من 11.5 % إلى 17.4 %. كانت النتائج دقيقة - أيضاً - بانحراف معياري نسبي (RSD) أقل من 9.1 % لكل العناصر المعينة باستثناء Pb، حيث ارتفع RSD إلى 16.9 % بسبب انخفاض التركيز إلى مستوى حدّ الكشف عن هذا العنصر.

الكلمات المفتاحية: الهدف الثانوي - التفلور بالأشعة السينية - الطحالب - الرخويات - صحة الطريقة - دقة الطريقة.

\* أستاذ - قسم الكيمياء - كلية العلوم - جامعة تشرين - اللاذقية - سورية .

\*\* باحث رئيس - قسم الكيمياء - هيئة الطاقة الذرية - دمشق - سورية.

\*\*\* طالبة دراسات عليا (ماجستير) - قسم الكيمياء - كلية العلوم - جامعة تشرين - اللاذقية - سورية.

## Determination of The Elements in Some Marine Mollusks and Algae Using X-Ray Fluorescence Analysis

Dr. Mohamed Marouf \*

Dr. Ali Khuder \*\*

Roula Athman \*\*\*

(Received 27 / 7 / 2009. Accepted 30/9/2009)

### □ ABSTRACT □

X-ray fluorescence technique was optimized for multi-element determinations of some elements in mollusks and algae samples. The elements of S and Cl; K, Ca, Cr, and Mn; Fe, Ni, Cu, Zn, As, Br, Rb, Sr, and Pb were determined using three secondary targets namely Ti, Cu, and Mo, respectively. The validity of the XRF analysis was studied by the determination of the elements in two standard reference materials (SRMs): Plankton CRM 414 (BCR) and Sargasso No. 9 (NIES). However, the results of S, Cl, K, Ca, Ti, Cr, Mn, Fe, Cu, Zn, Br, and Rb determinations were very accurate with errors <10.0 %, while the errors obtained for Ni, As, and Pb were in the range of 11.5 % to 17.4 %. The results were also precise with relative standard deviations (RSD) better than 9.1 % for all elements, except Pb, which its RSD reached to 16.9 % as the result of the concentration decreases to the limit detection level.

**Keywords:** Secondary targets, X-ray fluorescence, Algae, Mollusks, Precision, Accuracy.

---

\* Professur , Faculty of Sciences, Tishreen University, Lattakia, Syria

\*\* Researcher, Department of Chimstry, Atomic Energy Cmmission, Damascus, Syria

\*\*\* Postgraduate Student , the of Department of chemistry, Faculte of Science, Tishreen University, Lattakia, Syria

**مقدمة:**

ازداد الاهتمام في السنوات الأخيرة، بتعيين تركيز العناصر الكيميائية في المجالات البيولوجية [1] والطبية [2]، [3] والبيئية [4] و الغذائية [5-7]. و استخدم لهذا الغرض عدد من التقانات التحليلية، نذكر منها: التحليل بالتنشيط النتروني (NNA) [8]، الامتصاص الذري (AAS) [9-11]، مطيافية الكتلة أو المطيافية الضوئية بالبلازما المستحثة (ICP- MC , ICP- AES) [12، 13]، إصدار الأشعة السينية بالتحريض بالجزيئات (PIXE) والانعكاس الكلي بالتفلور بالأشعة السينية (TXRF) [2، 14-16]. إضافة إلى التقانات السابقة، أظهر التحليل بالتفلور بالأشعة السينية (XRF) إمكانية ملحوظة في مجال تعيين عدد من العناصر الكيميائية في العينات البيولوجية والبيئية [17-20]. أسهمت منابع الإشعاع المختلفة، مثلاً: Cd-109 و Am-241، في إثارة طيف الإشعاع السيني. إلا أن تعيين العناصر الكيميائية باستخدام هذا النمط من الإثارة لم يكن مجدياً إلا في تعيين عدد محدود من العناصر الكيميائية: K, Ca, Mn, Fe, Zn في العينات البيولوجية، وذلك بسبب الضعف النسبي في حساسية هذه التقنية [21]. بينما، أظهرت تقنية XRF لدى ربطها بأنبوبية الأشعة السينية مقدرة أفضل بالمقارنة مع الحالة السابقة (الربط بمراتب الأشعة) التي أدت إلى تعيين عدد أوفر من العناصر الكيميائية والوصول إلى حدود كشف من مرتبة الـ  $1 \mu\text{g/g}$ ، وذلك نتيجة مساهمة البرامج الجديدة في الحصول على طيف إشعاع سيني مميّز خالٍ من التداخلات، بالإضافة إلى إمكانية إدخال معاملات تصحيح دقيقة متعلقة بمفعول الكتلة ومعاملات متعلقة بالشوائب الموجودة في أنبوبية الأشعة [22, 23]. بالإضافة إلى الإمكانيات السابقة التي تعززت بمساهمة تقنية الـ XRF بالربط بأنبوبية الأشعة السينية، فقد أصبحت هذه التقنية منافسة طرائق التحليل الآلي الأخرى، نتيجة لتطوير عدد من الطرق الكيميائية واستخدامها في مجال التحليل بالتفلور بالأشعة السينية. وهكذا، فقد استخدم التركيز المسبق (pre-concentration) لعدد من العناصر الكيميائية لدى التحليل بطريقة XRF. ومن بين طرق التركيز المسبق، نذكر طريقة الترميد الجاف، التي اعتبرت كواحدة من الطرائق المهمة في تركيز العناصر الكيميائية في العينات البيولوجية. تعزز نتيجة استخدام الترميد الجاف للتحليل بالـ XRF معامل حدود كشف العناصر الكيميائية في عدد من المواد البيولوجية، مثلاً: تحسين حدود الكشف في النباتات الصنوبرية سبع مرات ليصل حد الكشف إلى  $0.2 \mu\text{g/g}$  لكل من Zn و Cu و Rb و Sr و انخفاض حدود الكشف إلى ما دون القيم السابقة لدى تحليل عينات بنسبة رماد أقل، مثلاً عينات خشب الصنوبر و عينات العسل [24].

**أهمية البحث وأهدافه:**

يهدف هذا العمل إلى تعيين عدد من العناصر الكيميائية في ثلاثة أنواع من الرخويات البحرية، المتمثلة بالمونودنتا (Monodonta) و بالبراكدونتا (Brachidonta) و الباتيللا (Pattela)، و في نوع واحد من الطحالب البحرية الخضراء (Ulva) باستخدام تقانة التفلور بالأشعة السينية XRF. وضعت الشروط المثلى لتعيين هذه العناصر و شروط التشغيل بواسطة XRF ووسّع مجال العناصر الكيميائية المعينة باستخدام أهداف ثانوية مختلفة لإثارة الأشعة السينية. برزت أهمية هذا البحث من خلال دراسة صلاحية طريقة تعيين العناصر الكيميائية بواسطة XRF بالاعتماد على عدد من المعاملات الأساسية المستخدمة في تقويم الطرائق التحليلية والمتمثلة بحدود كشف (Limit of detection=LOD) و دقة (Precision) و صحة الطريقة (Accuracy).

**طرائق البحث ومواده:**

طبقت طريقة التقور بالأشعة السينية XRF المطورة في هذه الدراسة لتعيين خمسة عشر عنصراً كيميائياً في ثلاثة أنواع من الرخويات البحرية (المونودنتا و البراكودنتا و الباتيلا) و في الطحالب الخضراء المجمعة من موقع البحوث البحرية في محافظة اللاذقية. حيث، استخدم جهاز التقور بالأشعة السينية، الموصول إلى أنبوبة أشعة رونتجن بأنود من الموليبدنيوم وباستطاعة 2 kW. وصلت الأنبوبة إلى كاشف (PGTCo.) Si(Li) بمقدرة فصل 140 eV مقابل طاقة المنغيز 5.9 keV.

اختلفت شروط التشغيل بحسب نظام إثارة الأشعة السينية، وكانت كالتالي: 6 mA و 5 kV لدى إثارة الأشعة السينية بهدف ثانوي من المعدن Cu و 5 mA و 7 kV و 17 kV لدى إثارة الأشعة السينية بهدف ثانوي من معدن Mo.

استخدم مجمع أشعة سينية مصنوع من مادة التقور لتجميع الأشعة السينية الأولية والثانوية الصادرة من أنبوبة الأشعة مروراً بالهدف الثانوي والعينة إلى كاشف الأشعة. كانت أبعاد وحدة التجميع كالتالي: 2.3 cm البعد بين نافذة أنبوبة الأشعة السينية والهدف الثانوي و 2.3 cm البعد بين الهدف الثانوي والعينة و 2.0 cm البعد بين العينة والكاشف.

غسلت العينات بطريقة التريز بالماء ثنائي التقطير، واستخدم الأسيتون عالي النقاوة (Scharlau Co., %99.5) لتنظيف العينات. جففت العينات بالمجفف: Blue M Co. Island ILLionis USA . electric

استخدمت العينتان المعياريتان (Plankton CRM 414 (BCR) و Sargasso No. 9 (NIES) لدراسة صلاحية الطريقة التحليلية.

## الاعتيان :

نفذت عملية اعتيان ثلاثة أنواع من الرخويات وهي المونودنتا (Monodonta) و البراكودنتا (Brachidonta) و الباتيلا (Patella) من موقع البحوث البحرية في اللاذقية (شمال اللاذقية بحوالي 15 كم) بتاريخ 2007/3/15. جمعت الرخويات الآفة الذكر بحجوم متوسطة، وذلك لتخفيف تأثير الحجم وعمر الحيوان على التركيز الوسطي للعناصر المعدنية. إذ، كانت أوزان الرخويات المجمعة كما يأتي: 0.2-0.4 غرام و 0.8-1.0 غرام و 0.7-1.0 غرام لكل من البراكودنتا و الباتيلا و المونودنتا ، على التوالي. حفظت العينات بأكياس من البولي إيثيلين للمرحلة الآتية:

جمعت - أيضاً- عينات من نوع الطحالب الخضراء من عمق حوالي 0.5 m و بعد 3 m من شاطئ موقع البحوث البحرية بأوزان رطبة 9-12 غرام و حفظت كذلك في عبوات من البولي إيثيلين.

غسلت الرخويات المجمعة قبل فصل القواقع عن الجسم الرخوي بالماء المقطر باستخدام فرشاة من النايلون، وذلك بهدف إبعاد الرسوبيات والشوائب العالقة. نزع - بعدئذ - القوقعة عن الجسم الرخوي لكل عينة. وتمت المحافظة على النسيج الطري المحيط بالجسم الرخوي في أثناء عملية فصل القوقعة في حالي عينات البراكودنتا و الباتيلا. غُسلت الطحالب الخضراء بعد ذلك بالماء المقطر و وزنت عينات الرخويات و الطحالب قبل عملية التجفيف في المرحلة التالية. جففت الرخويات و الطحالب بالدرجة °C 85 لمدة 24 ساعة، ثم وزنت العينات - بعدئذ - بهدف حساب عامل التجفيف. طحنت الرخويات و الطحالب في جرن من العقيق ثم مررت عبر غربال بمسامية 75 µm من

أجل الحصول على عينات ذات تجانس جيد، وتم حفظها في عبوات من البولي إيثيلين بحجم  $50 \text{ cm}^3$ .

### تحضير العينات للتحليل بطريقة XRF:

استخدمت الطريقة المباشرة لتحليل عينات الرخويات والطحالب الخضراء، وذلك بأخذ  $0.10 \text{ g}$  من كل عينة، وضعت العينة في حامل من البولي إيثيلين بمساحة سطحية  $1.0 \text{ cm}^2$ . غلف أحد جانبي الحامل بورقة مايلر النفوذ للأشعة السينية، وترك الجانب الآخر من الحامل مفتوحاً.

اعتمدت طريقة الحساسية (ES = Elemental Sensitivity) المطبقة في البرنامج AXIL (3.6) [25] لتحليل طيف الأشعة السينية بطريقة أصغر المربعات (Analysis of X-ray spectra by Iterative Least squares fitting) لتحليل عينات الرخويات و الطحالب باستخدام علاقة الحساسية الآتية:

$$S = \text{counts.abs.fac/time.current.conc}$$

إذ إن: S الحساسية؛ Counts المساحة الصافية للخط المميز؛ abs.fac عامل تصحيح الامتصاصية؛ current التيار المطبق على أنبوبة الأشعة السينية؛ Conc تركيز العنصر المنتج للخط المميز في العينة المعيارية. علماً أن الحساسية تعطى بالعد في وحدة الزمن في وحدة التركيز (cps/ppm).

استخدم عدد من العينات على شكل عناصر كيميائية نقية أو أكاسيد أو أملاح نقية معروفة التركيب الكيميائي بدقة و كانت هذه المواد كالاتي: S،  $\text{CaCO}_3$ ، Ni، CuO، Mn،  $\text{ZnSO}_4$ ، Fe، CoO،  $\text{As}_2\text{O}_3$ ، Se،  $\text{SrCO}_3$ ، RbCl بهدف رسم منحنيات الحساسية الممتدة للعلاقة بين الحساسية و العدد الذري للعناصر الكيميائية بخطوط الطيف  $K\alpha$ ، واستخدم عدد آخر من العينات:  $\text{Nd}_2\text{O}_3$ ،  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ ،  $\text{Gd}_2\text{O}_3$ ، BaCl،  $\text{WO}_3$  بهدف الحصول على خطوط الطيف  $L\alpha$ .

حددت ثخانة العينات المحللة بطريقة دراسة نسبة تخادم الأشعة السينية لدى عبورها العينات المحللة. أخذ عدد من عينات البراكوتوتا بأوزان:  $0.020 \text{ g}$ ،  $0.040 \text{ g}$ ،  $0.060 \text{ g}$ ،  $0.080 \text{ g}$ ،  $0.100 \text{ g}$ ،  $0.150 \text{ g}$ ،  $0.200 \text{ g}$  و وضعت هذه العينات في الحوامل المعدة للتحليل بواسطة XRF. وضع فوق كل عينة شريحة من النحاس النقي (99.9%) من الجهة غير المعرضة للأشعة السينية. قطعت شرائح النحاس بمساحة سطحية  $1.0 \text{ cm}^2$  مناسبة، بحيث توضع بشكل ملاصق للعينة المعرضة للإشعاع. عرضت كل عينة من العينات السابقة مع شريحة النحاس للأشعة السينية زمن 100 ثانية و بشروط التشغيل المعدة للتحليل بهدف ثانوي من Mo، كما عرضت شريحة النحاس بمفردها للأشعة السينية بالزمن نفسه و الشروط السابقة نفسها. حسبت - بعدئذ - شدة النحاس (cps) لكل عينة باستخدام برنامج AXIL.

عينت العناصر الكيميائية بتطبيق برنامج التحليل الكمي (Quantitative X-ray Analysis QXAS System) بعد معرفة ثخانة العينات. يتطلب هذا البرنامج في حال استخدام عينات متوسطة الثخانة أو عينات لا متناهية الثخانة إدخال تركيز ما يسمى Dark matrix، الذي يعبر عن "المادة الحاملة" للعناصر غير المرئية بجهاز XRF. حددت ثخانة كل عينة من العينات المقاسة ثلاث مرات. اختبرت معايرة نظام التحليل بواسطة XRF بتعيين بعض العناصر الكيميائية في عينتين معياريين من البلاكتون (Plankton-CRM-414) و السرخسيات (Sargasso-No. 9).

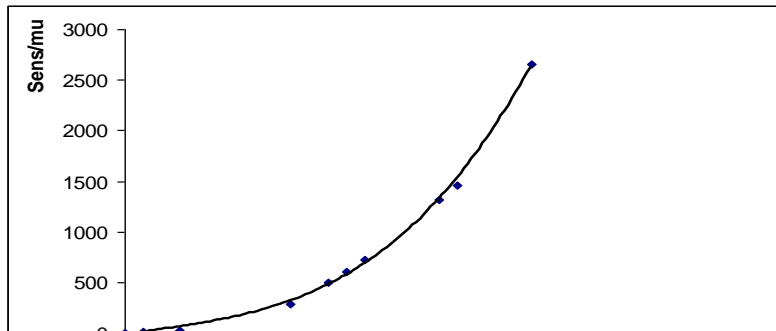
## النتائج والمناقشة:

يبين الشكلان 1 و 2 منحنيي الحساسية (الحساسية/الكتلة بوحدة الوزن) ( $Sens/\mu = Sensitivity/mass$ ) (per unit) بدلالة العدد الذري للعناصر الكيميائية في العينات المعيارية المستخدمة في المعايرة مقابل خطي الطيف  $K\alpha$  و  $L\alpha$ ، على الترتيب. اختبرت معايرة نظام التحليل باستخدام طريقة التحليل XRF من خلال تعيين عدد من العناصر الكيميائية في عينة البلاكتون (Plankton-CRM-414) و السرخسيات (Sargasso-No. 9) المعياريتين. يبين الشكلان 3 و 4 إمكانية متميزة تجلت في تعيين عنصرين كيميائيين خفيفين: S و Cl باستخدام هدف ثانوي من المعدن Ti لإثارة الأشعة السينية، و تعيين عدد من العناصر المتوسطة، الممثلة بكل من Cr، Ca، K، Mn باستخدام هدف ثانوي من المعدن Cu لإثارة الأشعة السينية، و تعيين عدد آخر من العناصر الثقيلة (Fe، Ni، Cu، Zn، As، Br، Rb، Sr، Pb) بطريقة التحليل XRF المباشرة، و باعتماد طريقة منحني الحساسية، الممثل للعلاقة بين الحساسية و العدد الذري. تم تعيين حد الكشف (LOD) باستخدام العلاقة الآتية [3]:

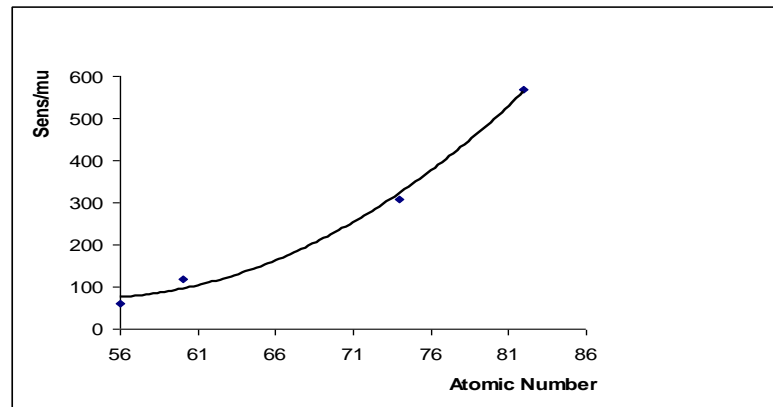
$$LOD = \frac{3}{S} \sqrt{\frac{Ib}{t}}$$

حيث تقدر: LOD بالكتلة (أو التركيز) القابلة للكشف و S الحساسية (العد الصافي للذرة في وحدة الزمن في وحدة الكتلة أو وحدة التركيز) وتمثل Ib شدة الخلفية الأساسية للذرة الموافقة للعد في وحدة الزمن و t هو زمن العد. حسبت الدقة (precision) بتعيين الانحراف المعياري النسبي عن القيمة الوسطية المقيسة (%). بينما حسبت الصحة (accuracy) بتعيين الفرق النسبي بين القيمة المقيسة و التركيز المعياري (%).

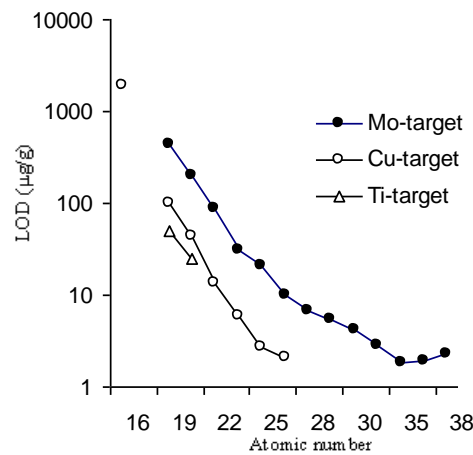
تشير النتائج في الجدول 1 و الجدول 2 إلى تعيين تركيز العناصر: S، Cl، K، Ca، Ti، Cr، Mn، Fe، Cu، Zn، Br، Rb، Sr في العينتين المعياريتين البلاكتون (Plankton-CRM-414) والسرخسيات (Sargasso- No. 9) بدقة جيدة جداً محسوبة بالخطأ المعياري النسبي وهو أقل من 10.0 %، بينما كان الخطأ المعياري النسبي المركب في تحديد تركيز كل من Ni و As و Pb واقعاً في المجال بين 11.5 % و 17.4 %، و ذلك بسبب عدد من العوامل، منها و وجود خلفية أساسية (Background) مقابل عنصر النيكل ناجمة عن الشوائب الموجودة في أنبوبة الأشعة السينية، أو عن التداخلات بين العنصرين As و Pb مقابل الطاقة 10.5 keV بفارق أقل من مقدرة فصل الكاشف، إضافة إلى انخفاض التركيز لكل من هذين العنصرين في عينة البلاكتون. كانت النتائج - أيضاً - صحيحة بخطأ نسبي أقل من 9.1 % لكل العناصر المعينة باستثناء العنصر Pb، حيث ارتفع الخطأ النسبي إلى 16.9 % بسبب انخفاض التركيز إلى مستوى حدّ الكشف لهذا العنصر.



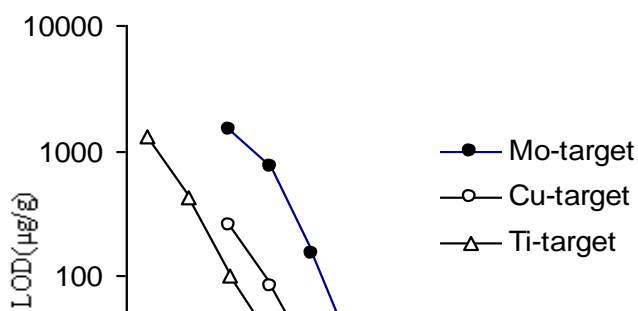
الشكل 1. منحنى الحساسية النسبية مقابل خطوط الطيف  $K\alpha$  باستخدام هدف ثانوي من الـ Mo. حيث  $sen$  الحساسية و  $\mu$  الكتلة بوحدة الوزن.



الشكل 2. منحنى الحساسية النسبية مقابل خطوط الطيف  $L\alpha$  باستخدام هدف ثانوي من الـ Mo. حيث  $sen$  الحساسية و  $\mu$  الكتلة بوحدة الوزن.



الشكل 3. تعيين حدود الكشف (LOD) في عينة البلاكتون المعيارية باستخدام ثلاثة أهداف من الـ Mo و الـ Cu و الـ Ti. زمن التجميع 1000 ثانية.



الشكل 4. تعيين حدود الكشف (LOD) في عينة السرخسيات المعيارية باستخدام ثلاثة أهداف من الـ Mo و الـ Cu و الـ Ti. زمن التجميع 1000 ثانية.

الجدول 1. تعيين بعض العناصر في عينة البلانكتون Plankton-CRM-414 المعيارية باستخدام أهداف ثانوية من Mo و Cu و Ti للتحليل بالتفلور بالأشعة السينية (XRF)

العنصر *	التركيز المقيس **	التركيز الموثق	الدقة	الصحة
	( $\mu\text{g/g}$ ), C $\pm$ SD	( $\mu\text{g/g}$ ), C $\pm$ SD	(%)	(%)
S	7238 $\pm$ 628	(6800)	$\pm$ 8.7	+6.4
Cl	5225 $\pm$ 410	a	$\pm$ 7.8	a
K	7326 $\pm$ 311	(7550)	$\pm$ 4.2	-3.0
Ca	67500 $\pm$ 2700	(65000)	$\pm$ 4.0	+3.8
Ti	51.9 $\pm$ 3.2	(48)	$\pm$ 6.2	+8.1
Cr	24.6 $\pm$ 1.4	23.9 $\pm$ 1.2	$\pm$ 5.7	+2.9
Mn	291 $\pm$ 9	299 $\pm$ 12	$\pm$ 3.1	-2.7
Fe	1863 $\pm$ 137	(1850)	$\pm$ 7.4	+0.7
Ni	19.1 $\pm$ 3.3	18.8 $\pm$ 0.8	$\pm$ 17.3	+1.6
Cu	30.1 $\pm$ 1.8	29.5 $\pm$ 1.3	$\pm$ 6.0	+2.0
Zn	113 $\pm$ 2	112 $\pm$ 3	$\pm$ 1.8	+0.9
As	6.52 $\pm$ 0.75	6.82 $\pm$ 0.28	$\pm$ 11.5	-4.4
Se	<sup>b</sup> <2.00	1.75 $\pm$ 0.10	nd <sup>c</sup>	nd <sup>c</sup>
Br	56.5 $\pm$ 4.0	(55)	$\pm$ 7.1	+2.7
Rb	11.8 $\pm$ 0.8	(11.6)	$\pm$ 6.8	+1.7
Sr	258 $\pm$ 4	(261)	$\pm$ 1.6	-1.1
Pb	3.30 $\pm$ 0.50	3.97 $\pm$ 0.19	$\pm$ 15.2	-16.9

عين الـ S و الـ Cl باستخدام الـ Ti كهدف ثانوي، و الـ K، Ca، Ti، Cr، Mn باستخدام الـ Cu كهدف ثانوي، و الـ Fe، Ni، Cu، Zn، As، Se، Br، Rb، Sr، Pb باستخدام الـ Mo كهدف ثانوي. \*\* عين التركيز المقيس C بالقيمة الوسطية مقابل تكرارية ثلاث



مرات و بانحراف معياري SD . المعطيات بين قوسين عبارة عن تراكيز مرجعية. a: تركيز مرجعي غير متوفر، <sup>b</sup> تركيز مقيس أقل من حد الكشف (أنظر الشكل 3)، <sup>c</sup> غير معين باعتبار التركيز المقيس أقل من حد الكشف.

الجدول 2. تعيين بعض العناصر في عينة السرخسيات المعيارية Sargasso-No. 9 باستخدام

أهداف ثانوية من Mo و Cu و Ti للتحليل بالتفلور بالأشعة السينية (XRF)

العنصر *	التركيز المقيس **	التركيز الموثق، C±SD	الدقة (%)	الصحة (%)
	C±SD	(µg/g)		
	(µg/g)			
S	11800±800	(12000)	±6.8	-1.7
Cl	46400±2400	(51000)	±5.2	-9.0
K	59900±2300	61000±2000	±3.8	-1.8
Ca	14600±600	13400±500	±4.1	+8.1
Ti	8.28±0.69	(9)	±8.3	-8.0
Cr	<5.98 <sup>b</sup>	(0.2)	nd <sup>c</sup>	nd <sup>c</sup>
Mn	22.2±2.2	21.2±1.0	±9.9	+4.7
Fe	197±10	187±6	±5.1	+5.3
Ni	7.60±1.24	a	±16.3	nd <sup>c</sup>
Cu	4.71±0.33	4.9±0.2	±7.0	-3.9
Zn	16.6±1.1	15.6±1.2	±6.6	+6.4
As	113±8	115±9	±7.1	-1.7
Se	<2.00 <sup>b</sup>	(0.05)	nd <sup>c</sup>	nd <sup>c</sup>
Br	263±22	(270)	±8.4	-2.6
Rb	23.1±1.7	24±2	±7.4	-3.7
Sr	945±60	1000±30	±6.3	-5.5
Pb	<2.00 <sup>b</sup>	1.35±0.05	nd <sup>c</sup>	nd <sup>c</sup>

\* عين الـ S و الـ Cl باستخدام الـ Ti كهدف ثانوي، و الـ K، Ca، Ti، Cr، Mn باستخدام الـ Cu كهدف ثانوي، و الـ Fe، Ni، Cu، Zn، As، Se، Br، Rb، Sr، Pb باستخدام الـ Mo كهدف ثانوي. \*\* عين التركيز المقيس C بالقيمة الوسطية مقابل تكرارية ثلاث مرات و بانحراف معياري SD . المعطيات بين قوسين عبارة عن تراكيز مرجعية. a: تركيز مرجعي غير متوفر، <sup>b</sup> تركيز مقيس أقل من حد الكشف (أنظر الشكل 4)، <sup>c</sup> غير معين باعتبار التركيز المقيس أقل من حد الكشف.

عين عدد من العناصر الكيميائية في الرخويات البحرية: المونودنتا و البراكودنتا (بلح البحر) والباتيلا والطحالب البحرية الخضراء، التي أخذت من موقع البحوث البحرية باستخدام الشروط والإجراءات التجريبية المبينة سابقاً اللازمة لتحضير العينات و تحليلها بالـ XRF.

تشير نتائج الجدول 3 إلى تعيين التركيز الوسطي لثلاثة مكررات و مجال التركيز و متوسط التركيز بمجال ثقة (Confidence interval) 95 % للرخويات البحرية و الطحالب البحرية الخضراء.

تبين نتائج التحليل المدرجة في الجدول المذكور أعلاه أن التركيز الأدنى للكبريت هو التركيز المتمثل في نوع البراكودنتا (بلح البحر) وأن الفارق بينه وبين مجالي تركيز هذا العنصر في النوعين الآخرين من الرخويات هو فارق معنوي ملحوظ. كما تشير النتائج المذكورة إلى أن التركيز المتوسط للكبريت (4171 µg/g) في الطحالب الخضراء

يفوق تركيزه المتوسط في أيّ من الرخويات المدروسة. وهذا ما يشير إلى إمكانية انتقال الكبريت عبر السلسلة الغذائية إلى الرخويات عن طريق الطحالب الخضراء التي بدورها تقوم بتركيزه في داخلها.

يتضح من خلال نتائج تعيين الكلور إلى وجود فروق معنوية في تركيز هذا العنصر في الرخويات المدروسة، وأن محتوى الكلور في الطحالب بلغ تركيزاً متوسطاً (8148 µg/g)، وهذا التركيز يزيد عن أي من التراكيز المتوسطة للكلور داخل الرخويات نفسها، مما يشير إلى إمكانية انتقال الكلور - أيضاً - عبر السلسلة الغذائية من الطحالب الخضراء إلى الرخويات.

تشير النتائج إلى انخفاض تركيز البوتاسيوم في البراكودنتا بفروق معنوية عن مجال تركيزه في النوعين الآخرين من الرخويات المدروسة. بالإضافة إلى انخفاض معنوي لمجال تركيز البوتاسيوم في الطحالب الخضراء (1060-1598 µg/g) مقارنةً مع مجال تركيزه في الرخويات، مما يشير إلى عدم اعتماد الرخويات المدروسة في امتصاص البوتاسيوم من الطحالب الخضراء الموجودة في محيطها. بينت النتائج -أيضاً- أنّ مجال تركيز الكالسيوم في الطحالب (850-1260 µg/g) كان أقل من مجال تركيز هذا العنصر في الرخويات المدروسة (1278-2980 µg/g)، مما يشير -كما هو الحال بالنسبة للبوتاسيوم- إلى عدم اعتماد الرخويات المدروسة في امتصاصها للكالسيوم على الطحالب الخضراء الموجودة في محيطها. كذلك فقد أشارت النتائج إلى التوجه نفسه بالنسبة إلى التيتانيوم مقارنة مع عنصري الكالسيوم و البوتاسيوم. إذ، كان مجال تركيز هذا العنصر في الرخويات المدروسة (40.5-75.3 µg/g) وهو يزيد قليلاً عن مجال تركيز التيتانيوم في الطحالب الخضراء (48.3-55.1 µg/g). تؤكد هذه النتائج أنّ الطحالب الخضراء ليست الوسط المناسب لتغذية الرخويات من نوع البراكودنتا والمونودنتا والباتيلا بالعناصر الأساسية القلوية و شبه القلوية، مثلاً: K و Ca و Ti.

لوحظ -أيضاً- تعيين المنغنيز في الطحالب الخضراء بتركيز أقل من حد كشف الطريقة (أقل من 2.00 µg/g). كما أظهرت نتائج تعيين التركيز الوسطي للمنغنيز في موقع البحوث البحرية في سوريا (6.95 ± 1.36 µg/g) انخفاضاً نسبياً بالمقارنة بالقيم المنشورة لبعض المواقع العالمية الملوثة، كتركيزه في بعض المواقع البحرية الملوثة في اليونان: 7.6 ± 36.4 µg/g [26].

أما الحديد فقد عين بتركيز متوسط مرتفع نسبياً في الباتيلا (2405 µg/g)، بالمقارنة مع التركيز المتوسط لهذا العنصر في المونودنتا (441 µg/g) و البراكودنتا (350 µg/g)، ومع تركيزه في الطحالب الخضراء (409 µg/g). ويتضح من خلال نتائج المقارنة بين تركيز الحديد الوسطي في المونودنتا في موقع البحوث البحرية في سورية (439 ± 8 µg/g)، و بعض المواقع البحرية في اليونان (216.6 ± 669.3 µg/g) تقارباً واضحاً مع عدم وجود اختلاف نوعي. إذ، يمكن أن يعود الارتفاع النسبي لتركيز الحديد في المونودنتا في الشواطئ اليونانية إلى التلوث الخارجي في هذه المواقع. بينما تشير النتائج المنشورة مؤخراً [27]، و التي شملت عينات من الباتيلا في شواطئ مدينة الإسكندرون في لواء الإسكندرون إلى اعتبار الحديد من أكثر العناصر الثقيلة التي يمكن أن تتركز في الباتيلا، و هذا يتوافق مع النتائج الحاصلة لدينا في هذا العمل.

اتصف مجال تركيز النيكل بأنه ضيق في كلِّ من الرخويات الثلاث، حيث كان ضمن المجال (9 -10.7 µg/g)، وكذلك في الطحالب الخضراء (4.51-5.84 µg/g). ولقد وجد تقارب ملحوظ بين التركيز الوسطي للنيكل في المونودنتا في موقع البحوث البحرية في سورية (0.9 ± 10.3 µg/g) و التراكيز المنشورة لهذا العنصر في المونودنتا في بعض المواقع البحرية في اليونان: 0.2 ± 12.0 µg/g [26].

عين النحاس في كل من المونودنتا و البراكودنتا و الباتيتلا بتركيز متوسطة  $43.0 \mu\text{g/g}$  و  $39.2 \mu\text{g/g}$  و  $16.5 \mu\text{g/g}$  ، على التوالي. إذ، وجدت فروق معنوية في مجال تركيز هذا العنصر في الرخويات السابقة بزيادة طردية من الباتيتلا إلى البراكودنتا إلى المونودنتا ، وعين النحاس في الطحالب البحرية بتركيز كان دون حدود الكشف (أقل من  $4.8 \mu\text{g/g}$ )، و انخفض قليلاً التركيز الوسطي للنحاس ( $2.7 \pm 47.8 \mu\text{g/g}$ ) في المونودنتا في موقع البحوث البحرية في سورية عمّا هو في مناطق حوض البحر الأبيض المتوسط [28]: فهو في بعض المواقع البحرية في الشواطئ الإيطالية ( $20.1 \pm 61.1 \mu\text{g/g}$ ). أما التركيز الوسطي لهذا العنصر في الباتيتلا في موقع البحوث البحرية في سورية ( $6.9 \pm 18.4 \mu\text{g/g}$ ) فكان مماثلاً لما هو في الأماكن السابقة نفسها (الشواطئ الإيطالية):  $4.9 \pm 14.3 \mu\text{g/g}$ . أما، بالنسبة للطحالب البحرية فقد انخفض التركيز الوسطي للنحاس في مواقع البحوث البحرية في سورية قليلاً (أقل من  $4.8 \mu\text{g/g}$ ) عمّا هو في الشواطئ الإيطالية ( $1.1 \pm 5.8 \mu\text{g/g}$ ). ومن الممكن أن يزداد تركيز النحاس ويبلغ حدوداً أعلى مما هو مبين سابقاً، و ذلك تبعاً للمواقع المدروسة و حسب مصادر التلوث التي تصب في مياه البحر [27]، إذ لوحظ في بعض المواقع البحرية الملوثة في اليونان أنّ المونودنتا يمكن أن تحوي تراكيز من النحاس تصل إلى  $15.0 \pm 109.1 \mu\text{g/g}$ . لذا، يمكننا أن نتوقع تركيز النحاس في بعض الحيوانات البحرية بكميات أكبر من الكميات المطلوبة للغذاء اليومي للإنسان.

كانت التراكيز المتوسطة للزنك معنوية الفروق داخل الرخويات، وكان تركيزه المتوسط في الطحالب البحرية الخضراء منخفضاً نسبياً، حيث بلغ  $10.2$  ميكروغرام/غرام. كما لوحظ انخفاض التركيز الوسطي للزنك في المونودنتا ( $0.5 \pm 48.4 \mu\text{g/g}$ ) و الباتيتلا ( $2.5 \pm 57.2 \mu\text{g/g}$ ) و الطحالب الخضراء ( $0.8 \pm 10.2 \mu\text{g/g}$ ) في موقع البحوث البحرية في سورية بالمقارنة مع بعض مواقع في شواطئ البحر الأبيض المتوسط الأخرى، نذكر على سبيل المثال: بعض الشواطئ الإيطالية [22]: المونودنتا ( $23 \pm 98 \mu\text{g/g}$ ) و الباتيتلا ( $18 \pm 100.8 \mu\text{g/g}$ ) و الطحالب الخضراء ( $12 \pm 45 \mu\text{g/g}$ ). إضافة لذلك، لم يتأثر تركيز الزنك في المونودنتا المجمعّة من مناطق ملوثة على الشواطئ اليونانية، و كان التركيز الوسطي  $9.1 \pm 65.8 \mu\text{g/g}$  [27].

بينت الدراسة المرجعية أن الرخويات البحرية عموماً تحوي على كميات من الزرنيخ أكثر مما تحويه رخويات المياه العذبة أو غير المالحة [29]. إذ، أشارت هذه الدراسات أنّ مجال التركيز الكلي للزرنيخ في الرخويات ذوات المصراعين (Bivalve) و الأسماك المسطحة (flounder) و أسماك المياه العذبة (freshwater fish):  $1-2 \mu\text{g/g}$  و  $0.75-2.5 \mu\text{g/g}$  و  $0.10-0.25 \mu\text{g/g}$  ، على التوالي. كما يوجد الزرنيخ الكلي في أنواع أخرى من الرخويات، كالمحار بتركيز  $1-5 \mu\text{g/g}$  [30]، وهو يوجد في الطحالب بتركيز يختلف باختلاف النوع، على سبيل المثال:  $8.6 \mu\text{g/g}$  في الـ *Ulva* و  $15.5 \mu\text{g/g}$  في الـ *Porphyra(nori)* و  $39.8 \mu\text{g/g}$  في الـ *Laminaria(Kombu)* و  $55.2 \mu\text{g/g}$  في الـ *Alaria* و  $67.6 \mu\text{g/g}$  في الـ *Agarum* [31]. عين الزرنيخ في كل من المونودنتا و البراكودنتا و الباتيتلا المجمعّة من موقع البحوث البحرية في محافظة اللاذقية بتركيز متوسطة  $3.01 \mu\text{g/g}$  و  $1.20 \mu\text{g/g}$  و  $2.30 \mu\text{g/g}$  ، على التوالي. و لم تظهر فروق معنوية في مجال تركيز هذا العنصر في الرخويات السابقة. و عين الزرنيخ أيضاً في الطحالب الخضراء بتركيز متوسط ،  $3.38 \mu\text{g/g}$  ، يزيد قليلاً عن التراكيز المتوسطة لهذا العنصر في الرخويات السابقة.

عين البروم في المونودنتا بتركيز متوسط مرتفعاً نسبياً (806 µg/g) بالمقارنة مع التركيز المتوسط لهذا العنصر في البراكودنتا (292 µg/g) و في الباتيتا (526 µg/g)، بينما عين البروم في الطحالب الخضراء بتركيز متوسط (305 µg/g). مما يشير إلى كون المونودنتا من أكثر الرخويات المدروسة تركيزاً لعنصر البروم. انخفض التركيز المتوسط للروبيديوم في البراكودنتا (3.22 µg/g) بالمقارنة مع التركيز المتوسط لهذا العنصر في المونودنتا (13.0 µg/g) و الباتيتا (12.6 µg/g). و عين الروبيديوم في الطحالب الخضراء بتركيز متوسط 9.65 µg/g.

وقد نال عنصر السترانسيوم اهتماماً إضافياً من أجل تحديد تركيزه المتوسط في الرخويات الثلاث، وفي الطحالب الخضراء. فكانت تراكيز هذا العنصر متقاربة في المونودنتا الباتيتا والطحالب الخضراء، و كانت تراكيز هذا العنصر متقاربة بين المونودنتا والطحالب الخضراء (100 µg/g تقريباً).

تم أخيراً تعيين محتوى الرصاص في كل من المونودنتا و البراكودنتا و الباتيتا، فكانت تركيزه المتوسط أقل من حدود الكشف للطريقة (أقل من 2 µg/g) و كان تركيز هذا العنصر في الطحالب البحرية - أيضاً - أقل من حدود الكشف السابقة. إذ، تؤكد هذه النتيجة محدودية امتصاص كل من الرخويات المدروسة و الطحالب الخضراء لعنصر الرصاص في موقع البحوث البحرية في سورية. بالمقابل، كان تركيز الرصاص الوسطي في المونودنتا و الباتيتا و الطحالب الخضراء في بعض المواقع البحرية الإيطالية، على التوالي [28]:  $0.16 \pm 0.58$  µg/g و  $0.19 \pm 0.95$  µg/g و  $0.38 \pm 1.94$  µg/g. كما، تشير المعطيات المنشورة حول محتوى الرصاص في البراكودنتا في بعض المواقع البحرية في لبنان و فرنسا و أمريكا إلى التراكيز الوسطية الآتية:  $0.97 \pm 1.64$  µg/g و  $2.7$  µg/g و  $1.9$  µg/g، على التوالي [32].

### الجدول 3. تعيين بعض العناصر الكيميائية بتقنية XRF<sup>1</sup> في بعض أنواع الرخويات و الطحالب

في موقع البحوث البحرية/اللاذقية. - نيسان/2007

المتوسط Median (µg/g)	مجال التركيز، (µg/g)	التركيز الوسطي، (µg/g) *Ci±σ, n=3	العنصر	العينة
1791	1650-2012	1818±182	S	Monodonta (M. turbinata)
2193	1961-2365	2173±203	Cl	
6150	5955-6580	6228±320	K	
1455	1278-1653	1462±188	Ca	
48.4	46.5-51.2	48.7±2.4	Ti	
6.32	6.01-8.51	6.95±1.36	Mn	
441	430-445	439±8	Fe	
10.4	9-10.7	10.3±0.9	Ni	
49	45-50	47.8±2.7	Cu	
48.3	48-49	48.4±0.5	Zn	
3.01	1.10-3.50	3.3±0.2	As	
806	700-810	772±62	Br	
13	12.4-14	13.1±0.8	Rb	
100	99-107	102±4	Sr	
<2	<2	<2	Pb	
1363	1136-1520	1340±193	S	Brachidonta (B. variabilis)
5259	4980-5610	5283±316	Cl	

3867	3584-3950	3800±192	K	
2578	2156-2780	2485±313	Ca	
44.5	40.5-56.2	47.1±8.2	Ti	
<2	<2	<2	Mn	
350	340-370	353±15	Fe	
15.1	15-15.4	15±0.2	Ni	
39.2	38.5-41	40±1.29	Cu	
99.5	89.1-100	96±6.15	Zn	
1.2	0.42-1.60	1.3±0.3	As	
292	280-303	292±12	Br	
252	184-270	259±23	Sr	
3.22	3.05-4.04	3.63±0.61	Rb <sup>o</sup>	
<2	<2	<2	Pb	
2166	1847-2451	2155±302	S	Patella ( <i>P. caerulea</i> )
4035	3870-4215	4040±173	Cl	
6151	5847-6499	6166±326	K	
2784	2411-2980	2725±289	Ca	
72.5	68.7-75.3	35.9±3.3	Ti	
3.62	3.01-3.98	3.54±0.5	Mn	
2405	2366-2457	2409±46	Fe	
20	20-23	22±1.5	Ni	
16.5	4.6-32.2	18.4±6.9	Cu	
57	55-60	57.2±2.5	Zn	
2.3	1.2-3.03	2.81±0.14	As	
526	522-530	526±4	Br	
12.6	12-13.1	12.6±0.6	Rb	
254	253-254	254±1	Sr	
<2	<2	<2	Pb	
4171	3840-4354	4122±261	S	Algae ( <i>U. Ulva</i> )
8142	7840-8210	8064±197	Cl	
1204	1060-1598	1287±279	K	
1004	850-1260	1038±207	Ca	
50.2	48.3-55.1	51.2±3.5	Ti	
<2	<2	<2	Mn	
409	380-450	413±35	Fe	
5.32	4.51-5.84	4.42±0.7	Ni	
<4.8	<4.8	<4.8	Cu	
10.2	9.5-11	10.2±0.8	Zn	
3.38	2.84-3.44	3.22±0.33	As	
9.65	9.45-9.89	9.78±0.37	Rb	
305	290-325	307±18	Br	
111	108-123	114±8	Sr	
<2	<2	<2	Pb	

استخدم هدف ثانوي من الـ Mo لتعيين: Fe, Ni, Cu, Zn, As, Rb, Br, Sr, Pb و هدف ثانوي من الـ Cu لتعيين: Ti, Mn و هدف من الـ Ti لتعيين: S, Cl, K, Ca. عدد المكررات: 3، كان الوزن الرطب/الوزن الجاف لكل من *Brachidonta* و *Monodonta* و *Patella* و *Algae*: 3.70 ± 0.50 : 0.55 ± 0.52 ± 4.00 ± 0.42 على التوالي.

الاستنتاجات والتوصيات:

استطعنا من خلال تطبيق طريقة التفلور بأشعة-X المطورة تعيين خمسة عشر عنصراً كيميائياً في ثلاثة أنواع من الرخويات وهي: الباتيلا و المونودنتا و البراكودنتا وفي الطحالب الخضراء (Ulva) المجمعة من موقع البحوث البحرية في محافظة اللاذقية. بينت نتائج التحليل انخفاض تركيز بعض العناصر (Mn, Fe, Cu, Zn) في الرخويات الموجودة في موقع البحوث البحرية من الشاطئ السوري مقارنة مع تركيزها في رخويات مماثلة على مواقع بحرية دولية أخرى من شاطئ البحر الأبيض المتوسط. لذا، يمكن الأخذ بالحسبان أن مياه موقع البحوث البحرية الموجودة على شاطئ اللاذقية غير ملوث بالمخلفات ذات المنشأ الصناعي أو بالمخلفات المنقولة إليه بفعل النشاط الإنساني أو العوامل البيئية المختلفة.

لابد من الإشارة إلى أن استخدام الطريقة المباشرة في التحليل بواسطة تفلور الأشعة السينية XRF في تحديد تراكيز خمسة عشر عنصراً كيميائياً في عينات من الكائنات البحرية ( رخويات، طحالب) هي طريقة بسيطة، رخيصة الثمن، تتمتع بدقة وصحة تحليل جيدتين، وهي التي مكنتنا من تعيين تركيز عدد من العناصر الخفيفة (S, Cl) والمتوسطة (Mn, Cr, Ca, K) وعدد آخر من العناصر الانتقالية والعناصر الثقيلة (Fe, Ni, Cu, Zn, As) من أجل تعيين (Mo, Cu, Ti) وقد أثبتت بالتجربة ضرورة استخدام عدة أهداف ثانوية (Br, Rb, Sr, Pb) مجمل العناصر الكيميائية السابقة. إلا أن هذه النتيجة الإيجابية التي خصت جزءاً من الشاطئ السوري، والتي أظهرت عدم تعرضه للتلوث الواضح بالملوثات المعدنية السامة، يجب ألا تقلل من اهتمام الباحثين السوريين بمياه البحر عند المواقع كافة، وألا تثنيهم عن الاستمرار في المراقبة التحليلية لهذه العناصر، والسعي لامتلاك أحدث التقانات لإنجاز ذلك. إن مركز هيئة الطاقة الذرية بدمشق قد تميز عن غيره من المراكز العلمية في تطوير كوادره ومخابره من خلال العمل الدؤوب والمتابعة العلمية .

لذا يجب علينا أن نقدم كلمة شكر إلى كل من السيد الدكتور إبراهيم عثمان المدير العام لهيئة الطاقة الذرية السورية لما قدمه من دعم واهتمام شديدين لهذا العمل. وكلّ الشكر والتقدير للسيد الدكتور توفيق ياسين رئيس قسم الكيمياء في الهيئة لمشاركته وتوجيهاته القيمة بشأن نتائج البحث الذي أنجز داخل هيئة الطاقة الذرية وبالتعاون مع قسم الكيمياء في جامعة تشرين.

## المراجع:

- [1] MARCO, L.M.; HERNANDEZ-CARABALLO, E.A., *Direct analysis of biological samples by total reflection X-ray fluorescence*, Spectrochim. Acta Part B 59, 2004, 1077-1090.
- [2] MAJEWSKA, U.; BRAZIEWICZ, J.; BANAS KUBALA-KUKUS, D. A.; GOZDZ, S.; PAJEK, M.; ZADROZNA, M.; JASKOLA, M.; & CZYZEWS, T. I; *Some aspects of statistical distribution of trace element concentrations in biomedical samples*, Nucl. Instrum. Methods in Phys, Res. Sect, B 150, 1999, 254-259.
- [3] KHUDER, A.; BAKIR, M.A.; KARJOU, J.; & SAWAN, M. Kh; *XRF and TXRF techniques for multi-element determination of trace elements in whole blood and human hair samples*, J. Radioanal, Nucl. Chem., 273, 2007, 435-442.
- [4] FERREIRA R.; BOHLEN, A. , *Elemental analysis of environmental samples by total reflection X-ray fluorescence, a review*, X-ray spectrom, 25, 1996, 156-162.

- [5] KLOCKENKAEMPER, M.; FREITAS, C.; PACHECO, A.M.G; FERREIRA, E.; *Nutrients and other elements in honey from Azores and mainland. Portugal, J. Radioanal Nucl. Chem., 270,2006, 123-130.*
- [6] BAO, S.X.; WANG, Z.H.; LIU, J.S.; *X-ray fluorescence analysis of trace elements in fruit juice, Spectrochim Acta Part B, 54, 1999, 1893-1897.*
- [7] WAGNER, A.; BOMAN, J.; *Biomonitoring of trace elements in muscle and liver tissue of freshwater fish, Spectrochim. Acta Part, B. 58, 2003, 2215-2226.*
- [8] MAJID, A.A.; SARMANI,S.Y.; WEI , K.; HAMZAH, YUSOFF, F. N. *Trace elements in Malaysian medicinal plants, J. Radioanal. Nucl. Chem., 195, 1995, 173-183.*
- [9] ÖZDEMİR, Y.; GÜÇER Ş.; *Speciation of manganese in tea leaves and tea infusions, Food Chem. 61, 1998, 313-317.*
- [10] TAŞCIOĞLU, S.; KÖK, E.; *Temperature dependence of copper, iron, nickel, and chromium transfers into various black and green tea infusions, J. Sci. Food, Agric, 76, 1998, 200-208.*
- [11] PRASAD, R. G.; BHARGAVA, R. M.; *Effect of weather conditions on concentration of calcium, manganese, zinc, copper and iron in green tea (Camellia sinensis (L) O Kuntze) leaves of north-western India, J. Sci. Food, Agric, 67, 1995 , 341.*
- [12] MATSUURA, H.; HOKURA, A.; KATSUKI, F; ITOH, A.; HARAGUCHI, H.; *Multielement determination and speciation of major-to-trace elements in black tea leaves by ICP-AES and ICP-MS with the aid of size exclusion chromatography, Anal. Sci., 17, 2001, 391-398.*
- [13] ANDERSON, K.A.; SMITH, B.W.; *Chemical profiling to differentiate geographical growing origins of coffee, J. Agric. Food Chem., 50, 2002, 2068-2075.*
- [14] ADEBIYI, F.M.; AKPAN, I.; OBIJUNWA, E.I.; OLANIYI, H.B.; *Chemical/physical characterization of Nigerian Honey. Pakistan, Journal of Nutrition, 3, 2004, 278-281.*
- [15] BRAZIEWICZ, J.; FIJAL, I.; CZYZEWSKI, T.; JASKOLA, M.; KORMAN, A.; BANAS, D.; KUBALA-KUKUS, A.; MAJEWSKA, U.; ZEMLO, L.; *PIXE and XRF analysis of honey samples, Nucl. Instrum. Methods in Phys. Res, Sect., B ,187, 2002, 231-237.*
- [16] MARCHINI, G. L. C.; ZUCCHI, O.L.A.D.; FILHO, V.F.N.; OTSUK, I.P ; MORETI, A.C., *de Camargo Carmello Moreti, Determination of chemical elements in Africanized Apis mellifera (Hymenoptera: Apidae) honey samples from the state of Piaui, Brazil, Quim. Nova, 30 ,2007, 920-924.*
- [17] BUMBALOVA, E. A.; HARANGOZO, M.; *Contribution to the radionuclide X-ray fluorescence analysis of human blood and plasma, J. Radioanal. Nucl. Chem., Letters, 104, 1986, 223-230.*
- [18] MARQUES, M.I. CARVALHO, M.L.; OBLAD, M.; AMORIM, P. ; RAMOS, M.T.; *ENERGY-dispersive XRF analysis of trace elements in Nerium oleander for pollution monitoring, X-Ray Spectrom., 22,1993, 244-247.*
- [19] WAMWANGI, D.M. ; RATHORE, I.V.; KATIA, S.K ; MANGALA, M.J.; *Trace element analyses of pollen, bee tissue and honey by total reflection and radioisotope excited X-ray fluorescence spectrometry, J. Trace Microprobe Tech., 18, 2000, 303-310.*
- [20] KUMP, P.; NECEMER, M.; SNAJDER, J.; *Determination of trace elements in bee honey, pollen and tissue by total-reflection and radioisotope X-ray fluorescence spectrometry, Spectrochim. Acta Part B, 51, 1996, 499-507.*

- [21] IVANOVA, Ju.; DJINGOVA, R.; KULEFF, I.; *Possibilities of ED-XRF with radionuclide sources for analysis of plants*, J. Radioanal. Nucl. Chem. 242 ,1999, 569–575.
- [22] KLOCKENKÄMPER, R.; BOHLEN, A.; *Elemental analysis of environmental samples by total reflection X-ray fluorescence: a review*, X-Ray Spectrom. 25 ,1996, 156–162.
- [23] MARQUES, M.I.; CARVALHO, M.L.; OBLAD, M.; AMORIM, P.; RAMOS, M.T.; *ENERGY-dispersive XRF analysis of trace elements in Nerium oleander for pollution monitoring*, X-Ray Spectrom. 22 ,1993, 244–247.
- [24] LILL, J.O.; HARJU,L.; SAARELA,K.E.; LINDROOS,A.; HESELIUS,S.J. *Increased sensitivity in thick-target particle induced X-ray emission analyses using dry ashing for preconcentration*, Anal. Chim. Acta, 378, 1999, 273-278.
- [25] IAEA, Quantitative X-ray analysis system, QXAS, Doc. Version 2.0, 2005.
- [26] NICOLAIDOU, A., *Heavy metal pollution induced by a ferro-nickel smelting plant in Greece*, The Science of the Total Environment, 84, 1989, 113-117.
- [27] YÜZEREROĞLU TA, GÖK G, COĞUN HY, FIRAT O, ASLANYAVRUSU S, MARULDALI O, KARGIN F., *Heavy metals in Patella caerulea (Mollusca, Gastropoda) in polluted and non-polluted areas from the Iskenderun Gulf (Mediterranean Turkey)*, Environ. Monit. Assess. 2009, (In Press).
- [28] CONTI, M.E. ; CECCHETTI, G. A.; *biomonitoring study: trace metals in algae and mollusks from Tyrrhenian coastal areas*, Environmental Research, 93, , 2003, 99-112.
- [29] EPA, *Technical Summary of Information Available on the Bioaccumulation of Arsenic in Aquatic Organisms*, Office of Science and Technology Office of Water U.S. Environmental Protection Agency Washington, DC 20460, 2003, <http://www.epa.gov/waterscience/humanhealth/>.
- [30] CLELAND, B.; TSUCHIYA, A.; D. KALMAN, ; DILLS, A. R.; BURBACHER, T. M.; White, J. W.; FAUSTMAN, E. M.; MARIËN, K., *Arsenic Exposure Within the Korean Community (U.S.) Based on Dietary Behavior and As Levels in Hair, Urine, Air and Water*, <http://dx.doi.org/>.
- [31] SAINT-LOUIS,R.; TITA,G.; PELLETIER, P.; *Arsenic speciation in seafood: algae, sea urchin and mollusks*, [www.ismer.ca](http://www.ismer.ca)
- [32] NAKHLÉ, F.K.; COSSA,D.; KHALAF ,G.; BELIAEFF, B.; *Brachidontes variabilis and Patella sp. as quantitative biological indicators for cadmium, lead and mercury in the Lebanese coastal waters*, Environmental Pollution, 142 ,2006, 73-82.