دراسة تراكم بعض العناصر الثقيلة عند نوعي الطحالب
(*Laurencia elata*, *Corallina officinalis*) في شاطئ اللاذقية

الدكتورة سوزان عبد الله *

الدكتورة أمينـة النسر **

(تاريخ الإيداع 10 / 12 / 2020. قبل للنشر في 14 / 3 / 2021)

ملخّص

تتراكم العناصر الثقيلة الموجودة في المياه في الكائنات الحية عبر السلسلة الغذائية، بدءاً من الطحالب وانتهاءاً بالأسماك التي تعد مصدراً مهماً لغذاء الإنسان.

هدف هذا البحث إلى تقدير تراكيز العناصر الثقيلة (الزنك والنحاس والرصاص والكادميوم) في مياه موقعين على شاطئ مدينة اللاذقية (رأس الشمرة ورأس ابن هاني)، وعند نوعين من الطحالب(*Laurencia elata* and *Corallina officinalis*)، وأظهرت النتائج تبايناً واضحاً في تركيز العناصر الثقيلة بين مياه الموقعين المدروسين، حيث كان تركيز كافة العناصر المدروسة أكثر ارتفاعاً في موقع رأس ابن هاني مقارنة بموقع رأس الشمرة، ويعود ذلك لتعرض موقع رأس ابن هاني لنشاطات بشرية متنوعة ولوجود وعمل مراكب الصيد بكثافة أكبر مما هوعليه الحال برأس الشمرة.

تباين نوعي الطحالب باحتوائهما على العناصر الثقيلة، حيث وجد ارتفاعاً بكمية العناصر الثقيلة عند النوع *Laurencia elata* مقارنة بالنوع *Corallina officinalis* .

عند مقارنة تراكيز العناصر الثقيلة في المياه مع مثيله عند الطحالبْ، تبين وجود تشابهاً بترتيب محتواهما من العناصر، حيث احتل الزنك أعلى نسبة في حين كان وجود الكادميوم بأقل نسبة، وكان ترتيب تركيز العناصر الثقيلة هو: الزنك > الرصاص > النحاس > الكادميوم.

الكلمات المفتاحية: عناصر ثقيلة ، *Corallina officinalis* , *Laurencia elata*، مياه البحر، اللاذقية، سورية.

* **مدرس – الكيمياء . قسم العلوم الأساسية . كلية الزراعة . جامعة تشرين . سورية.**

** **مدرس – البيئة المائية والتلوث . قسم العلوم الأساسية . كلية الزراعة . جامعة تشرين . سورية.**

Study of accumulation of some heavy metal content in two species of algae (*Corallina officinalis, Laurencia elata*) in the littoral zone of Lattakia

Dr. Suzan Abdullah*
Dr. Amina Alnesser **

(Received 10 / 12 / 2020. Accepted 14 / 3 /2021)

□ ABSTRACT □

Heavy metals in water are accumulated in living organisms through the food chain, starting from algae and ending by fish, which is considered an important source of food for humans. Therefore, this study aimed to estimate the concentration of heavy metals (Zn, Cu, Pb and Cd) in the water of two locations (Ras Alshamra and Ras Ibn Hani) on the shore of Lattakia City and in two algae species (*Corallina officinalis, Laurencia elata*). The results showed a significant difference in the concentration of heavy metals in the water of the two locations, where Ras Ibn Hani had higher concentrations than Ras Alshamra. This differences in concentrations are due to the presence of various human activities and to a higher number of fishing boats in Ras Ibn Hani comparing to Ras Alshamra. The analysis of algae species showed a higher level of heavy metals in *Laurencia elata* than the level in *Corallina officinalis.* The comparison of heavy metal concentrations between water and algae showed similar patterns. Zn was present in the highest concentration while Cd was in the lowest one. The concentration of heavy metals showed the following order: Zn> Pb> Cu> Cd.

Key words: heavy metals , *Corallina officinalis, Laurencia elata* , seawater, Lattakia , Syria.

* **Assistant Prof.,Basic Sciences Department, Faculty of Agriculture, Tishreen University , Syria.**
** **Assistant Prof. , Basic Sciences Deptment , Faculty of Agriculture, TishreenUniversity , Syria.**

مقدمة:

يعتبر تلوث البيئة المائية بالمواد اللاعضوية مشكلة أساسية بالنسبة للكائنات الحية المائية وبخاصة الأسماك، حيث تحوي مياه الصرف الزراعية على أسمدة ومبيدات حشرية تضاف إلى الوسط المائي بالإضافة إلى الصرف الصحي والصناعي الناتج عن الفعاليات الصناعية والتوضعات الرسوبية والتي تحوي كميات مؤذية من الأنيونات اللاعضوية والعناصر الثقيلة(Christophoridis *et al* , 2007 ; Saeed and Shaker ,2008).

تلعب بعض العناصر الثقيلة كالنحاس والتوتياء دوراً مهماً في النشاطات الأنزيمية لحد معين ولكن بعد هذا الحد يحدث تراكم لهذه العناصر في جسم الكائن الحي وعندها يصبح ساماً وأحياناً مميتاً. أما العناصر الأخرى كالكادميوم والرصاص فليس لها دوراً معروفاً في الكائنات الحية وهي سامة حتى في تراكيز منخفضة. (Mwashote,2003) وبشكل عام تكون تراكيز العناصر الثقيلة في مياه البحر منخفضة جداً (Levkov and Krstics,2002).

تقوم الطحالب البحرية بمراكمة العناصر الثقيلة في أنسجتها طيلة حياتها عبر مرحلتين: المرحلة الأولى عبارة عن امتصاص العناصر الثقيلة على سطحها، أما المرحلة الثانية وهي أبطأ فتدخل العناصر الثقيلة إلى النسج الداخلية للطحالب، فتحتوي النسج الأقدم عادةً مستويات أعلى من هذه العناصر الثقيلة، فتزداد احتمالية وجود هذه العناصر عبر السلسلة الغذائية وصولاً للمستهلك النهائي (الإنسان)، حيث تشكل الطحالب غذاءاً رئيسياً للأسماك كما هو معروف(; Mwashote 2003 Levkov and Krstic, 2002).

يعتمد تراكم العناصر الثقيلة بالنسبة للطحالب على عوامل عديدة من بينها (pH، درجة الحرارة، الملوحة، وأمواج البحر التي تساعد على انتشارها، الضوء، الأكسجين، وعمر الطحالب، والتغيرات الفصلية، المغذيات،....إلخ) (Murugaiyan, and Narasimman, 2012; Jothinayagi and Anbazhagan,2009).

أهمية البحث وأهدافه:

أُستخدمت الكائنات البحرية وبخاصة الطحالب البحرية كمؤشر على مستويات العناصر الثقيلة في المياه البحرية على مستوى العالم. وهي بدورها تنقل هذه العناصر عبر السلسلة الغذائية إلى الأسماك التي تعتبر أحد المصادر الغذائية الرئيسية للإنسان.

الهدف من الدراسة هو تحديد ودراسة تراكيز العناصر الثقيلة(Cu، Zn، Cd، Pb) في المياه البحرية، وفي نوعين من الطحالب البحرية الحمراء Rhodophytaهما: *Corallina officinalis*، *Laurencia elata* في موقعين على شاطئ مدينة اللاذقية أحدهما يعتبر نظيف نسبياً مقارنةً مع الموقع الآخر. وتم اختيار هذين النوعين من الطحالب البحرية بسبب انتشارهما الواسع في الموقعين المدروسين على مدار العام (ABBAS,1992) كما هو موضح في الشكل(1).

Laurencia elata

Corallina officinalis

الشكل (1): الطحالب المدروسة

وتم قياس بعض الصفات الفيزيائية للمياه في الموقعين المدروسين مثل درجة الحرارة، الـ pH، درجة الملوحة، الأكسجين المنحل، وتقدير الطلب الحيوي للأكسجين BOD_5، وكذلك تحديد بعض الصفات الكيميائية كتركيز الشوارد NO_3^-، NO_2^-، NH_4^+، PO_4^{3-} في مياه البحر.

طرائق البحث و مواده:

1- مواقع الدراسة:

أجريت الدراسة على موقعين في مياه المنطقة الشاطئية لمدينة اللاذقية وهما: (رأس الشمرة، رأس ابن هاني) كما هو موضح في الشكل (2). يتميز موقع رأس الشمرة بقاع صخري تنمو عليه الطحالب بغزارة وهو نظيف نسبياً، وموقع رأس ابن هاني رملي مع بعض الصخور، وتصب بالقرب منه ساقية وتكثر فيه النشاطات البشرية وخاصة خلال الصيف.

الشكل (2): المواقع المدروسة

2-المواد الكيميائية المستخدمة:

حمض آزوت عالي النقاوة (65%)، موليبدات الأمونيوم، كلوريد القصديري، غليسرول، حمض كلور الماء، نتروبروسيد الصوديوم، سترات ثلاثية الصوديوم، هيبوكلوريد الصوديوم، فينول، كاشف سلفانيل أميد، كاشف NED ثنائي هيدروكلوريد، ماء ثنائي التقطير، محاليل قياسية للعناصر المعدنية المدروسة (Merck 1000mg/l).

3- جمع العينات وتحضيرها:

جُمعت عينات المياه والطحالب من الموقعين المذكورين في الفترة الممتدة من شهر حزيران 2014 إلى شهر حزيران 2015 (وبمعدل عينة واحدة كل شهر)، تم قياس كل من درجة الحرارة والـ pH ودرجة الملوحة وكمية الأكسجين المنحل مباشرة في الحقل وقياس الـ BOD_5 مخبرياً، ثم رشحت عينات المياه بورق ترشيح ميليبور 0.45µm (No.42) وقسمت إلى قسمين: قسم أضيف له حمض آزوت مركز من أجل تحديد العناصر الثقيلة المدروسة. أما القسم الآخر أُستخدم لقياس تراكيز NO_3^- ، NO_2^-,NH_4^+,PO_4^{3-} بواسطة جهاز SP-3000 UV-VIS Spectrophotometer من شركة OPTIMA بطريقة المواصفات القياسية الأمريكية (APHA,1998) و(Government of India & Government of Netherlands,1999) في مخبر علم الحيوان كلية الزراعة جامعة تشرين، حيث تم تحديد تركيز NH_4^+ بطريقة فينات عند طول موجة 640nm،

وتركيز NO_2^- باستخدام كاشف سلفانيل أميد عند طول موجة 543nm، وحدد تركيز PO_4^{3-} باستخدام موليبدات الأمونيوم عند طول موجة 690nm، أما تراكيز الـ NO_3^- فحددت باستخدام HCl(1N) عند طول موجة 220nm، ولقد حضرت محاليل قياسية من كل شاردة ورسمت محاليل عيارية لها. غُسلت عينات الطحالب بالمياه ثم جففت عند الدرجة 75°م لمدة يومين، أُخذ 0.3 g من كل عينة وهُضمت بـ 6ml من حمض الآزوت المركز لمدة أربع ساعات عند درجة قريبة من درجة الغليان على حمام مائي ثم رُشحت ومُددت بالماء المقطر حتى 50ml، بعد ذلك جرى قياس تركيز العناصر المعدنية الثقيلة (MANAVI,2013; Żbikowski *et al* , 2007).

تم قياس تراكيز العناصر المعدنية باستخدام جهاز امتصاص ذري من نوع Varian 220 في المعهد العالي للبحوث البحرية في جامعة تشرين باستخدام تقنية التذرية باللهب (Flame-AAS)(هواء-أستيلين) لتحديد (Cu,Zn,Pb) وتقنية التذرية الحرارية (ETA-AAS) لتحديد (Cd) حيث تم تحضير سلسلة من المحاليل القياسية للعناصر المدروسة عند كل تحليل ورسمت منحنيات عيارية ويوضح الجدولان(1، 2) الشروط الآلية المستخدمة (ABDO,2008 ،MOHAMAD,2007).

جدول (1) الشروط الآلية المستخدمة في التذرية باللهب

العنصر المدروس	نوع المصباح	طول الموجة (nm)	شدة تيار المصباح (mA)	فتحة الشق (nm)	نوع اللهب
Zn	HCL	213.9	5	0.2	هواء- أستيلين
Pb	HCL	217	10	0.2	هواء- أستيلين
Cu	HCL	324.8	4	0.5	هواء- أستيلين

جدول (2) الشروط الآلية المستخدمة في التذرية الكهروحرارية

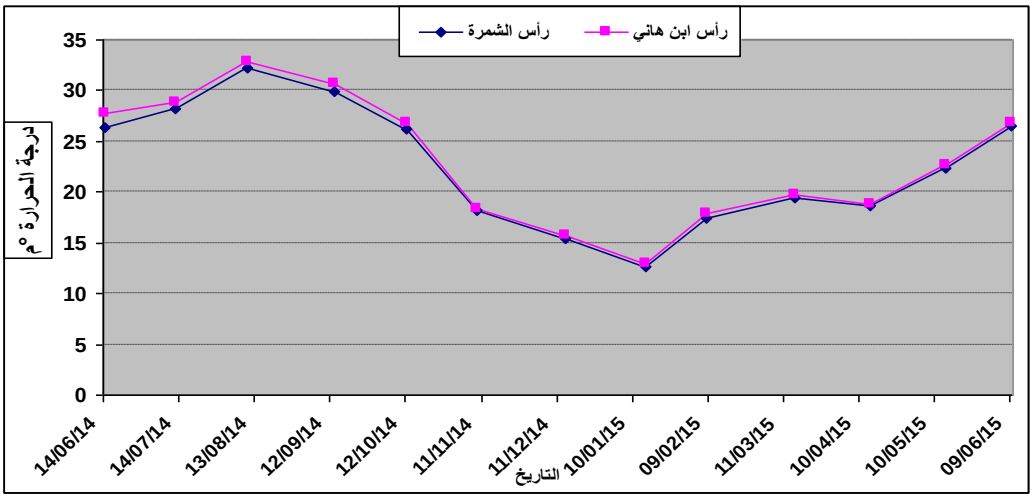
العنصر المدروس	المرحلة	درجة الحرارة (درجة مئوية)	زمن التسخين (S)	سرعة تدفق الغاز (L/min)
Cd	تجفيف	120	10	3
	ترميد	250	5	3
	تحليل	1800	2	0
	تنظيف	1800	2	3

النتائج والمناقشة:

1- الصفات الفيزيائية والكيميائية للمياه:

- درجة الحرارة:

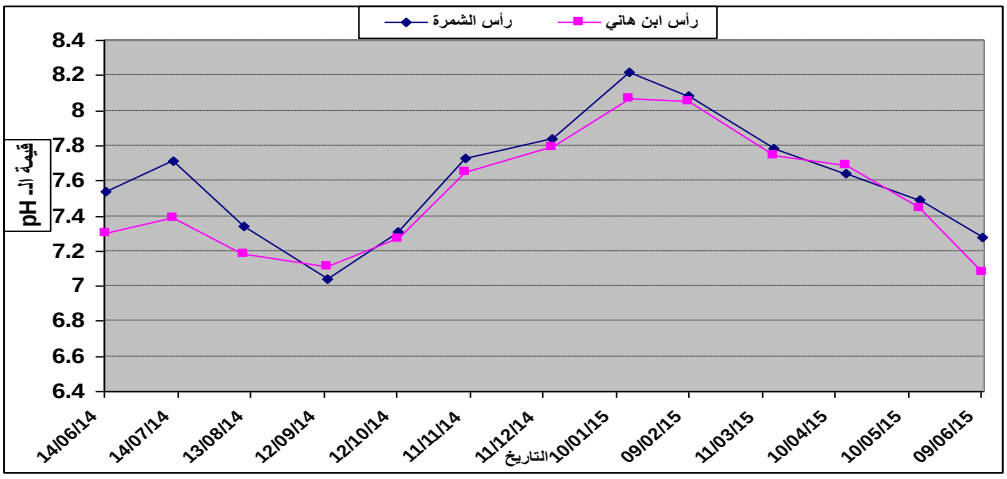
تراوحت درجة الحرارة ما بين ($12.7-32.8^0C$) إذ كانت قيمتها الدنيا شتاءاً في شهر كانون الثاني 2015م في موقع رأس الشمرة وقيمتها العظمى صيفاً في شهر آب 2014م في موقع رأس ابن هاني. وهذا يعود إلى طبيعة المناخ في منطقتنا كونه يتمتع بمناخ متوسطي يتميز بشتاء معتدل وصيف حار.وكانت قيم درجات الحرارة في الموقعين المدروسين متقاربة جداً مع بعض الفروقات البسيطة جداً، كما هو موضح في الشكل (3).



الشكل (3): تغيرات درجات الحرارة في المياه

- قيم الـ pH:

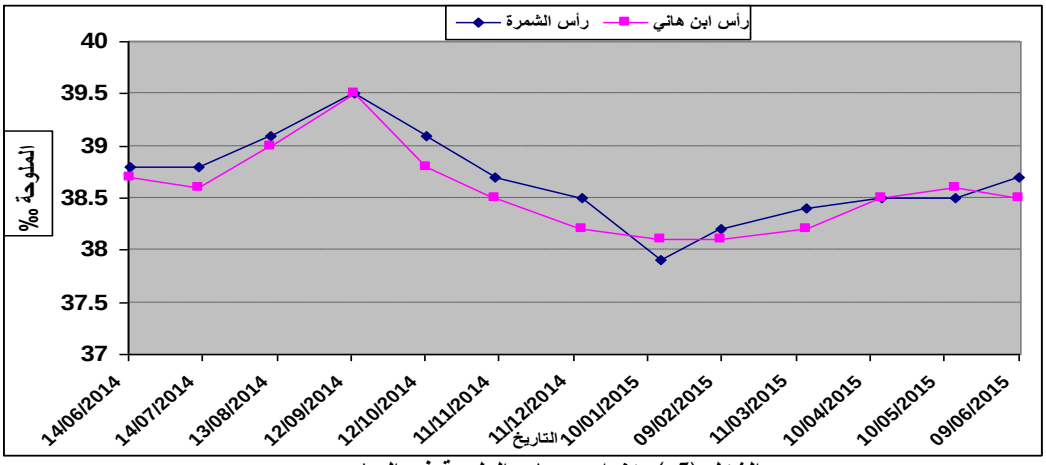
تراوحت قيم الـ pH ما بين (7.04-8.22) إذ كانت قيمتها الدنيا في شهر أيلول 2014 في موقع رأس الشمرة، وقيمتها العظمى في شهر كانون الثاني 2015 في موقع رأس الشمرة. وكانت قيم الـ pH في الموقعين المدروسين متقاربة جداً مع بعض الفروقات البسيطة، كما هو موضح في الشكل (4).



الشكل (4): تغيرات قيم الـ pH في المياه

-درجة الملوحة:

تراوحت درجة الملوحة ما بين (‰ 37.9-39.5)، إذ كانت قيمتها الدنيا في شهر كانون الثاني 2015 في موقع رأس الشمرة وقيمتها العظمى في شهر أيلول 2014م في الموقعين الأول والثاني. وكانت قيم درجات الملوحة في الموقعين المدروسين متقاربة جداً مع بعض الفروقات البسيطة أيضاً، كما هو موضح في الشكل (5).

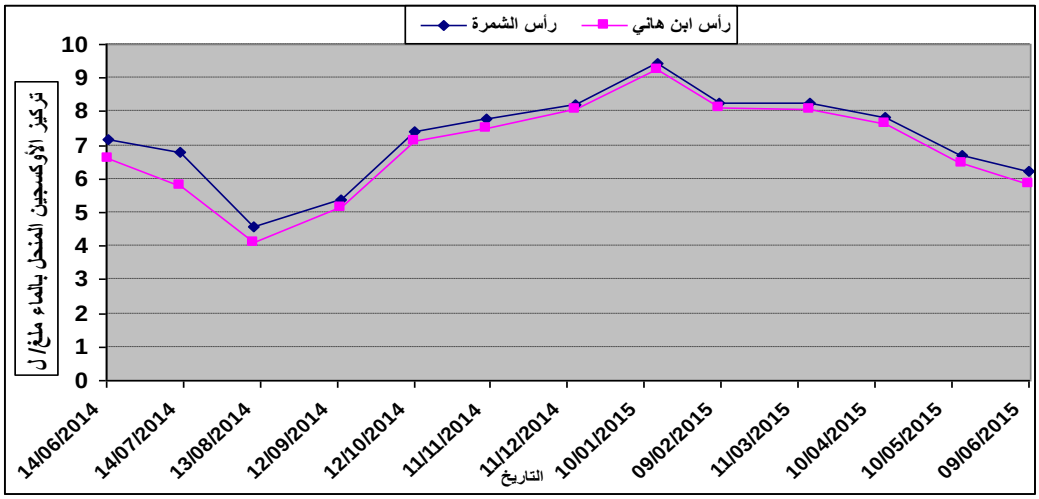


الشكل (5): تغيرات درجات الملوحة في المياه.

- كمية الأكسجين المنحل في الماء:

تراوحت كمية الأكسجين المنحل في الماء ما بين (4.09-9.42mg/L) إذ كانت القيمة الدنيا صيفاً في شهر آب 2014م في موقع رأس ابن هاني، والقيمة العظمى شتاءاً في شهر كانون الثاني 2015م في كلا الموقعين.

وبشكل عام نلاحظ انخفاض تركيز الأكسجين المنحل في الماء صيفاً في كلا الموقعين مع ارتفاع درجات الحرارة بسبب وفرة الملوثات وتناقص انحلالية الأكسجين في المياه وزيادة في استهلاك الأكسجين من قبل البكتريا، وارتفاعها شتاءاً نتيجة انخفاض درجة الحرارة وقلة الملوثات وانخفاض نشاط البكتريا(AL-ODAT, 1988 ؛ NASHED,1999 ؛ KOSSA,2000؛ ALNESSER, 2009). كما تميز موقع رأس ابن هاني بانخفاض تركيز الأكسجين المنحل في الماء أكثر من موقع رأس الشمرة نتيجة تلوث موقع رأس ابن هاني أكثر من موقع رأس الشمرة وتراكم الملوثات فيه وخصوصاً صيفاً، كما هو موضح في الشكل (6).

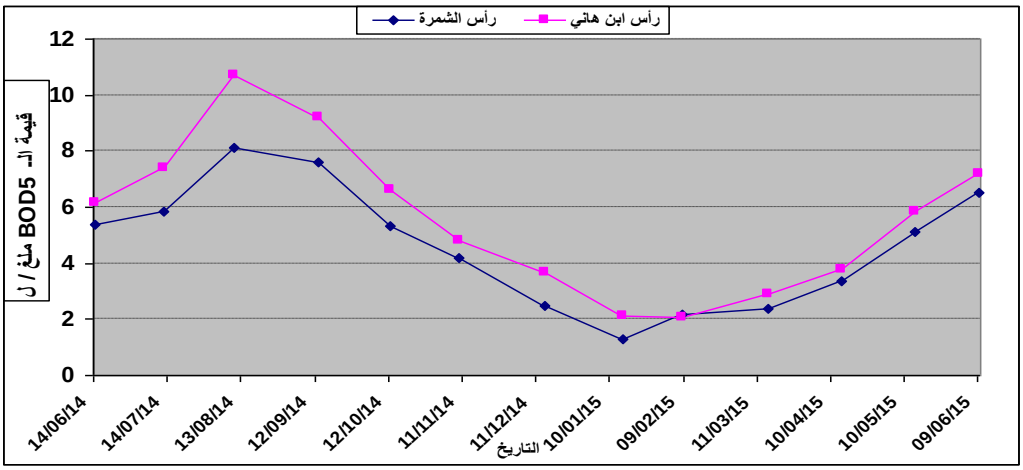


الشكل (6): تغيرات تركيز الأوكسجين المنحل في المياه

- الاستهلاك(الطلب) الحيوي للأوكسجين (BOD_5):

تراوحت قيم الـ BOD_5 ما بين (1.29-10.7mg/L) إذ كانت قيمها الدنيا شتاءاً في شهر كانون الثاني 2015م وقيمتها العظمى صيفاً في شهر آب 2014م. وقد لوحظ انخفاض قيم الـ BOD_5 بشكل عام في كلا الموقعين، شتاءاً نتيجة انخفاض نسبة التلوث حيث تصل الملوثات إلى مياه البحر ممددة بسبب الدفوق الهطلية وانخفاض الملوثات العضوية وانخفاض نشاط البكتريا، وارتفاع هذه القيم صيفاً بسبب زيادة التلوث وتراكم الملوثات العضوية وزيادة نشاط

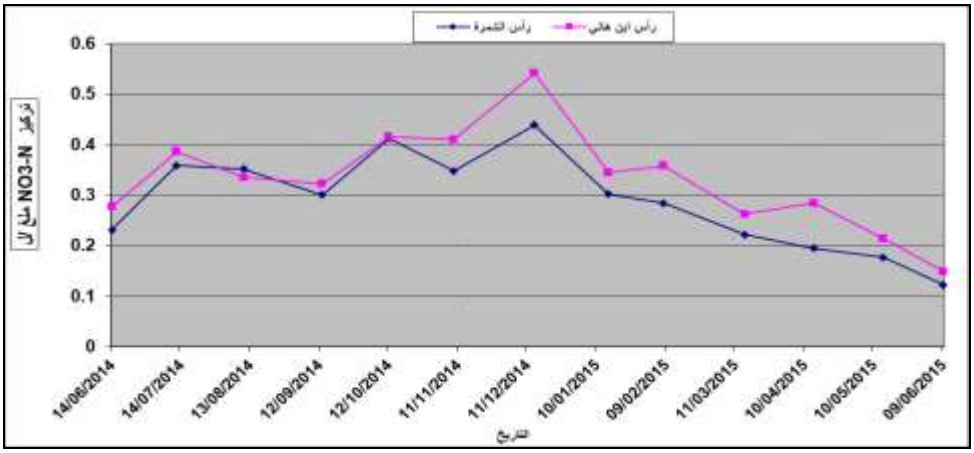
البكتريا. وقد تميز موقع رأس ابن هاني بقيم BOD_5 مرتفعة أكثر من موقع رأس الشمرة نظراً لعدم نظافته نسبياً ولتعرضه لنسبة تلوث أكثر من موقع رأس الشمرة، كما هو موضح في الشكل(7)، (Al-HAYEK, Al-ODAT,1988; AINESSER, 2009; CAROM et al,1997; MOULID et al, 1990; 1989).



الشكل (7): تغيرات قيم الـ BOD_5 في المياه.

- تركيز شوارد النترات NO3-N:

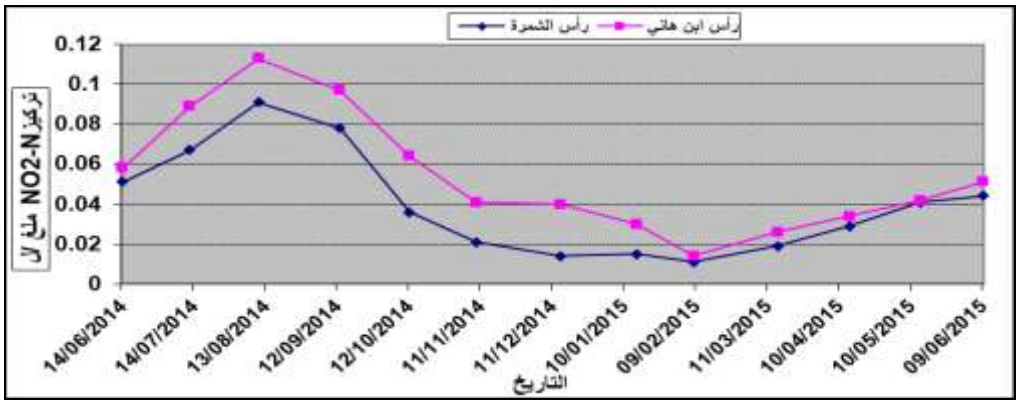
تراوحت قيم تراكيز شوارد النترات ما بين (0.122-0.544mg/L) إذا كانت قيمتها الدنيا في شهر حزيران 2015م في موقع رأس الشمرة وقيمتها العظمى في شهر كانون الأول 2014م في موقع رأس ابن هاني. أي أن تركيز شوارد النترات يرتفع شتاءاً وينخفض صيفاً وبشكل نسبي، كما هو موضح في الشكل(8). ويعود ذلك لوجود النتروجين في جميع الأنسجة النباتية والحيوانية وفي المياه بأشكال عضوية ولا عضوية وتركيز كل شكل يرتبط بالنشاطات الحياتية فهو يوجد بشكل نترات ونتريت وأمونيوم حيث تقوم البكتريا الهوائية بتحليل الحموض الأمينية إلى الأمونيوم والتي تتأكسد إلى نتريت وثم نترات خلال عملية Nitrification بينما تقوم البكتريا اللاهوائية بتحويل النتريت والنترات إلى غاز النتروجين بعملية Denitrification، إن النتريت يتأكسد بسهولة إلى نترات لذلك فالنترات أكثر وفرة شتاءاً من النتريت كما يكون النتريت صيفاً أكثر وفرة من النترات في المياه ذات الإفراط الغذائي نتيجة عمليات التحلل التي تحدث في البحر والتي تستهلك الأكسجين وتطلق الأشكال المختزلة للنتروجين من المواد العضوية (Al-SAADY,1998).



الشكل (8): تغيرات تراكيز NO3-N في المياه.

- تركيز شوارد النتريت NO2-N:

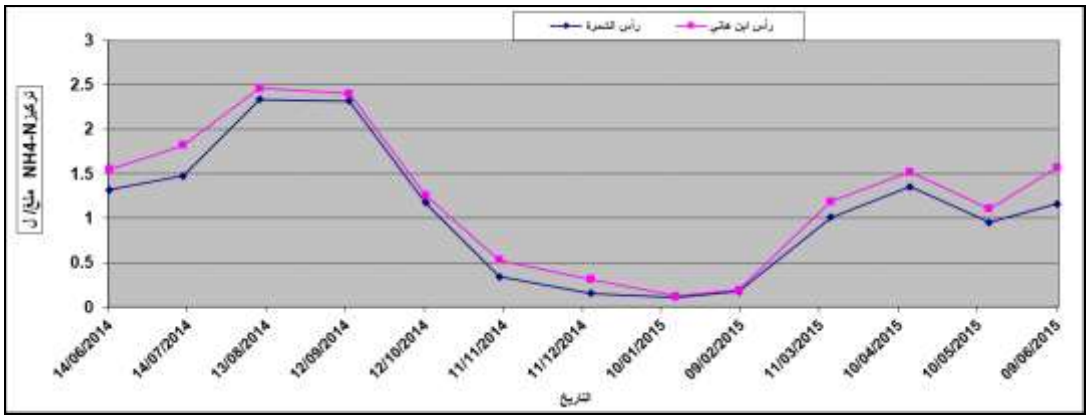
تراوحت تراكيز شوارد النتريت ما بين (0.04-0.113mg/L) فكانت قيمتها الدنيا في شهر شباط 2015م في موقع رأس الشمرة وقيمها العظمى في شهر آب 2014م في موقع رأس ابن هاني. وبشكل عام كانت تراكيز شوارد النتريت منخفضة شتاءاً، ومرتفعة صيفاً في كلا الموقعين نتيجة ارتفاع درجة الحرارة صيفاً وازدياد نشاط البكتريا التي ترجع شوارد النترات إلى نتريت وبسبب الإفراط الغذائي الناتج عن عمليات التحلل التي تحدث في البحر والتي تستهلك الأكسجين وتطلق الأشكال المختزلة للنتروجين من المواد العضوية (Al-SAADY,1998) وقد تميز موقع رأس ابن هاني بقيم نتريت مرتفعة أكثر من موقع رأس الشمرة، كما هو موضح في الشكل(9) نظراً لتعرض هذا الموقع لملوثات أكثر من موقع رأس الشمرة (MOULID,1990، CAROM,1997، AINESSER,2009).



الشكل (9): تغيرات تراكيز NO2-N في المياه

- تركيز شوارد الأمونيا NH4-N:

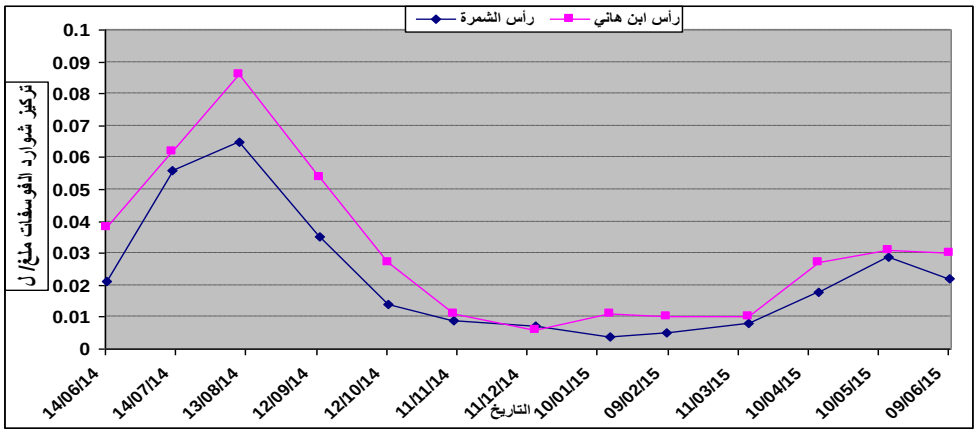
تراوحت تراكيز شوارد الأمونيا ما بين(0.112-2.463mg/L) فكانت قيمتها الدنيا في شهر كانون الثاني 2015م في موقع رأس الشمرة، وقيمتها العظمى في شهر آب 2014م في موقع رأس ابن هاني. وبشكل عام كانت تراكيز شوارد الأمونيا منخفضة شتاءاً ومرتفعة صيفاً في كلا الموقعين نتيجة ارتفاع درجة الحرارة صيفاً وزيادة الملوثات بالإضافة إلى زيادة استخدام الأراضي الزراعية المجاورة للموقعين. وتميز موقع رأس ابن هاني أيضاً بقيم مرتفعة لشوارد الأمونيا أكثر من موقع رأس الشمرة، كما هو موضح في الشكل (10) نظراً لزيادة النشاطات البشرية ووفرة المواد العضوية أكثر من موقع رأس الشمرة (AINESSER,2009؛ IKHTIYAR,1999).



الشكل (10): تغيرات تراكيز NH4-N في المياه

- تركيز شوارد الفوسفات:

تراوحت تراكيز شوارد الفوسفات ما بين(0.004-0.086mg/L) فكانت قيمها الدنيا في شهر كانون الثاني2015م في موقع رأس الشمرة، وقيمها العظمى في شهر آب 2014م في موقع رأس ابن هاني. وبشكل عام كانت تراكيز شوارد الفوسفات منخفضة شتاءاً ومرتفعة صيفاً لزيادة الأنشطة البشرية من سياحة وصيد وزراعة وكذلك تميز موقع رأس ابن هاني بارتفاع قيم شوارد الفوسفات أكثر من موقع رأس الشمرة، كما هو موضح في الشكل(11) نتيجة لوفرة المواد العضوية صيفاً بشكل أكثر من موقع رأس الشمرة نتيجة تلوثه نسبياً ولزيادة النشاطات السياحية مثل استخدامات الأراضي و الصرف الصحي الحاوي على المنظفات ذات المحتوى الفوسفاتي في موقع رأس ابن هاني أكثر من الأول(ALNESSER, 2009 ؛ KOSSA, 2000؛ IKHTIYAR, 1999؛ MOULID, 1990؛Al-HAYEK, 1989).

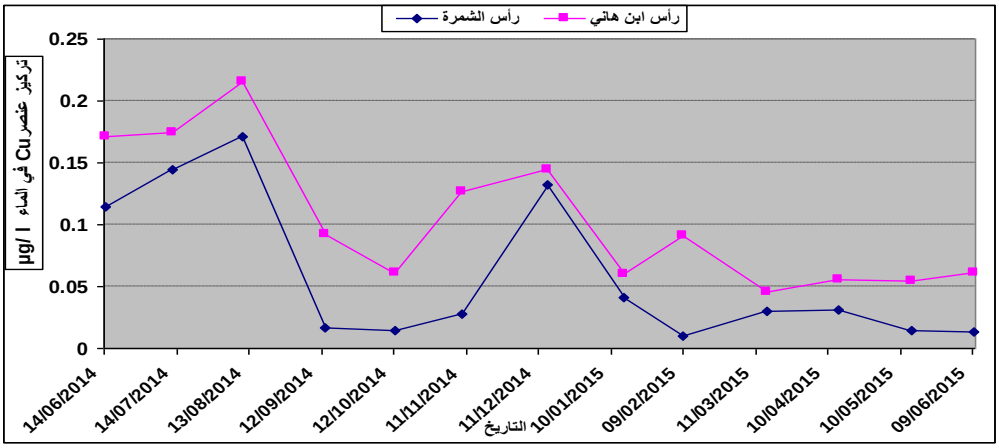


الشكل (11): تغيرات تراكيز شوارد الفوسفات في المياه.

2- تراكيز العناصر الثقيلة (Cu، Zn، Cd، Pb) في المياه والطحالب المدروسة:

2-1- عنصر النحاس Cu:

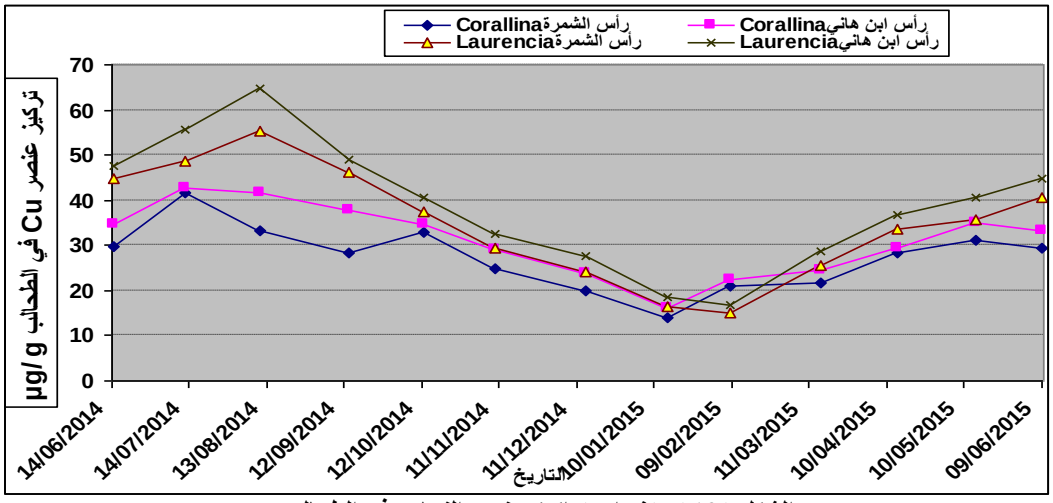
أ-المياه: تراوحت قيم تراكيز عنصر النحاس في موقع رأس الشمرة بين 0.01µg/L في شهر شباط من عام2015 وكانت أعلى قيمة 0.171µg/L في شهر آب من عام 2014. وتراوحت هذه القيم في موقع رأس ابن هاني ما بين0.046µg/L في شهر آذار من عام 2015 و0.216µg/L في شهر آب من عام 2014م، كما هو موضح في الشكل (12).



الشكل (12): تغيرات تراكيز عنصر النحاس في المياه

ب-الطحالب: تراوحت قيم تراكيز عنصر النحاس في النوع *Corallina officinalis* في موقع رأس الشمرة بين µg/g14.167 في شهر كانون الثاني من عام 2015 وأعلى قيمة كانت µg/g41.678 في شهر تموز من عام 2014. أما في موقع رأس ابن هاني فقد كانت أدنى قيمة µg/g16.167 في شهر كانون الثاني من عام 2015 وأعلى قيمة µg/g42.771 في شهر تموز من عام 2014، كما هو موضح في الشكل (13).

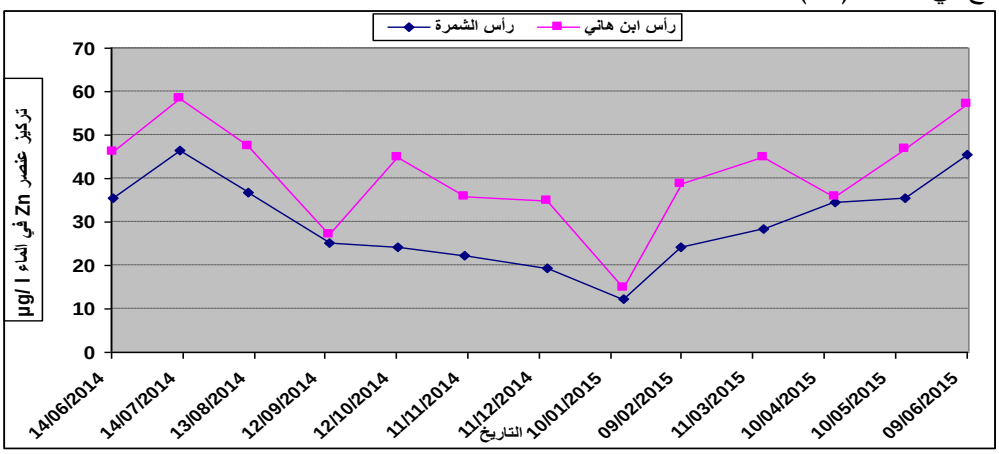
وفي النوع *Laurencia elata* تراوحت قيم تراكيز النحاس في موقع رأس الشمرة بين µg/g15.112 في شهر شباط من عام 2015 م و µg/g55.167 في شهر آب عام 2014 م. أما في موقع رأس ابن هاني فتراوحت قيمه بين µg/g16.667 في شهر شباط من عام 2015م و µg/g 64.898 في شهر آب من عام 2014م، كما هو موضح في الشكل (13).



الشكل (13): تغيرات تراكيز عنصر النحاس في الطحالب.

2-2- عنصر التوتياء Zn:

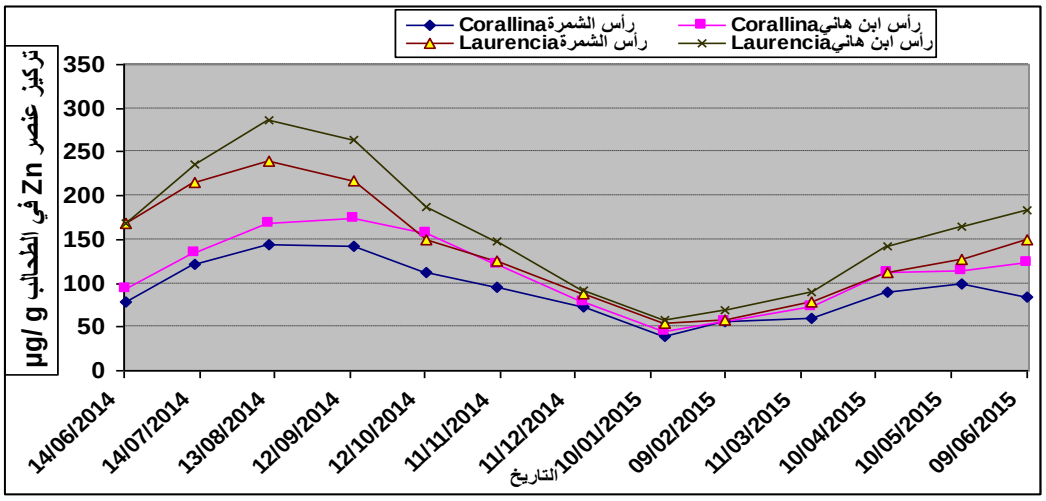
أ-**المياه:** تراوحت قيم تراكيز عنصر التوتياء في موقع رأس الشمرة ما بين µg/L 12.4 في شهر كانون الثاني من عام 2015م و µg/L 46.53 في تموز من عام 2014م. أما في موقع رأس ابن هاني فقد تراوحت قيمه بين µg/L 14.992 في شهر كانون الثاني عام 2015م وأعلى قيمة µg/L 58.345 في شهر تموز من عام2014م كما هو موضح في الشكل (14).



الشكل (14): تغيرات تراكيز عنصر التوتياء في المياه

ب- الطحالب: تراوحت قيم تراكيز عنصر التوتياء في النوع *Corallina officinalis* في موقع رأس الشمرة بين 39.917µg/g في شهر كانون الثاني من عام 2015م و143.841µg/g في شهر آب من عام 2014م. وفي موقع رأس ابن هاني كانت أدنى قيمة µg/g44.817 في شهر كانون الثاني من عام 2015م وأعلى قيمة µg/g173.912 في شهر أيلول عام2014م، كما هو موضح في الشكل(15).

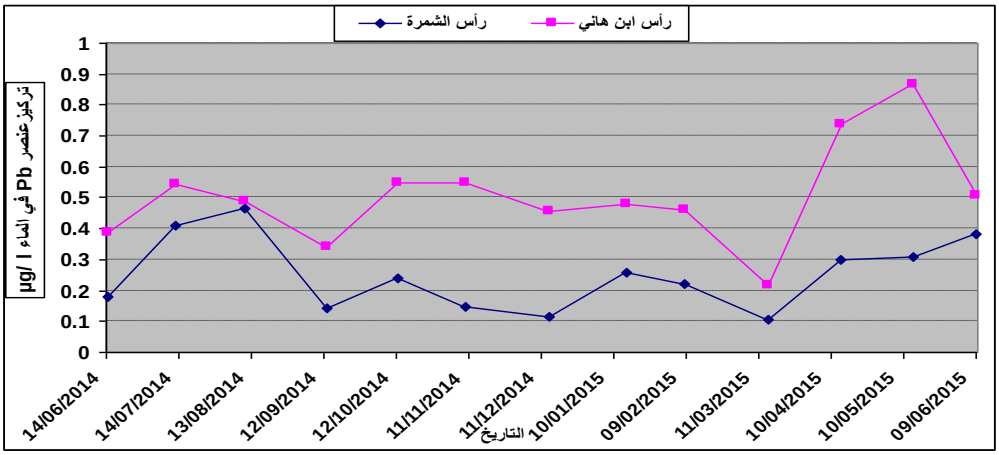
أما بالنسبة للنوع *Laurencia elata* فتراوحت قيمZn في موقع رأس الشمرة بين µg/g53.823 في شهر كانون الثاني من عام 2015م وµg/g239.786 في شهر آب من عام 2014م. وكانت أدنى قيمة في موقع رأس ابن هاني µg/g56.822 من شهر كانون الثاني من عام 2015م وأعلى قيمة µg/g286.912 في شهر آب من عام 2014م، كما هو موضح في الشكل (15) .



الشكل (15): تغيرات تراكيز عنصر التوتياء في الطحالب.

2-3- عنصر الرصاص Pb:

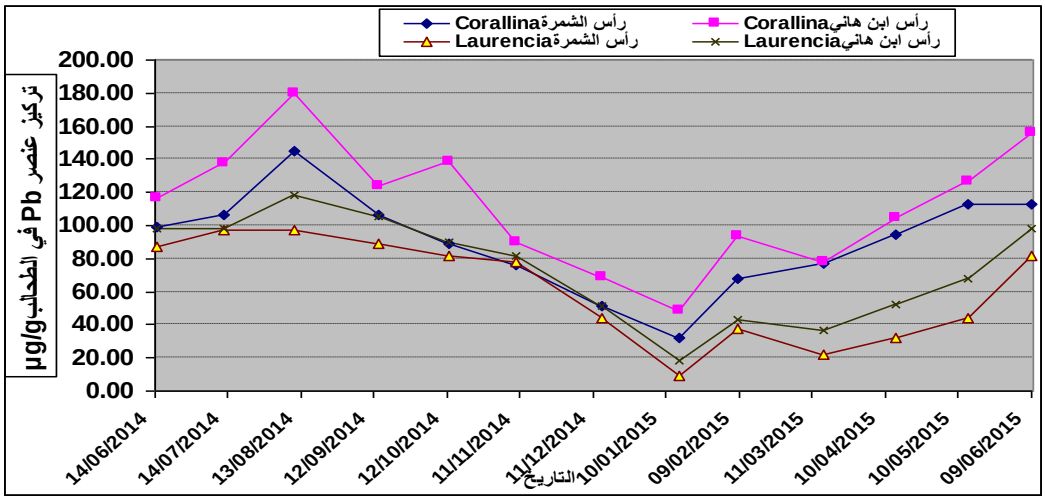
أ-المياه: تراوحت قيم تراكيز عنصر الرصاص Pb في موقع رأس الشمرة بين µg/L 0.108 في شهر آذار عام 2015م وµg/L0.464في شهر آب من عام2014م. أما في موقع رأس ابن هاني فقد تراوحت قيمه بين µg/L 0.215 في شهر آذار من عام 2015م وµg/L 0.867 في شهر أيار من عام2015م، كما هو موضح في الشكل(16).



الشكل (16): تغيرات تراكيز عنصر الرصاص في المياه.

ب- الطحالب: تراوحت قيم تراكيز عنصر الرصاص Pb في الـ *Corallina officinalis* في موقع رأس الشمرة بين 32.432µg/g في شهر كانون الثاني من عام 2015م و144.65µg/g في شهر آب من عام 2014م.وكانت في موقع رأس ابن هاني أدنى قيمة 48.333µg/g في شهر كانون الثاني عام2015م وأعلى قيمة 179.667µg/gفي شهر آب 2014 م، كما هو موضح في الشكل(17).

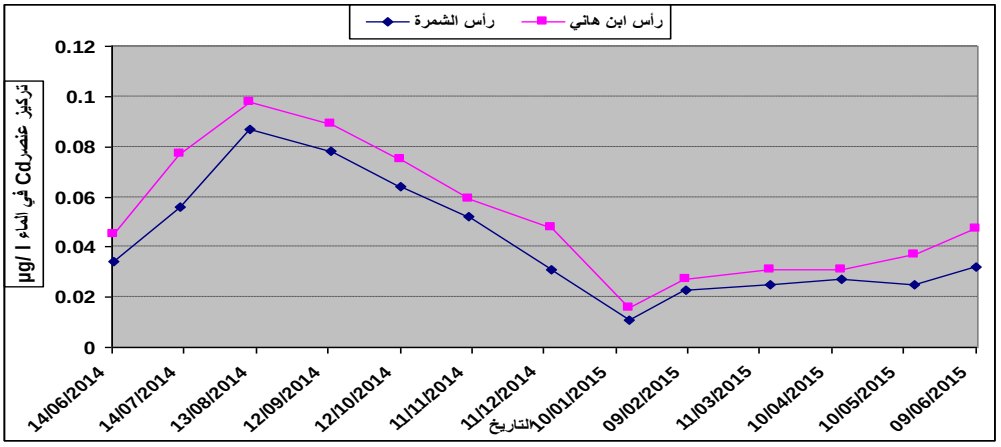
أما بالنسبة للنوع *Laurencia elata* فقد تراوحت قيمه في موقع رأس الشمرة بين9.286 µg/g في شهر كانون الثاني 2015 م و97.366 µg/g من شهر آب عام 2014م.وفي موقع رأس ابن هاني فقد تراوحت قيمه بين 18.726µg/g في شهر كانون الثاني عام2015 م و118.333µg/g في شهر آب 2014م، كما هو موضح في الشكل (17).



الشكل (17): تغيرات تراكيز عنصر الرصاص في الطحالب

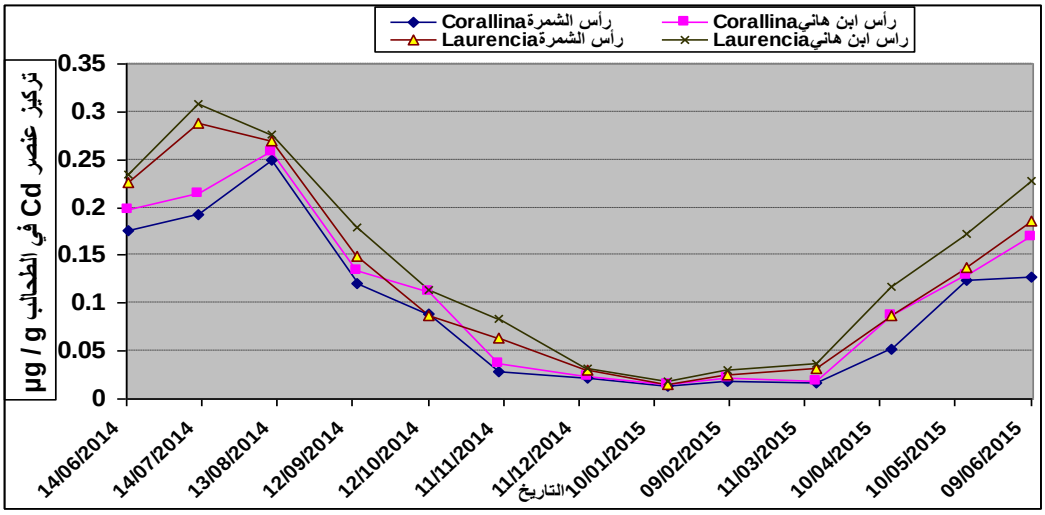
2-4- عنصر الكادميوم:

أ-المياه: تراوحت تراكيز عنصر الكادميوم Cd في موقع رأس الشمرة بين 0.011µg/L في شهر كانون الثاني 2015م و0.087µg/L في شهر آب 2014م، وتراوحت قيمه في موقع رأس ابن هاني بين 0.016µg/L من شهر كانون الثاني 2015م و0.098µg/L من شهر آب 2014م، كما هو موضح في الشكل(18).



الشكل (18): تغيرات تراكيز عنصر الكادميوم في المياه

ب- الطحالب: بالنسبة للنوع *Corallina officinalis* كانت أدنى قيمة في موقع رأس الشمرة 0.0141µg/g في شهر كانون الثاني2015م وأعلى قيمة 0.2499µg/g في آب 2014م. أما في موقع رأس ابن هاني تراوحت القيم بين0.0147µg/g في شهر كانون الثاني2015م و0.2586µg/g في شهر آب2014م، كما هو موضح في الشكل(19). بينما تراوحت قيم الـ Cd عند النوع *Laurencia elata* في موقع رأس الشمرة بين 0.0155µg/g في شهر كانون الثاني 2015م و0.2875 µg/g في شهر تموز 2014م. أما في موقع رأس ابن هاني تراوحت قيمه بين0.0178 µg/g في شهر كانون الثاني2015م و0.3087µg/g في شهر تموز 2014م، كما هو موضح في الشكل(19).



الشكل (19): تغيرات تراكيز عنصر الكادميوم في الطحالب.

النتائج والمناقشة:

توافقت دراستنا مع دراسات عديدة للساحل السوري من بينها (ABDO,2008) حيث بين ترتيب تراكيز العناصر المعدنية حسب وجودها في الطور المنحل في القطاع البحري: Zn>Cr>Pb>Fe>Mn>Ni>Cu>Cd. وبينت نتائج دراسة (MOHAMAD,2007) لعينات مائية مأخوذة من شاطئ طرطوس واللاذقية أن تركيز عنصر الرصاص في المياه أكثر من تركيز عنصري النحاس والكادميوم وكذلك الأمر بالنسبة لأنواع معينة من الأسماك. وتبين من دراسة (FARAGALLAH,2009) على عينات مياه بحرية مأخوذة من مواقع تبعد 60كم عن ميناء دمياط على ساحل البحر الأبيض المتوسط في مصر اختلاف في مستويات تراكيز عنصري الرصاص والنحاس من موقع لآخر. وربما يعود السبب إلى التشكيلات الجيولوجية في المنطقة وإلى النشاطات البشرية ووجود الصرف الصحي للمنشآت السياحية ووجود صرف زراعي في المنطقة ويعزى وجود عنصر الرصاص إلى احتراق الوقود الناجم عن مراكب الصيد والذي يحتوي بشكل أساسي رباعي ألكيل الرصاص وبعض العناصر المعدنية مثل الكادميوم والنحاس والنيكل (CHMIELEWSKA,2001).

توجد العناصر المعدنية في العمود المائي بأشكال مختلفة تشتمل على شوارد حرة مميهة، معقدات عضوية معدنية منحلة مرتبطة بمختلف أنواع المواد العضوية كالمواد الدبالية الموجودة في البيئة المائية والتي تحتوي على الوظائف العضوية:($-COOH, -NH_2, -OH, -SH$)، معقدات لاعضوية تحتوي الشوارد

(OH^-,SH^-, SO_4^{2-},Cl^-,NO_3^-,NO_2^-)، أو توجد بشكل مدمص على سطوح المواد المعلقة والجزيئية والكائنات الحية الموجودة في البحر وعلى شكل هيدروكسيدات معدنية(ABDO,2008).

توجد العناصر المعدنية بثلاثة أطوار: منحل، معلق، رسوبيات. وتنتقل العناصر المعدنية بين هذه الأطوار من خلال عمليات: الانحلال والترسيب والامتزاز والتعقيد والإنتزاز. وتلعب المتغيرات الهيدروكيميائية مثل الملوحة والـ pH والأكسجين المنحل ودرجات الحرارة دوراً رئيسيًا في عملية توزع العناصر المعدنية بين الأطوار الثلاثة (WASOFF and ABBS,2008). إن معظم المعادن لا تذوب في الماء المعتدل والقلوي بسبب ترسبها على شكل هيدروكسيدات في هذه الأوساط، وعوضاً عن ذوبانها تمتز هذه العناصر بسرعة على المواد الدقيقة أو من قبل الكائنات الحية وبالتالي يقلل ارتفاع قيم الـpH من انحلالية المركبات المعدنية ويزيد من ترسيبها (MOHAMAD,2007؛ WASOFF and ABBS,2008). كما أن زيادة درجة الحرارة ستزيد من انحلالية المركبات المعدنية قليلة الانحلال مما يفسر زيادة تركيز العناصر المعدنية في المياه البحرية صيفاً، أما تناقص تركيزها شتاءاً فيعود إلى ازدياد تركيز الأكسجين المنحل حيث تتغير طبيعة ومكونات العمود المائي من العناصر المعدنية المنحلة وغير المنحلة ويتجلى هذا التغيير في تغير أرقام الأكسدة لكثير من العناصر حيث تتأكسد العناصر وتصبح درجات الأكسدة أعلى وتصبح أقل انحلالاً (WASOFF and ABBS,2008).

بشكل عام اختلفت قيم تراكيز العناصر الثقيلة من شهر لآخر وقد كانت أعلى القيم في أشهر الصيف وفي موقع رأس ابن هاني، ويعود ذلك إلى تزايد النشاط البشري في هذه الفترة من صيد وسياحة ووجود مراكب الصيد والتي تزيد من تراكيز العناصر الثقيلة، إضافة لوجود صرف صحي وزراعي(SAKER,2008 ; MOHAMAD,2007). تراكيز العناصر الثقيلة في الطحالب أعلى مما هي عليه في المياه ، مما يؤكد قدرة الطحالب على مراكمة هذه العناصر بصورة كبيرة ، وهذا يتعلق بالوسط المحيط وعمر الطحالب والتغيرات الفصلية ومايتنتج عن النشاطات البشرية (Jothinayagi and Anbazhagan, 2009 ; Yamada, *et al* , 2007 ; Murugaiyan, and Narasimman, 2012).

تمتص الطحالب وبشكل طبيعي العناصر الثقيلة من الوسط المحيط عن طريق الألجينات والمجموعات الوظيفية (الأمينية ، الكربوكسيل، الكبريتات، الفوسفات) التي تساعد على ارتباطها الوثيق ضمن أنسجة الطحالب ، مما يزيد من تراكم هذه العناصر ضمن أنسجتها، ويمكن أن يكون تركيز العناصر الثقيلة في الطحالب أعلى بـ 20000 – 40000 مرة من تركيز هذه العناصر في الماء, وهذا مايفسر التراكيز المرتفعة ضمن الطحالب المدروسة (Żbikowski *et al* , 2007 ; Sadeghi *et al* , 2014).

كما أن تراكيز العناصر الثقيلة عند طحالب النوع *Laurencia elata* أعلى مما هي عند النوع *Corallina officinalis*، (ما عدا في عنصر الرصاص) وهذا يعود ربما إلى بنيتها النسيجية التي تجعلها أكثر قدرة على امتصاص المعادن كونها تحمل أعضاء عوم على شكل كرات.

لذلك تم اعتبار النوع *Laurencia elata* مؤشر تلوث بالعناصر الثقيلة (Cd،Cu،Zn) أكثر من النوع *Corallina officinalis* في هذه الدراسة، بينما اعتبر النوع *Corallina officinalis* مؤشر تلوث بعنصر الرصاص أكثر من النوع *Laurencia elata* .

وكان ترتيب تراكيز العناصر الثقيلة المدروسة في المياه ونوعي الطحالب وفق ما يلي: Zn>Pb>Cu>Cd وهذا ماتوافق مع (Allam *et al* , 2016 ; Żbikowski *et al* , 2007).

مقارنة النتائج مع دراسات أخرى:

يبين الجدول (3) نتائج بعض الدراسات على بعض أنواع الطحالب في حوض البحر الأبيض المتوسط وخارجه.

جدول(3) قيم تراكيز بعض العناصر الثقيلة في بعض أنواع الطحالب (µg/g) ضمن مناطق مختلفة من البحر الأبيض المتوسط وخارجه

Zn (µg/g)	Cd (µg/g)	Pb (µg/g)	Cu (µg/g)	نوع الطحالب	مكان الدراسة
41.6–94.1	–	1.41–6.20	2.58–7.17	*Cladophora sp.*	Southern Baltic (ŻBIKOWSKI,2007)
21.7–146.4	0.08–0.62	1.81–13.20	1.10–11.25	*Cladophora sp.*	Gulf of Gdanisk (ŻBIKOWSKI,2007)
30.0–105	0.11–0.39	2.66–14.55	3.81–11.42	*Cladophora sp.*	Vistula Lagoon (ŻBIKOWSKI,2007)
23.7–5048	0.94–799.5	5.2–891.5	7.2–206.5	*Cladophora glomerata*	River Vardar, Macedonia (LEVKOV,2002)
4.23±0.57	0.37±0.09	3.56±0.6	0.35±0.1	*Corallina officinalis*	Far West Algerian (ALLAM,2016)
2.81±0.54	0.15±0.08	1.44±0.36	0.45±0.1	*Ulva lactuca*	
14.32–37.98	0.15–1.72	1.40–9.16	13.18–138.28	*L.glomerata*	Saudi Arabia (Al–HOMAIDAN,2011)
22.80–91.32	0.05–1.48	1.02–8.55	5.67–79.00	*E. intestinalis*	
31.50±0.59	<0.02	<0.1	4.25±0.10	*C. officinalis*	Turkish marine (TOPCUOGLU,2010)
30.17±1.91	<0.02	<0.1	3.16±0.04	*J.rubens*	
41.92±2.25	<0.02	<0.1	2.76±0.11	*Corallina. Sp*	
28.72±10.4	0.63±1.2	–	6.16±1.60	*J.rubens*	Egypt (TOPCUOGLU,2010; Abdallah,2008)
43.7–344.7	0.016–0.29	13–228.8	16.9–49.6	*Corallina officinalis*	This study
48.9–455.3	0.021–0.38	28.9–277.9	22.9–94.2	*Laurencia elata*	

تشير نتائجنا إلى أن تركيز عنصر Cu في *Corallina officinalis* تراوح ما بين(16.9–49.6µg/g) وفي *Laurencia elata*(22.9–94.2µg/g)، وتراوح تركيز عنصر Zn عند *Corallina officinalis* (43.7–344.7 µg/g) وعند *Laurencia elata*(48.9–455.3µg/g)، أما بالنسبة لعنصر Pb فقد تراوحت التراكيز عند *Corallina officinalis* (13–228.8µg/g) وعند النوع *Laurencia elata* (28.9–277.9µg/g)، وتراوح تركيز عنصر Cd لدى *Corallina officinalis* (0.016–0.29µg/g) أما عند *Laurencia elata* فتراوح تركيزه (0.021–0.38µg/g).

بمقارنة هذه النتائج مع نتائج الدراسات في الجدول (3) نجد أن تراكيز العناصر المعدنية مرتفعة في نوعي الطحالب المدروسة مما يدل على قدرتها على مراكمتها وبالأخص (Zn,Pb,Cu) أكثر من عنصر Cd، كما نجد أن الطحالب من نوع ***L.glomerata*** أكثر قدرة على مراكمة عنصر Cu من بقية الأنواع الأخرى و*Cladophora glomerata* قادر على مراكمة عنصر Zn أكثر من بقية الطحالب، وبالتالي يمكن استخدام *Corallina officinalis* و *Laurencia elata* كمؤشر تلوث للمياه البحرية بالعناصر المعدنية (Zn,Pb,Cu,Cd).

الاستنتاجات والتوصيات:

1- يعد موقع رأس الشمرة نظيفاً نسبياً مقارنة بموقع رأس ابن هاني نظراً لما يتعرض له هذا الأخير من مصادر للتلوث.

2- وجود تغيرات في تراكيز العناصر المدروسة من موقع لآخر ومن فصل لآخر.

3- كانت تراكيز كل من العناصر الثقيلة المدروسة (Cu، Zn، Cd، Pb) في موقع رأس ابن هاني أعلى من الموقع الأول. وكانت تراكيز هذه العناصر صيفاً مرتفعة أكثر من الشتاء.

4- – ارتفاع تركيز عنصر Zn في الموقعين المدروسين أكثر من بقية العناصر وذلك في كل من الماء ونوعي الطحالب المدروسة. وانخفاض تركيز الـ Cd في الموقعين المدروسين أكثر من بقية العناصر في كل من الماء والطحالب.

5- قدرة طحالب الـ *Corallina officinalis* والـ *Laurencia elata* على مراكمة العناصر الثقيلة ضمن بنيتها النسيجية ومنها تصل إلى الكائنات المستهلكة وصولاً إلى الأسماك.

6- تراكيز العناصر الثقيلة في نوع الطحالب *Laurencia elata* أعلى من تراكيزها في النوع *Corallina officinalis*، وبناءً على ذلك تم اعتبار النوع *Laurencia elata* مؤشر تلوث بالعناصر الثقيلة أكثر من النوع *Corallina officinalis* في هذه الدراسة.

Rererence:

1. ABBAS. ASSEF, *Contribution to the study of benthic marine plants on the coast of Latakia*. Master Thesis, Faculty of Sciences, Tishreen University,*1992,174.*

2. ABDALLAH, A. M.; ABDALLAH, Aly M. A. *Biomonitoring study of heavy metals in biota and sediments in the South Eastern coast of Mediterranean sea, Egypt.* Environ Monitoring and Assessment 146,2008,139-145.

3. ABDO, OSAMA,*Chemical study of Behaviour and Distribution of Some Heavy Metalls In Estuarine Waters with Relation to Salinity: Application to Al-Kabeer Al-Shemaly River Estuary*. Faculty of Sciences, Tishreen University, 2008, 76p.

4. Al-HAYEK, NASR, *Water analysis methods*, University Publications Bureau, Algeria,1989,pp45-50,p179.

Al-HOMAIDAN,A.A.; Al-GHANAYEM,A.A; ALKHALIFA,A.H. *Green Algae as Bioindicators of Heavy Metal Pollution in Wadi Hanifah Stream, Riyadh, Saudi Arabia.* International Journal of Water Resources and Arid Environments, 1,1,2011,10-15.

5. ALLAM,H.; AOUAR,A.; BENGUEDDA,W.; BETTIOUI, *Use of Sediment and Algae for Biomonitoring the Coast of Honaïne (Far West Algerian).* Open Journal of Ecology,6, 2016, 159-166.

6. AlNESSER. AMINA.*Ecological and taxonomical studies of amphipoda (crustacea) and its role as bioindicators for pollution in littoral zone of lattakia*. Faculty of Sciences, Tishreen University,*2009,299.*
7. AlNESSER. AMINA.; ABDULLAH,SUZAN, *Study of accumulation of some heavy metal content in two species of algae (jania rubens and Galaxaura lapidescens) in the littoral zone of Lattakia*. Tishreen University Journal for Research and Scientific Studies - Biological Sciences Series Vol. (39) No. (4) 2017,11-30.
8. Al-ODAT, M. *Pollution and environmental protection*, Al-Ahali for printing, publishing and distribution, Damascus,1988,123-144,248.
9. Al-SAADY,Y,I,I.*Environmental Geochemistry and Mineralogy of Hor AL-Chekka Southern of Al Msharrah River within Missan Governorate.* degree of Master of Science In Geology, College of Science University of Baghdad,1998,252.
10. APHA (American Public Health Association).*Standard Method For Examination Of Water And Wastewater*, 20thediton, Washington, DC,USA, 1998, 86-91,103-109,112-114,139-146.
11. CAROM ,MAHMOUD.;MOHHAMED,YASSIN,KASSAB. *Galia Chagoury, Practical animal environment*. First Edition, Directorate University Books and Publications, University of Aleppo, Syria, 1997, 100 p.
12. CHMIELEWSKA,E; MEDVED',J. *Bioaccumulation of Heavy Metals by Green Algae Cladophora glomerata in a Refinery Sewage Lagoon*. CCACAA 74 (1), 2001, 135-145 .
13. CHRISTOPHORIDIS, A.; STAMATIS, N.; ORFANIDIS,S. *Sediment heavy metals of a Mediterranean coastal lagoon: Agiasma, Nestos Delta, Eastern Macedonia (Greece)*. Transitional Waters Bulletin.TWB, Transit, Waters Bull, 4,2007, 33-43.
14. FARAGALLAH,H,M; ASKAR,A,I; Okbah,M,A; MOUSTAFA,H,M. *Physico-chemical characteristics of the open Mediterranean sea water far about 60 Km from Damietta harbor, Egypt.* Journal of Ecology and The Natural Environment Vol. 1(5), 2009, 106-119.
15. GOVERNMENT OF INDIA ; GOVERNMENT OF THE NETHERLANDS. *Standard Analytical Procedures for Water Analysis.* CSMRS Building, 4th Floor, Olof Palme Marg, Hauz Khas, New Delhi,*1999.*
16. JOTHINAYAGI, N.; ANBAZHAGAN ,C. *Heavy metal monitoring of Rameswaram coast by some Sargassumspecies*. American- Eurasian Journal of Scientific Research,4,2, 2009, 73-80.
17. IKHTIYAR,SAMAR., *Study of the qualitative and biochemical composition of zooplankton in the waters of Ras Ibn Hani*. Master Thesis, Faculty of Sciences, Tishreen University,*1999,162.*
18. KOUSSA, A.A. *Effect of industrial and organic pollution on potential productivity and fish stock of Lake Mariut , Northen Egypt with a predictive study of that effect on the Lake*. faculty of science , Ain Shams university ,Egypte,2000, 203p.
20. LEVKOV,Z. ; KRSTIC,S. *Use of algae for monitoring of heavy metals in the River Vardar, Macedonia.* Mediterranean Marine Science,Vol. 3/1, 2002, 99-112.
21. MANAVI,P.N. *Heavy Metals in Water, Sediment and Macrobenthos in the Interdidal Zone of Hormozgan Province, Iran*. Marine Science,3(2),2013,39-47.

22. MOHAMAD,ISSAM., *A Study of the Pollution of Some Syrian Coast Zones and Some Marine Organisms by Some Trace Heavy Metals*. Tishreen University Journal for Studies and Scientific Research- Basic Sciences Series Vol. (29) No. (4) 2007, 61-76.
23. MOULID,BAHRAM; Al-SAADI, HUSSEIN; Al-AZAMI, HUSSEIN. *Environment and practical pollution*. House of Books and Archives, Baghdad University, 1990.
24. MURUGAIYAN, K.; NARASIMMAN,S. *Element composition of Sargassum longifolium and Turbinaria conides from Pamban coast, Tamilnadu*. International Journal of Research in Biological Sciences, 2,4,2012, 137-140.
25. MWASHOTE,B.M. *Levels of Cadmium and Lead in Water, Sediments and Selected Fish Species in Mombasa, Kenya.* Western Indian Ocean J. Mar. Sci. Wiomsa, Vol. 2, No. 1,2003, 25–34.
26. NASHED, FADIA. *A taxonomic and environmental study of freshwater molluscs in some media in northern Syria using Modern Technologies*. Ph.D., University of Aleppo, Faculty of Science, Syria, 1999, 328 p.
27. SAEED,S.M. ; SHAKER,I.M. *Assessment of heavy metals Pollution in Water and Sediment and their effect on oreochromis Niloticus in the northern Delta Lakes, Egypt.* 8th International Symposium on Tilapia in Aquaculture ,2008,475- 490.
28. SADEGHI,S.A.T.; KAMALI,A.A.; A.M. KABIRIFARD,A.M. *Determination of Heavy Metals in Sargassum angustifolium Marine Alga of South West Coasts of Iran for Using in Animal Nutrition.* Bull. Env. Pharmacol. Life Sci., India, Vol 3 Spl Issue III, 2014, 261-265.
29. SAKER,FAYEZ.; AL- MASRI, MOHAMAD.S.;SALEH, MOHAMAD. *Trace Heavy Metals Accumulation in Some Zoo Benthic Species of Banias Littoral Thermal Station.* Tishreen University Journal for Research and Scientific Studies - Biological Sciences Series Vol. (30) No. (5) 2008 , 81-98.
30. TOPCUOGLU,S.; KILIC,Ö.; BELIVERMIS,M.; ERGUL,H.A.; KALAYCI,G. *Use of marine algae as biological indicator of heavy metal pollution in Turkish marine environment*. J.Black Sea/Mediterranean Environment,Vol.16,1,2010,43-52.
31. WASOFF,HASSAN.;ABBAS, GYAS. Effect of Sea and River Water Interference on Total Concentration, Organic and Inorganic Distribution of Some Metallic Elements, Tishreen University Journal for Research and Scientific Studies - Basic Sciences Series Vol. (30) No. (4) 2008,71-85.
32. YAMADA,M.; YAMAMOTO,K.; USHIHARA,Y. ; KAWAI,H. *Variation in metal concentrations in the brown alga Undariapinnatifida in Osaka Bay, Japan.* Phycological Research55, 2007, 222–230.
33. ŻBIKOWSKI,R .; SZEFER,P. ; LATALA,A. *Comparison of green algae Cladophora sp. and Enteromorpha sp. As potential biomonitors of chemical elements in the southern Baltic.* Science of the Total Environment, 387 ,2007, 320–332.