

دراسة حركة عنصري الرصاص والكاديوم في ترب منطقة الرميثة في مدينة جبلة - محافظة اللاذقية

الدكتور إبراهيم نيسافي*
الدكتورة سوسن عبد الله هيفا**
سبأ طراف***

(تاريخ الإيداع 26 / 11 / 2014. قبل للنشر في 16 / 2 / 2015)

□ ملخص □

يهدف هذا البحث إلى تقييم درجة تلوث تربة المنطقة المحيطة بنهر الرميثة في مدينة جبلة في محافظة اللاذقية بعنصري الرصاص والكاديوم ودراسة حركتهما من خلال تقدير الكمية الكلية باستخدام طريقة الهضم بالماء الملكي وكذلك تقدير الشكل المستخلص بمحلول مائات الصوديوم (المرتبط بالمادة العضوية) والمستخلص بالماء (الشكل المنحل) في ترب المنطقة المدروسة وذلك من خلال أخذ عينات التربة من ست مواقع على جانبي نهر الرميثة على عمقين: (0-15 cm) و (15-30 cm)، وتم تقدير بعض الخصائص الفيزيائية والكيميائية للتربة المدروسة. أشارت النتائج إلى أن الكمية الكلية لكلا العنصرين كانت ضمن الحدود الطبيعية المسموح بها في الأراضي الزراعية حيث لم تتجاوز 100 ppm لعنصر الرصاص و 1.5 ppm لعنصر الكاديوم، وقد بلغ متوسط كمية الرصاص المرتبط بالمادة العضوية 47.6 ppm وللكاديوم 0.91 ppm بينما كانت كمية الشكل المنحل لكلا العنصرين مرتفعة حيث بلغ متوسط كمية الرصاص المنحل بالماء 2.64 ppm وللكاديوم 0.17 ppm للشكل المرتبط بالمادة العضوية حوالي 71.32% وسطيًا من الكمية الكلية لعنصر الرصاص وكانت أقل بالنسبة للكاديوم حيث بلغت وسطيًا 47.89%، بينما كانت النسبة المئوية للشكل المنحل بالماء لعنصري الرصاص والكاديوم من الكمية الكلية 4.44% و 9.61% على التوالي. من خلال ذلك تشير هذه النتائج إلى وجود إمكانية خطر انغسال العنصرين المدروسين ووصولهما إلى المياه الجوفية أو امتصاصهما من قبل النباتات لاسيما وأن التربة المدروسة بمعظمها رمليّة القوام.

الكلمات المفتاحية: تلوث التربة، العناصر الثقيلة، الرصاص، الكاديوم، المادة العضوية.

*مدرس - قسم الحراج والبيئة - كلية الزراعة - جامعة تشرين - اللاذقية - سورية.

**أستاذ - قسم علوم التربة والمياه - كلية الزراعة - جامعة تشرين - اللاذقية - سورية.

***طالبة دراسات عليا (ماجستير) - قسم الحراج والبيئة - كلية الزراعة - جامعة تشرين - اللاذقية - سورية.

Study mobility of lead and cadmium in Rumaila's area soils in Jableh city - Lattakia

Dr. Ebrahim Nissafy*
Dr. Sawsan Hayfa**
Saba Tarraf***

(Received 26 / 11 / 2014. Accepted 16 / 2 / 2015)

□ ABSTRACT □

The purpose of this study was to estimate the degree of contamination of soils surrounding the Rumaila River in Jableh city in Lattakia by lead and cadmium and study their mobility by estimating the total amount by using the method of digestion with aqua regia, and the extracted form with sodium hydroxide solution (organic form) and water extracted form (dissolved form) in the area's soils.

Soil samples were collected from six sites on both sides of the Rumaila River and on two depths (0-15 cm) \ (15-30 cm), for estimating some physical and chemical properties of the soil, and also the total, the organic and the water soluble forms for both lead and cadmium.

The main achieved results that the total amount of both elements were within normal limits in the agricultural lands, because it did not exceed 100 ppm for lead and 5 ppm for cadmium, and the average amount of the organic forms reached 47.6 ppm for lead and 0.91 ppm for cadmium, but the amount of water soluble forms of both elements were high as the average amounts were 2.64 ppm for lead and 0.17 ppm for cadmium, as well as the percentage of the organic forms to the total amount was about 71.32 % for lead and 47.89 % for cadmium, while the percentage of the water soluble forms of the total amount were 4.44 % for lead and 9.61 % for cadmium, thus there is a leaching risk in to the ground water and a possibility of absorption by the plants, especially in sandy soils.

Key words: soil pollution, heavy metals, lead, cadmium, organic form.

*Assistant Professor, Department of Forestry and Environment, Faculty of Agriculture, Tishreen University, Lattakia, Syria.

**Professor, Department of soil and water science, Faculty of Agriculture, Tishreen University, Lattakia, Syria.

***Postgraduate Student, Department of Forestry and Environment, Faculty of Agriculture, Tishreen University, Lattakia, Syria.

مقدمة:

أصبح تأثير الإنسان في البيئة واسع النطاق منذ انطلاق الثورة الصناعية، وقد أدى إلى تغيرات بيئية غير عكوسة وبصورة خطيرة، هذه التغيرات أحدثت اضطراباً في التوازن الطبيعي للبيئة والذي استغرق تشكله فترة طويلة من الزمن (Kumar and Srikanthaswamy, 2012; Miller *et al.*, 2012)، إذ انتشرت مخلفات عمليات التعدين و المخلفات الصناعية وغيرها من الأنشطة الأخرى بشكل كبير (Piccolo *et al.*, 2003). إضافة إلى ذلك ساهم احتراق الفحم الحجري والحروب والحرائق و وسائل النقل والاستخدام المفرط للأسمدة والمبيدات الفطرية والحشرية، واستخدام المياه الملوثة بالمخلفات الصناعية والحماة في عمليات الري في تلوث البيئة بالملوثات العضوية واللاعضوية المختلفة (Apple and Ma, 2002). ونجم عن ذلك ازدياد تلوث الترب الزراعية (Yadav, 2010).

تعتبر العناصر الثقيلة من أخطر الملوثات غير العضوية على البيئة والصحة العامة (Leblebici and Aksoy, 2011). وتأتي خطورة العناصر الثقيلة (Heavy Metals) على البيئة من خلال عدم إمكانية تحطمها بيولوجياً (Lone *et al.*, 2008). إضافة لإمكانية انتقال وتراكم هذه العناصر في أنسجة الإنسان مسببة أضراراً على صحة الإنسان وذلك عبر السلاسل الغذائية (Premarathna *et al.*, 2010). ويعتبر الكاديوم على سبيل المثال من أكثر العناصر الثقيلة حركةً ويمكنه الوصول بسهولة إلى الإنسان عن طريق السلاسل الغذائية من مصادره الزراعية والصناعية (Homaei *et al.*, 2010). ولقد أقرت منظمة الصحة العالمية (World Health Organization) بأن لبعض العناصر الثقيلة قدرةً على التراكم في أعضاء الإنسان المختلفة بكميات شديدة السمية لاسيما ال Pb، Hg، Cd (Rahimi *et al.*, 2012).

تتواجد العناصر الثقيلة بشكل طبيعي في التربة نتيجة لعمليات التجوية والعمليات البيوجينية للصخور الأم الحاوية على هذه العناصر خلال تكون وتطور التربة، كما تنتج من البراكين وغبار العواصف (Karak *et al.*, 2005)، إلا أنها أصبحت اليوم بمعظمها ناتجةً عن الأنشطة البشرية المختلفة. وتشير الدراسات أنّ 90% من الكاديوم Cd والنحاس Cu والزنك Zn تتواجد في حماة الصرف الصحي والطيني وغيرها (Drzewiecka *et al.*, 2010)، يضاف إلى ذلك دور وسائل النقل كأحد أهم مصادر التلوث بالعناصر الثقيلة ولاسيما في المدن، حيث ينتج الكاديوم والزنك بشكل أساسي عن زيوت التشحيم، والنيكل والنحاس من المحركات، والرصاص من انبعاثات العوادم وكذلك من احتكاك العجلات بالأرض (Padmavathiamma and Li, 2007).

هذا وتتواجد العناصر الثقيلة في التربة بأشكال مختلفة فقد تكون منحلّة، مدمصة، أو معقدة مع المواد العضوية أو داخلية في تركيب البنية البلورية لمعادن الطين (Navas and Lindhorfer, 2003). وتؤثر نسب هذه الأشكال إلى الكمية الكلية على فعاليتها وحركتها ومدى إتاحتها للنبات وكذلك إمكانية انغسالها وبالتالي على درجة خطورتها (Youbot *et al.*, 2010)، وحسب Blanchard عام (2002) تقسم العناصر الثقيلة في التربة إلى الأشكال الرئيسية التالية:

- الشكل الذائب أو المنحل بالماء في محلول التربة.
- الشكل المتبادل وهو الشكل المتاح والقابل للامتصاص من قبل النباتات.
- الجزء المرتبط بالكربونات وهو سهل التفكك وبالتالي سهل التحرر والإتاحة.
- الجزء المرتبط بأكاسيد الحديد والمنغنيز والذي يتضمن العناصر التي تتأثر بسهولة من خلال تغيرات تفاعلات الأوكسدة والإرجاع (Blanchard *et al.*, 2002).

- الجزء المرتبط بالمادة العضوية: ويتضمن الجزء المرتبط بالمادة العضوية على شكل معقدات عضوية كما يتأثر ويؤثر بدوره على حالة النشاط الميكروبي (Zerbe *et al.*, 1999).
 - يضاف لتلك الأشكال الجزء المتبقي: ويتضمن بشكل أساس الجزء الداخل في تركيب الشبكة البلورية لمعادن الطين (Marinova and Aydinalp, 2003).
- هذا ويتحكم بسلوك العناصر الثقيلة في التربة عوامل عدة أهمها قيم رقم الحموضة pH بالدرجة الأولى وفي المرتبة الثانية محتوى التربة من المادة العضوية. إضافة إلى ذلك يتحكم بسلوك هذه العناصر محتوى التربة من معادن الطين ومحتواها من أكاسيد الألمنيوم والحديد وغيرها، كذلك ظروف الأكسدة والإرجاع و النشاط الحيوي في التربة و نوع النبات المزروع، ورطوبة التربة، وقوام التربة وسعتها التبادلية الكاتيونية (Alloway, 2008).

أهمية البحث وأهدافه:

- تكمن أهمية البحث في كون العناصر الثقيلة المتراكمة في التربة تعتبر خطراً حقيقياً يواجه الإنسان (Chen *et al.*, 2012)، حيث تعد الترب الزراعية في الكثير من أجزاء العالم ملوثةً بهذه العناصر (Eid, 2011). ونظراً لأهمية وخطورة عنصر الرصاص والكاديميوم على صحة الإنسان ولتعدد مصادر التلوث بهما في المنطقة المدروسة (منطقة نهر الرميطة في مدينة جبلة) ونظراً لقربها من البحر وكونها منطقة استجمام وتكثر فيها الزراعات المختلفة، كان من الضروري التعرف على واقع التربة المدروسة من حيث درجة التلوث بهذين العنصرين المدروسين والتعرف على إمكانية انغسالهما إلى المسطحات المائية وامتصاصهما من قبل المزروعات المختلفة. ولتحقيق أهداف هذا البحث لابد من دراسة النقاط التالية:
- تقدير المحتوى الكلي وكمية الشكل المنحل بالماء والشكل المستخلص بماءات الصوديوم والذي يمثل الشكل المرتبط بالمادة العضوية لكل من (Cd , Pb) في ترب منطقة الرميطة.
 - تحديد العمق الذي يتراكم فيه العنصران المدروسان.
 - دراسة العلاقة بين بعض أشكال هذين العنصرين و درجة ال pH و محتوى المادة العضوية في عينات التربة المدروسة.

طرائق البحث ومواده:

1-3: الموقع

تقع منطقة الدراسة في الجزء الشمالي الشرقي للمنطقة المحيطة بمدينة جبلة في محافظة اللاذقية ويقع الموقع المدروس بالتحديد في المنطقة المحيطة بنهر الرميطة، الناتج عن تقاطع نهري ديرين والشراشير والذي يمر عبر منطقة سكنية وزراعية وصولاً إلى البحر. توجد في هذه المنطقة الكثير من مصادر التلوث منها الأنشطة الزراعية المختلفة ومخلفات الصرف الصحي للقري الواقعة بالقرب من مجرى النهر، إضافة إلى تحويل مخلفات معمل الكونسروة والمطاحن ومعامل الغزل والنسيج وكذلك مخلفات المنازل والأنشطة الحرفية المختلفة كلها إلى مجرى النهر.

2-3: طريقة أخذ العينات

تم اختيار مناطق مكشوفة على جانبي النهر من أجل أخذ عينات التربة حيث قمنا باختيار ست نقاط، وأخذنا من كل نقطة عيني تربة على عمقين: (0-15cm) و (15-30cm)، علماً أن النقاط الست المختارة تقع ما بين

العبرة التي يمر من تحتها النهر (حيث تصب قناة الصرف الصحي) ومصب النهر في البحر، والمسافة الفاصلة بين العينات تتراوح ما بين 300-400m.

3-3: طريقة تحضير العينات وأهم البارامترات المدروسة

تم نقل العينات إلى مخابر كلية الزراعة وتجفيفها هوائياً، من ثم تم طحن عينات التربة بواسطة هاون بورسلان وتخليها على منخل أقطار تقوبه mm2، ووضعت التربة المطحونة والمنخلة في أكياس خاصة وسجلت المعلومات الخاصة بها ثم أجريت التحاليل اللازمة والتي شملت قياس درجة pH التربة في مستخلص مائي للتربة (1:2.5) باستخدام جهاز قياس درجة ال pH (Mclean, 1982). وقيست الناقلية الكهربائية (Ec) في نفس المستخلص السابق باستخدام جهاز قياس الناقلية الكهربائية (Richards, 1954). وقدر محتوى العينات من المادة العضوية (OM) بواسطة الأكسدة الرطبة باستخدام ديكرومات البوتاسيوم في وسط شديد الحموضة (Walkly and Black, 1934). وتم تحديد قوام التربة بعد إجراء التحليل الميكانيكي بطريقة الهيدروميتر واستخدام مثلث القوام، كما قدرت السعة التبادلية الكاتيونية بحسب طريقة ال FAO (1990). أما بالنسبة لعنصري الرصاص والكاديوم فقد تم تقدير المحتوى الكلي لكل منهما باستخدام الماء الملكي أي مزيج من محلول HCl تركيز (37%) و محلول HNO_3 تركيز (65%) وترك المزيج لليوم التالي حيث تم تسخين العينات ببطء ورفع درجة حرارتها خلال ساعة ونصف إلى 175 درجة مئوية ثم تركت لمدة ساعتين على هذه الدرجة وتحت الضغط الجوي العادي ثم تركت لتبرد وأكمل الحجم بالماء المقطر إلى 50 مل وبذلك أصبحت العينات مهضمة و جاهزة للتمرير على جهاز الامتصاص الذري، بينما تم تقدير الشكل المستخلص بالماء (الشكل المنحل) باستخدام مستخلص مائي (5:1) مع خض العينات لمدة ست ساعات ثم الترشيح العينة بورق ترشيح (0.45) ميكرومتر. أما فيما يتعلق بتقدير الشكل المستخلص بماءات الصوديوم (المرتبطة بالمادة العضوية) فقد تم باستخدام ماءات الصوديوم (1N) لتحضير مستخلص (5:1)، والخض لمدة نصف ساعة ثم ترشيح العينة بورق ترشيح (0.45) ميكرومتر. بعد ذلك قدرت كمية وأشكال العناصر المدروسة باستخدام جهاز الامتصاص الذري (Atomic Absorption Spectrophotometer) (Zeien, 1995) في المعهد العالي للبحوث البحرية. أما التحليل الاحصائي فقد تم باستخدام برنامج (SPSS) وذلك من خلال تحليل التباين (T-Test) حيث تمت مقارنة الفروق المعنوية بين المتوسطات بحساب قيمة أقل فرق معنوي (LSD) عند مستوى معنوية 5%، فعندما تكون ($0.05 > P$) دليل عدم وجود فروق معنوية في حين ($0.05 < P$) يعني وجود فروق معنوية.

النتائج والمناقشة:

1: تقدير بعض الخصائص الفيزيائية والكيميائية لتربة الموقع المدروس

يوضح الجدول (1) أهم الخصائص الفيزيائية والكيميائية لعينات التربة حيث تراوح قوام العينات بين الطينية و الرملية، ويعزى ذلك إلى أن التربة واقعة على سرير النهر وبالقرب من البحر. كما يلاحظ من هذا الجدول بأن درجة تفاعل التربة كانت متعادلة إلى خفيفة القلوية حيث كانت قيم ال pH بحدود 7.4 (Scheffer and Schachtschabel, 2008).

الجدول (1): نتائج بعض التحاليل الفيزيائية والكيميائية للتربة المدروسة

قوام التربة			CEC 100g/meq	%OM	EC cm\MS	pH (H ₂ O)	البارامتر	
%Silt	%Clay	%Sand					رقم العينة	
25,2	38,53	36,27	32,74	1,37	0,125	7,41	1	0-15 cm
13,79	32,88	53,33	36,27	0,57	0,146	7,59	2	
16,5	48,94	34,56	31,86	0,71	0,158	7,53	3	
16,48	28,32	55,20	31	3,71	0,232	7,24	4	
8,3	32,65	59,05	29,20	2	0,190	7,45	5	
27,49	34,15	38,36	30,97	1,42	0,288	7,43	6	
22,99	37,45	39,56	34,51	1,65	0,104	7,39	1	15-30 cm
17,96	28,71	53,33	36,27	0,45	0,138	7,58	2	
22,18	50,96	26,86	37,44	0,28	0,162	7,59	3	
14,14	29,41	56,45	23,90	2,94	0,149	7,24	4	
13,72	24,42	61,86	18,60	1,43	0,119	7,56	5	
15,59	28,20	56,21	26,55	1	0,130	7,41	6	

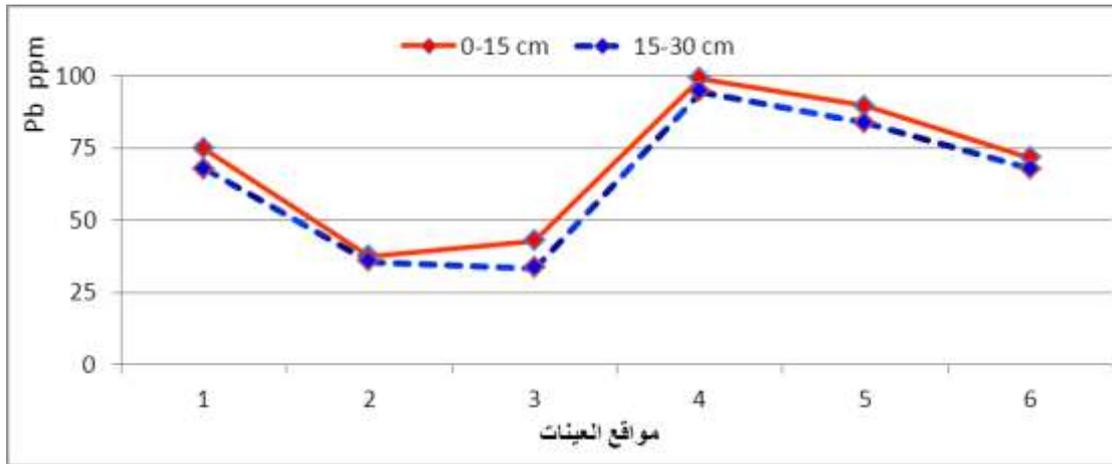
أما بالنسبة لقيم الناقلية الكهربائية فكانت منخفضة في التربة المدروسة حيث تراوحت قيم ال EC للتربة ما بين 0.104 (MS) و 0.288 (MS) أي ضمن الحدود الطبيعية لملوحة التربة (MS) (0-2 cm بالتالي التربة غير مالحة وفق التصنيف الذي وضعته الفاو لتقييم ملوحة التربة (Shirokova et al., 2000). كما تظهر النتائج أن نسبة المادة العضوية في العينات المدروسة تراوحت ما بين 0.28% و 3.71% أي بين الفقيرة والمتوسطة والغنية من حيث المحتوى من المادة العضوية (Meinert et al., 2011)، أما السعة التبادلية الكاتيونية فقد تراوحت ما بين 18.6 (meq/100g) و 36.27 (meq/100g) أي ضمن الحدود الطبيعية لها في الترب الزراعية (FAO, 1990).

2: الرصاص (Pb)

2-1: الكمية الكلية للرصاص

يعد عنصر الرصاص من العناصر الثقيلة الخطرة ويتميز بضعف حركته في التربة مقارنة مع غيره من العناصر الأخرى، وتتراوح قيمة هذا العنصر في القشرة الأرضية بين 13-17 ppm وترتبط كميته الطبيعية في التربة بنوع الصخر الأم الذي نشأت عليه التربة، تبلغ كميته بشكل عام قيمة أقل من 32 ppm في الأتربة الزراعية (Scheffer and Schachtschabel, 2008). تراوح محتوى عينات الموقع المدروس ما بين 37.65 ppm و 99.1 ppm على عمق (0-15 cm) وما بين 33.66 ppm و 94.65 ppm على عمق (15-30 cm)، وباستخدام تحليل (T-Test) لوحظ وجود فرق معنوي في الكمية الكلية للرصاص بين العمق (0-15 cm) والعمق (15-30 cm) ($p < 0.05$) حيث يظهر من (الشكل 1) أن الكمية الكلية لعنصر الرصاص كانت أعلى بقليل في الطبقة السطحية من التي تقع تحتها، ويعزى ذلك إلى ارتفاع محتوى التربة من المادة العضوية في الطبقة السطحية أكثر من التي تليها وشدة الادمصاص العالية للرصاص على غرويات التربة التي تحول دون انغساله نحو الطبقات

السفلى. وتشير هذه النتائج إلى ارتفاع كمية الرصاص الكلية مما يشير إلى تلوث ناجم عن مصادر مختلفة، حيث تجاوزت القيم المتحصل عليها عدة أضعاف متوسط محتوى الترب العالمية غير الملوثة وخاصة الرملية القوام (ppm32) (Allway, 1999; Scheffer and Schachtschabel, 2008). من جهة أخرى لم تتجاوز قيم الرصاص في ترب الموقع المدروس الحدود المسموح بها في الترب الزراعية (ppm100) (Kabata-Pendias, 2011).

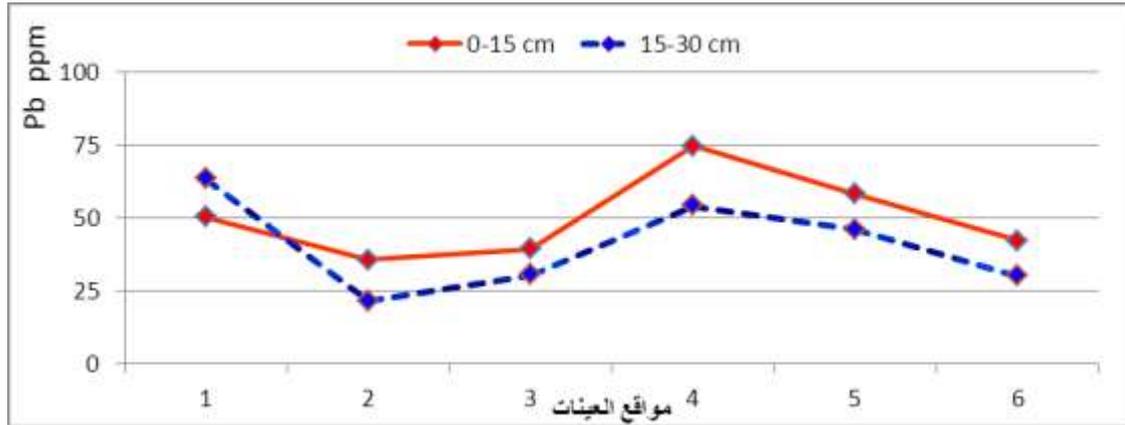


شكل (1): الكمية الكلية من عنصر الرصاص في التربة المدروسة على العمقين المدروسين

وبمقارنة نتائج بحثنا مع نتائج أبحاث أخرى نلاحظ تطابقاً مع نتائج Chang وآخرون (2004) التي أظهرت تراكم العناصر الثقيلة ومن بينها الرصاص في الطبقة التي على عمق (0-15 cm). كما لاحظ Nesafi (2007) ارتفاع محتوى التربة من الرصاص وخاصة في الطبقة العضوية لأتربة غابة ملوثة و بلغت كمية الرصاص فيها حوالي 100 ppm.

2-2: كمية الرصاص المرتبط بالمادة العضوية (Pb-OM)

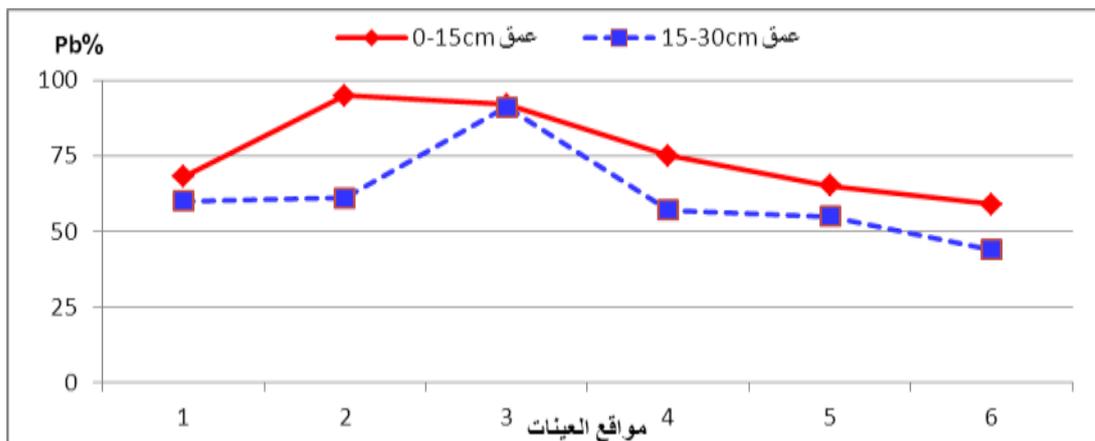
يعد الرصاص من أكثر العناصر الثقيلة ميلاً للارتباط بالمادة العضوية، حيث يحتل المرتبة الثانية بعد النحاس بهذه الخاصية، وتعمل المادة العضوية في التربة على تعقيد الرصاص في معقدات ثابتة وبالتالي عدم إتاحتها أو إمكانية انغساله، ولكن خطورته تكمن في حال تغير بعض خصائص التربة والتي تؤدي إلى تحرر هذا العنصر من المواد العضوية (Alloway, 1999). تراوحت كمية الشكل المستخلص بماءات الصوديوم (المرتبط بالمادة العضوية) لهذا العنصر بين 21.65 ppm و 74.56 ppm على عمق (0-15 cm) وما بين 21.65 ppm و 63.54 ppm في الطبقة السطحية (الشكل 2) و بالتالي كمية مرتفعة ويفسر ذلك بميل الرصاص للارتباط بقوة بالمواد العضوية في التربة (Kabata-pendias and Mukherjee, 2007)، وعند إجراء تحليل (T-Test) لوحظ عدم وجود فرق معنوي في الكمية الكلية للرصاص بين العمق (0-15 cm) والعمق (15-30 cm) ($p > 0.05$).



شكل (2): كمية الشكل المرتبط بالمادة العضوية من عنصر الرصاص في التربة المدروسة على العمقين المدروسين

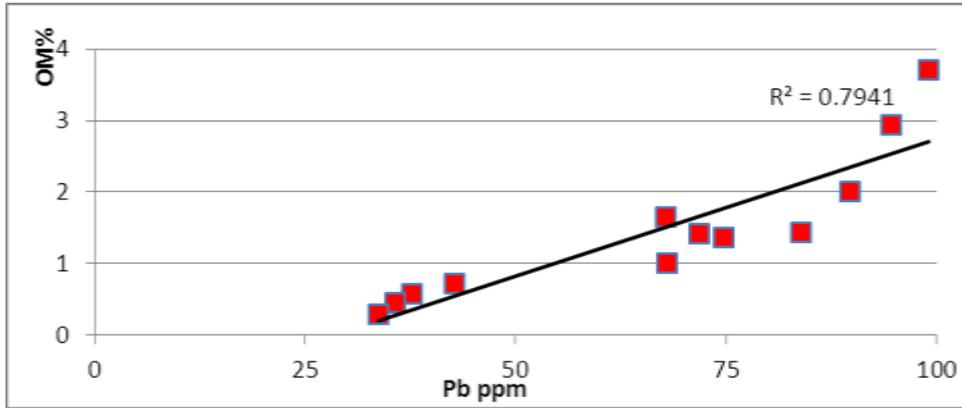
إن ارتفاع كمية الشكل المرتبط بالمادة العضوية في الطبقة السطحية من التربة (0-15 cm) بالمقارنة مع الطبقة التي تليها (15-30 cm) يفسر بميل الرصاص للارتباط بقوة بالمواد العضوية التي تتركز في الطبقة السطحية للتربة (Chan, 2008; Rieuwerts *et al.*, 1998). حيث تقوم المادة العضوية في التربة بتثبيت هذا العنصر والحد من حركته في التربة وكذلك عدم إتاحتها للامتصاص من قبل النبات (Ogboi, 2012; Alloway, 1999). ويشير الانخفاض في القيم مع زيادة العمق إلى تحرك بطيء للرصاص باتجاه الأسفل.

يظهر الشكل (3) ارتفاع النسبة المئوية للشكل المرتبط بالمادة العضوية لعنصر الرصاص من الكمية الكلية له، حيث تراوحت هذه النسبة بين 59% و 95% على عمق (0-15 cm)، وبين 44% و 94% على عمق (15-30 cm). ويعود ذلك إلى ميل الرصاص للارتباط بقوة بالمواد العضوية في التربة (Kabata-pendias and Mukherjee, 2007; Anderson, 2007). وتتفق هذه النتيجة مع تلك التي توصل إليها Finzgar وآخرون عام (2007)، كما بينت نتائج Nesafi (2007) أن النسبة المئوية للجزء المرتبط بالمادة العضوية لهذا العنصر تراوحت ما بين 52-94% من الكمية الكلية لهذا العنصر في تربة غابات ملوثة.



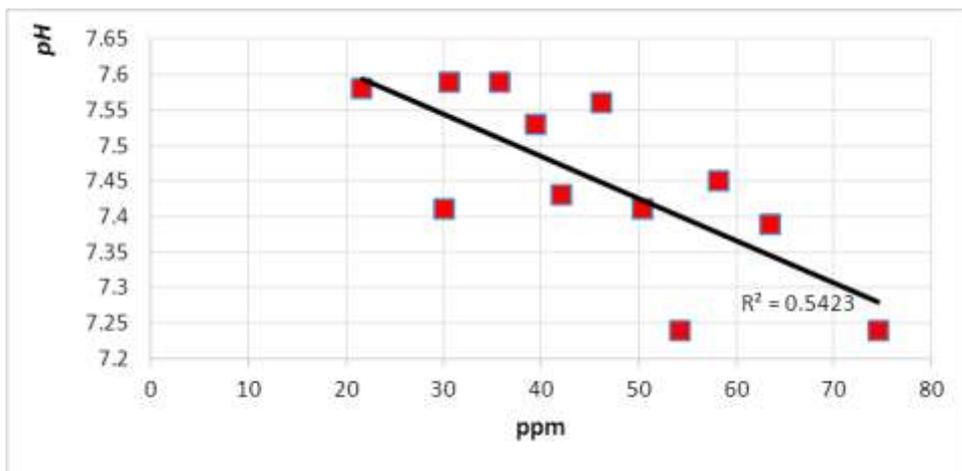
شكل (3): النسبة المئوية من الكمية الكلية للشكل المرتبط بOM على العمقين المدروسين

تم إجراء التحليل الإحصائي (Correlation Analysis) بهدف دراسة علاقة الارتباط ما بين الشكل المرتبط بالمادة العضوية من الرصاص ونسبة المادة العضوية في العينات المدروسة وقد بلغت قيمة معامل الارتباط ($r=0.71$) (الشكل 4)، وهي علاقة ارتباط إيجابية قوية جداً الأمر الذي يثبت ميل هذا العنصر للارتباط بقوة مع المواد العضوية في التربة (Kabata-pendias and Mukherjee, 2007).



شكل (4): علاقة الارتباط بين كمية الشكل المرتبط بOM من الرصاص و محتوى التربة من المادة العضوية

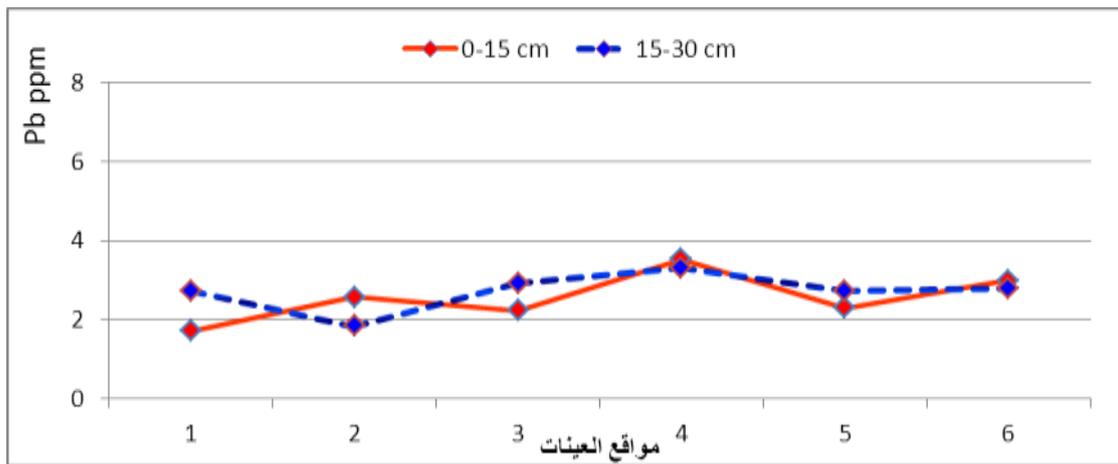
من جهة أخرى كانت علاقة الارتباط بين كمية الشكل المرتبط بOM من الرصاص ودرجة حموضة التربة قوية حيث بلغت قيمة معامل الارتباط ($r=0.56$) (الشكل 5)، وقد يعود سبب ذلك إلى كون قيم رقم الحموضة في التربة المدروسة كانت قريبة من التعادل ويبدأ انحلال عنصر الرصاص عند ($pH=4.5$) (Alloway and Ashworth, 2008)، حيث أنه مع ارتفاع درجة الـ pH تزداد شحنة المواد العضوية السالبة مما يزيد من إمكانية ارتباط عنصر الرصاص.



شكل (5): علاقة الارتباط بين كمية الشكل المرتبط بOM للرصاص و الـ pH

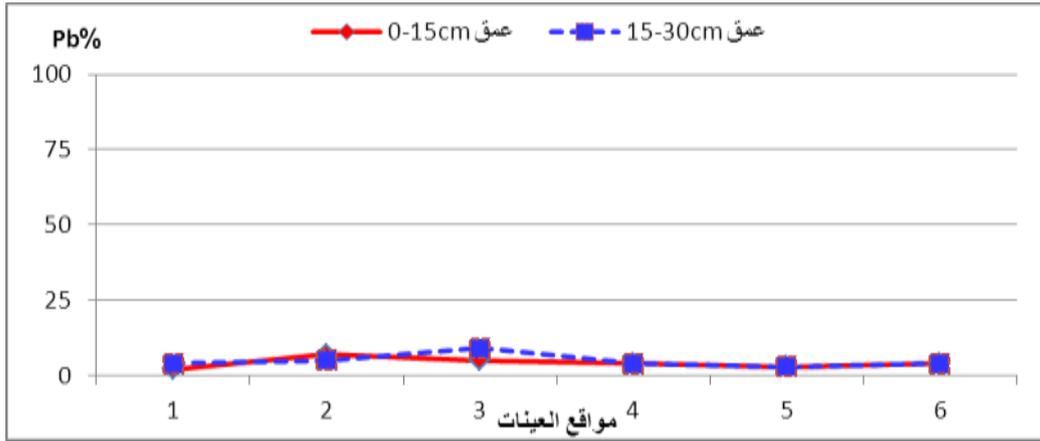
3-2: كمية الرصاص المنحل بالماء (Pb-H₂O)

يتميز عنصر الرصاص بذوبانية وبحركية منخفضة في التربة ويرتبط ذوبانه وانحلاله في التربة بشكل أساسي بدرجة تفاعلها التربة وبمقدار كميته الكلية فيها وكذلك بمصدر هذا العنصر وغيرها من العوامل الأخرى (Alloway, 1999). تراوحت كمية الشكل الذائب بالماء في ترب الموقع المدروس لهذا العنصر ما بين 1.71 ppm و 3.53 ppm على عمق (cm15-0) وما بين 1.83 ppm و 3.31 ppm على عمق (cm30-15) (الشكل6). وعند إجراء تحليل التباين (T-Test) ومقارنة الفروق المعنوية بين المتوسطات بحساب قيمة أقل فرق معنوي (LSD) عند مستوى معنوية 5% لوحظ عدم وجود فرق معنوي في الكمية الكلية للرصاص بين العمقين ($p>0.05$).



شكل (6): كمية الشكل المنحل بالماء من عنصر الرصاص في التربة المدروسة على العمقين المدروسين

تعتبر هذه القيم مرتفعة على الرغم من أن درجة حموضة التربة كانت متعادلة في التربة المدروسة، حيث يبدأ تحرر هذا العنصر من معقداته وذوبانه عند درجة pH أقل من 4 (Alloway and Ashworth, 2008) وقد يعود سبب ارتفاع كمية الشكل الذائب لهذا العنصر في ترب المواقع المدروسة إلى نوع مصدر التلوث، حيث أن العناصر ذات المصدر الصناعي عالية الذوبان، بعكس ذات المصدر الطبيعي فهي منخفضة الذوبان (Alloway, 1999). أما بالنسبة للنسبة المئوية للشكل المنحل بالماء لهذا العنصر فقد كانت مرتفعة، حيث تراوحت ما بين 2% و 7% على عمق (cm15-0) وبين 3% و 9% على عمق (cm30-15) (الشكل 7). وتشير هذه النتائج إلى إمكانية وخطر امتصاص هذا العنصر من قبل النبات وإلى إمكانية وخطر انغساله إلى الآفاق السفلية وبالتالي إلى المسطحات المائية وإلى المياه الجوفية (Abigail et al., 2012).



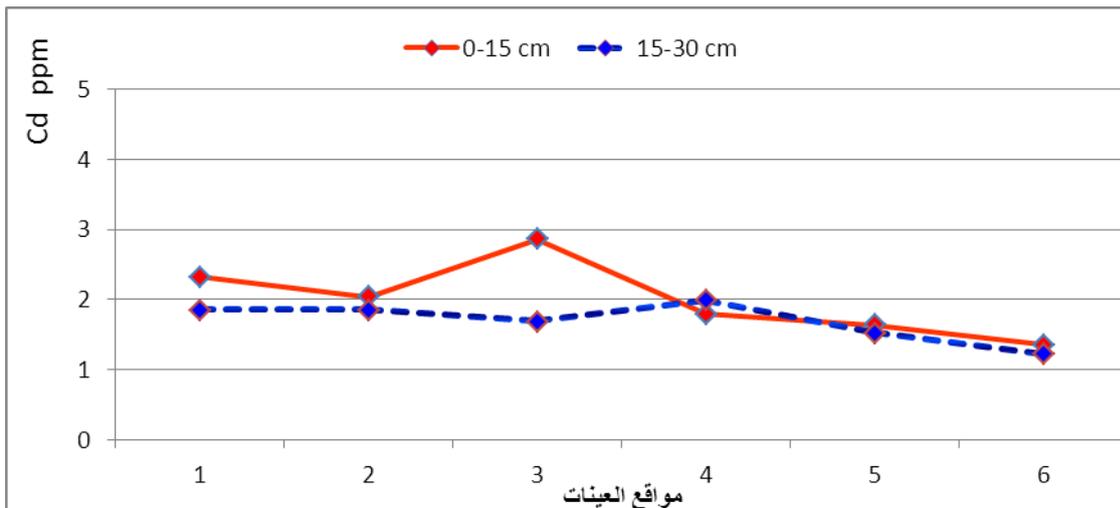
شكل (7): النسبة المئوية من الكمية الكلية للشكل المنحل على العمقين المدروسين

3: عنصر الكاديوم (Cd)

1-3: الكمية الكلية للكاديوم

يعتبر هذا العنصر من العناصر السامة جداً للإنسان والنبات والحيوان والأحياء الدقيقة في التربة حتى ولو كان بكميات منخفضة فيها (Kabata-Pendias, 2011). وتبلغ كميته في مختلف أنواع الصخور قيمة أقل من 0,3 ppm و كذلك تكون كميته منخفضة في القشرة الأرضية وتبلغ وسطياً حوالي 0,1 ppm، ويتراوح محتوى التربة غير الملوثة بين 0.1–0.6 ppm (Scheffer and Schachtschabel, 2008).

نلاحظ من الشكل (8) أن الكمية الكلية لعنصر الكاديوم قد تراوحت ما بين 1.35 ppm و 2.68 ppm على عمق (0-15 cm) وما بين 1.22 ppm و 1.99 ppm على عمق (15-30 cm) في ترب الموقع المدروس. وتشير هذه النتائج إلى ارتفاع محتواها من هذا العنصر نتيجة وجود مصادر تلوث مختلفة في المنطقة المدروسة، حيث تجاوزت قليلاً الحدود المسموح بها عالمياً لهذا العنصر في الترب الزراعية (Kabata-Pendias, 2011) (1.5 ppm).

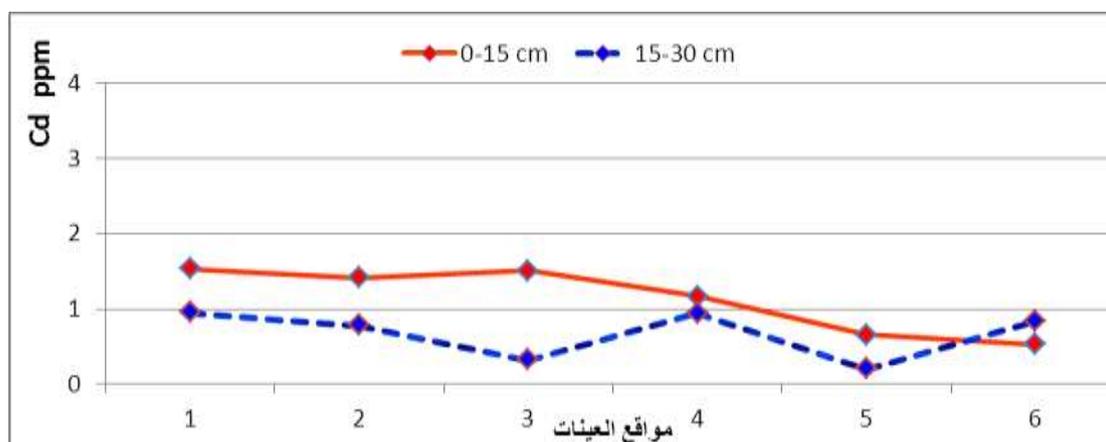


الشكل رقم (8): الكمية الكلية لعنصر الكاديوم في التربة المدروسة على العمقين المدروسين

عند تحليل التباين ومقارنة الفروق المعنوية بين المتوسطات بحساب قيمة أقل فرق معنوي (LSD) عند مستوى معنوية 5% ظهر وجود فرق معنوي في المحتوى الكلي للكاديوم بين العمقين المدروسين ($P < 0.05$). وفي دراسةٍ مماثلةٍ أجريت في تربة لومية رملية واقعة على طرفي دلتا النيجر أشار الباحث إلى تراكم عنصر الكاديوم وزيادة تراكيزه في الطبقة السطحية للتربة مفسراً ذلك بارتباطه بالمواد العضوية فيها (Ogboi, 2012)، في حين تناقصت تراكيزه مع زيادة العمق وقد فسّر Holmgreen وآخرون (1993) هذا المحتوى المنخفض للكاديوم في الطبقة السفلية من التربة بكون التربة الرملية ذات سعة تبادلية كاتيونية منخفضة ونفاذيةٍ عاليةٍ تحول دون الاحتفاظ بالعناصر فيها وتناقص كمياتها مع زيادة العمق.

2-3: كمية الكاديوم المرتبط بالمادة العضوية (Cd-OM)

يتميز هذا العنصر بميله الضعيف لتشكيل معقدات عضوية-معنوية ذوابة، وإلى جانب تفاعل التربة ومحتواها من المادة العضوية تلعب أكاسيد الحديد والمنغنيز دوراً هاماً في حركة هذا العنصر في التربة (Nesafi, 2007). يلاحظ من الشكل (9) ارتفاع محتوى الطبقة السطحية لترب الموقع المدروس (0-15 cm) من الكاديوم مقارنة مع قيم الطبقة الواقعة تحتها (15-30 cm)، حيث تراوحت قيم الكاديوم للشكل (Cd-OM) ما بين 0.53 ppm و 1.5 ppm على عمق (0-15 cm) وما بين 0.2 ppm و 0.95 ppm على عمق (15-30 cm)، لكن هذا الارتفاع غير معنوي لأنه عند تحليل التباين ومقارنة الفروق المعنوية بين المتوسطات بحساب قيمة أقل فرق معنوي (LSD) عند مستوى معنوية 5% ظهر عدم وجود فرق معنوي في كمية الكاديوم المرتبط بالمادة العضوية بين العمقين المدروسين ($P > 0.05$). وتتفق هذه النتائج مع النتائج التي توصل إليها Williams وآخرون (2005) والتي أثبت فيها تراكم الكاديوم في الطبقة السطحية بعد إضافة الحمأة لها ولم تلاحظ أي حركة قوية له باتجاه الأسفل خلال ثمان سنوات من الدراسة وبقاءه بشكل مرتبط بالمواد العضوية بالقرب من السطح.

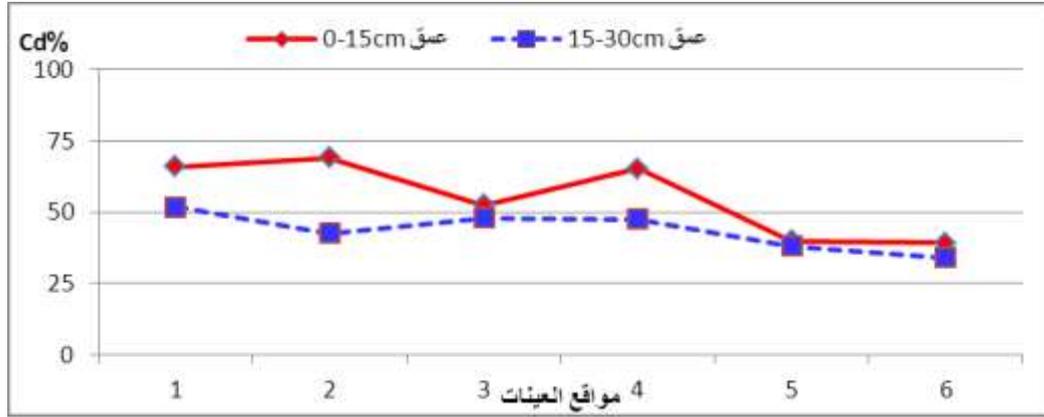


شكل (9): كمية الشكل المرتبط بالمادة العضوية للكاديوم على العمقين المدروسين

كما وتشير دراسات أخرى بوجود خطورة إمكانية تشكيل الكاديوم مع المواد العضوية بأشكال قابلة للتبادل والإتاحة (Marinova and Aydinalp, 2003).

تراوحت النسبة المئوية لكمية الشكل المرتبط بالمادة العضوية من الكمية الكلية لهذا العنصر بين 39% و 69% على عمق (0-15 cm) وبين 34% و 52% على عمق (15-30 cm) (الشكل 10). وقد يعود سبب ارتفاع هذه القيم

إلى ارتباط الكاديوم بالمواد العضوية في الطبقة السطحية للتربة وهذا يتفق مع Dowdy وآخرون (1991)، حيث تم استخدام الحمأة بتطبيقات مختلفة على التربة وتمت مراقبة حركة الكاديوم فيها ولوحظ من خلال هذه الدراسة التي امتدت لمدة 14 عام أن هناك حركة بطيئة للكاديوم باتجاه الأسفل مفسراً ذلك بارتباطه بالمواد العضوية الموجودة في الطبقة السطحية للتربة الغنية بها.

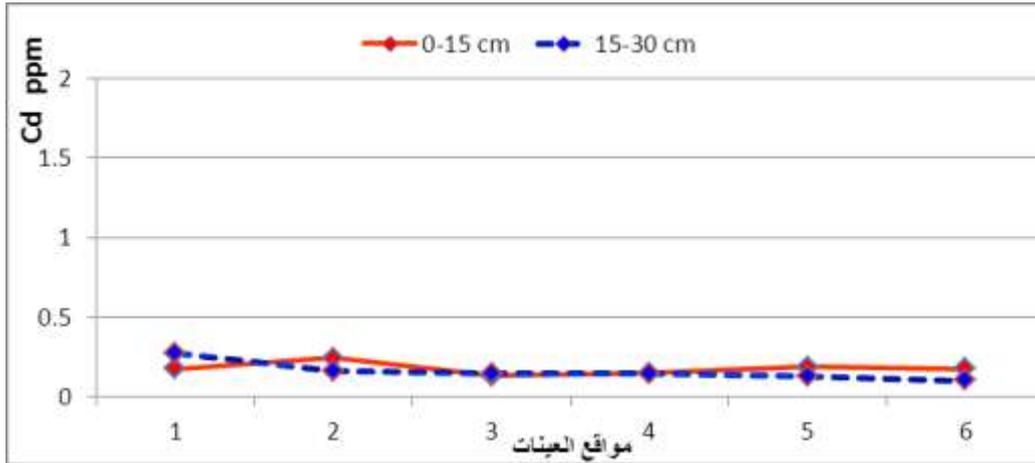


شكل(10): النسبة المئوية من الكمية الكلية للشكل المرتبط بOM من الكاديوم على العمقين المدروسين

كما وتشير النتائج إلى أن النسبة المئوية للشكل المرتبط بالمادة العضوية على العمق (15-30 cm) كانت أقل منها على العمق (0-15 cm) وهذا يعود إلى انخفاض المحتوى العضوي للتربة مع الاتجاه نحو الأسفل، ويتفق ذلك مع دراسة أجراها Appelo ذكر فيها أنه مع زيادة العمق يقل محتوى التربة من الطين والمواد العضوية والغرويات المختلفة وتتناقص السعة التبادلية الكاتيونية للتربة مما يقلل من محتوى الأشكال المدمصة للكاديوم وسواها من العناصر الثقيلة مع زيادة العمق (Appelo and Postma, 1994).

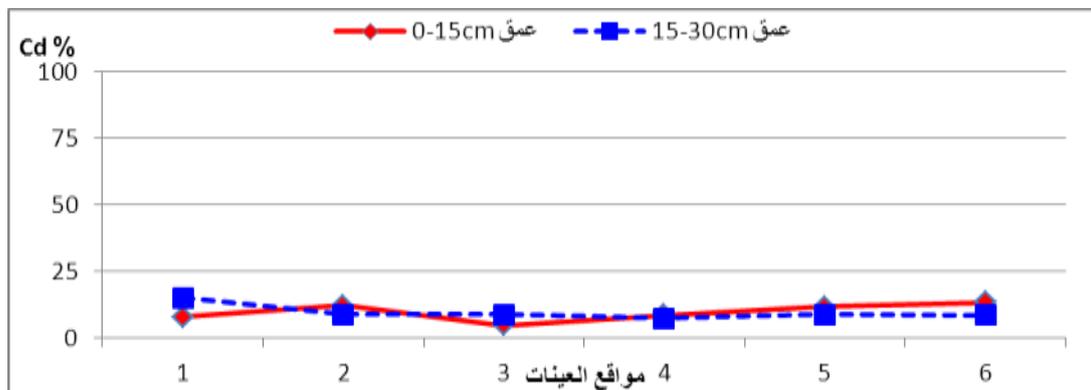
3-3: كمية الكاديوم المنحل بالماء (Cd-H₂O)

يتواجد عنصر الكاديوم في تربة جيدة التهوية وفي الوسط الحامضي على شكل Cd²⁺، ويتميز هذا العنصر بحركته العالية في التربة والتي تتزايد مع انخفاض درجة pH أقل من 6.5، وهي العامل المؤثر على ذوبان وحركة هذا العنصر (Nesafi, 2007). تراوحت كمية الشكل المستخلص بالماء لهذا العنصر بين 0.18 ppm و 0.24 ppm على عمق (0-15 cm) وما بين 0.1 ppm و 0.27 ppm على عمق (15-30 cm) (شكل 11). تشير هذه القيم إلى ارتفاع كمية الشكل المنحل بالماء على الرغم من أن قيم pH قريبة من درجة التعادل، ويمكن تفسير هذه القيم بشكل أساسي إلى مصادر التلوث المتنوعة في المنطقة المدروسة، حيث تتميز العناصر ذات المصدر الصناعي بسهولة وسرعة ذوبانها في التربة مقارنة مع ذات المصدر الطبيعي والتي تكون بشكل غير ذواب ومتجانسة الكمية في الأعماق المختلفة للتربة (Scheffer and Schachtschabel, 2008).



شكل (11): كمية الشكل المنحل بالماء من الكاديوم على العمقين المدروسين

أما بالنسبة للنسبة المئوية للشكل المنحل للماء للكاديوم إلى الكمية الكلية فقد كانت مرتفعة مما يعني خطر انغساله و وصوله إلى المياه الجوفية، حيث تراوحت ما بين 5% و 13% على عمق (0-15 cm) (الشكل 12) وبين 7% و 15% على عمق (15-30 cm) (الشكل 12)، رغم أن درجة الـ pH كما ذكر سابقاً لا تساعد على انحلاله، ويعود ذلك للانحلال الكبير للكاديوم قياساً بغيره من العناصر ضمن مختلف الظروف يعود إلى طبيعة هذا العنصر فهو في الأصل يعد من أكثر العناصر ذوبانيةً وحركةً من بين العناصر الثقيلة في التربة (McBride, 1994).



شكل (12): النسبة المئوية من الكمية الكلية للشكل المنحل من الكاديوم على العمقين المدروسين

وتفسر هذه النتيجة بشكل العنصر المتحرر من مصدر التلوث به وليس بدرجة الـ pH كونها متعادلةً ولا تساعد على ذوبان الكاديوم في محلول التربة الذي يذوب ضمن ظروف الـ pH المنخفض كما ذكر McGrath وآخرون (2007) حيث أشار إلى أن انخفاض الـ pH يسبب انحلال الكاديوم ويقلل من امتصاصه على السطوح الفعالة في التربة مما يزيد تراكيز الشكل المنحل منه.

الاستنتاجات والتوصيات:

الاستنتاجات:

- ترب الموقع المدروس ملوثة بالرصاص والكاديميوم ولكن كانت الكمية الكلية لهما ضمن الحدود الطبيعية المسموح بها في الأراضي الزراعية.
- ارتفاع كمية الشكل المرتبط بالمادة العضوية لكلا العنصرين المدروسين نظراً لميلهما للارتباط بالمواد العضوية في التربة لاسيما في الطبقة السطحية.
- ارتفاع كمية الشكل المنحل لكلا العنصرين مما يعني إمكانية خطر امتصاصهما من قبل النبات وإمكانية انغسالهما باتجاه المسطحات المائية والمياه الجوفية.
- توجد علاقة ارتباط قوية وإيجابية بين الشكل المرتبط بالمادة العضوية للرصاص ومحتوى التربة من المادة العضوية في حين كانت ضعيفة مع درجة الـ pH .

التوصيات:

إجراء دراسات موسعة لترب الموقع المدروس من خلال التعرف على ديناميكية عناصر أخرى في هذا الموقع.

المراجع:

- 1- ALLOWAY, J. B. *Zinc in Soil Sand Crop Nutrition*. Second Edition, published by IZA (International Zinc Association) and IFA (International Fertilizer Industry Association), Brussels, Belgium and Paris, France, 2008, 14-20.
- 2- ALLOWAY, J. B and ASHOWRTH, J. D. *Influence of Dissolved Organic Matter on the Solubility of Heavy Metals in Sewage-Sludge-Amended Soils*. Communications in Soil Science and Plant Analysis, Vol. 39, 2008, 538-550.
- 3- Alloway, J. B. *Schwermetalle in Böden Analytik, Konzentrationen, Wechselwirkungen*. Springer, Verlag, Berlin, Heidelberg, 1999, 540.
- 4- ABIGAIL, A; SEAN, D; JULIANNE, L; ERIN, S. *Leaching of Metals in to Ground Water-Understanding the Causes and an Evaluation of Remedial Approaches*. A Major Qualifying Project Report Submitted to the Faculty of Worcester Polytechnic Institute in partial fulfillment of the requirements for the Degree of Bachelor of Science, Project Number. JYP-1101, 2012, 3.
- 5- ANDERSON, B. *Cadmium and Lead distribution in soil Environ*. Sci. Tech, Vol. 11, 2007, 1201 -1207.
- 6- APPEL. C and MA. L. *Concentration, pH, and Surface Charge Effects on Cadmium and Lead Sorption in Three Tropical Soils*. J. Environ, Qual. 31, Florida, 2002, 581-589.
- 7- APPELO, C. A. J and POSTMA, D. *Geochemistry, Groundwater and Pollution*. 2nd edition. Balkema Publishers, Rotterdam, The Netherlands, 1994.
- 8- BLANCHARD, E; BRAND, P; TRASSARD, S; GOUDEAU, A; ROINGEARD, P. *Hepatitis C Virus-Like Particle Morphogenesis*. Journal of Virology, Vol. 76, No. 8, Tours, France, 2002, 4073-4079.
- 9- CHAN, Y. *Increasing soil organic carbon of agricultural land. Profitable and Sustainable Primary Industries*, Primefact. 735, 2008.
- 10- CHANG, E; JOHN, P; PERLINS, H. F. A. *Recycling wastes in agriculture, Heavy metal bioavailability*. Agric. Ecosyst. Environ, Vol. 27, 2004, 493-503.

- 11- CHEN, Y; LIU, Y; LIN, A; KONG, X; LIU, D; LI, X; ZHANG, Y; GAO, Y; WANG, D. *Mapping of Cu and Pb Contaminations in Soil Using Combined Geochemistry, Topography, and Remote Sensing: A Case Study in the Le'an River Floodplain, China*. International Journal of Environmental Research and Public Health, Vol. 9, 2012, 1874-1886.
- 12- DOWDY, R.H; LATTERELL, J; HINESLY, T.O. *Trace metal movement in Agricochraulf, following 14 years of annual sludge applications*. J. Environ, Qual, Vol. 20, 1991, 119-123.
- 13- DRZEWIECKA, K; BOROWIAK, K; MLECZEK, M; ZAWADA, I; GOLINSKI, P. *Cadmium and Lead Accumulation in Two Littoral Plants of Five Lakes in Poznan, Poland*. Acta Biologica Cracoviensia, Series Botanica, Vol. 2, No. 52, 2010, 59-68.
- 14- EID, M. A. *Phytoremediation of Soil Heavy Metals by Some Fast Growing Halophytes and Maize Plants*. Journal of American Science, Vol. 7, No. 9, 2011, 8-14.
- 15- FAO. *Management of gypsiferous soils*. Soils Bull, No. 62, Food and Agriculture Organization, Rome, Italy, 1990.
- 16- FINZGAR, N; TLUSTOS, P; LESTAN, D. *Relationship of soil properties to fractionation, bioavailability and mobility of lead and zinc in soil*. Plant Soil Environ, Vol. 5, No. 53, 2007, 225-238.
- 17- HOLMGREEN, G.G; MEYER, M.W; CHAREY, R.I. *Cadmium, Lead, Zinc, Copper and Nickel in Agricultural soil of the United States of America*. Environ. Qual, Vol. 22, 1993, 335-348.
- 18- HOMAEE, M; JAFARNEJADI, R. A; SAYYAD, G; BYBORDI, M. *Heavy metal contaminated soils, Spatial variability of cadmium concentration in wheat farm soils*. 19th World Congress of Soil Science, Soil Solutions for a Changing World, 2010, 243-246.
- 19- KABATA-PENDIAS, A. *Trace Elements in Soils and Plants*. Fourth Edition, Taylor and Francis Group, 2011, 534.
- 20- KABATA-PENDIAS, A and MUKHERJEE, B. A. *Trace Elements from Soil to Human*. Springer Berlin Heidelberg, New York, 2007, 550.
- 21- KARAK, T; DAS, K. D; SINGH, K. U; MAITI, D. *Influence of pH on Soil Charge Characteristics and Cadmium Sorption in Some Noncontaminated Soils of Indian Subtropics*. The Scientific World Journal, Vol. 5, 2005, 183-194.
- 22- KUMAR, D. S and SRIKANTASWAMY, S. *Heavy metals pollution assessment in industrial area soil of Mysore city, Karnataka, India*. Journal of Applied Sciences and Engineering Research, Vol. 1, Issue. 4, 2012, 604-609.
- 23- LEBLEBICI, Z and AKSOY, A. *Growth and Lead Accumulation Capacity of Lemnaminor and Spirodelapolyrhiza (Lemnaceae): Interactions with Nutrient Enrichment*. Water, Air, Soil Pollut, Vol. 214, 2011, 175-184.
- 24- LONE, I. M; HE, Z; STOFFELLA, J. P; YANG, X. *Phytoremediation of Heavy Metal Polluted Soils and Water: Progresses and Perspectives*. Journal of Zhejiang University Science, Vol. 9, No. 3, 2008, 210-220.
- 25- MARINOVA, S and AYDINALP, C. *Distribution and Forms of Heavy Metals in Some Agricultural Soils*. Polish Journal of Environmental Studies, Vol. 12, No. 5, 2003, 629-633.
- 26- MCBRIDE, M. B. *Environmental chemistry of soils*. New York, Oxford University Press, 1994.

27- MCGRATH, A. E; UPSON, G. L; CALDWELL, M. D. *Evaluation and Mitigation of Landfill Gas Impacts on Cadmium Leaching from Native Soils*. Ground Water Monitoring and Remediation Journal compilation, Journal compilation, Vol. 27, No. 4 , 2007, 99-109.

28- MCLEAN, E. O. *Soil pH and lime requirement, chemical and microbiological properties*. Soc. Agron, Madison, USA, 1982, 199-224.

29- MEINERT, R. A; MORRIS, T. F; PETTINELLI, D. *Liming and Fertilizing Forage Crops in Connecticut*. Soil Nutrient Analysis Laboratory, University of Connecticut, Departments of Extension and Plant Science and Landscape Architecture, College of Agriculture and Natural Resources, 2011, 1-5.

30- MILLER, S. G; MCCOMB, J; HENTZ, S; BEGONIA, M; BEGONIA, G. *Effects of Lead on Plant Growth, Lead Accumulation and Phytochelatin Contents of Hydroponically - Grown Sesbania Exaltata*. World Environment, Vol. 2, No. 3, 2012, 38-43.

31- NAVAS, A and LINDHORFER, H. *Geochemical Speciation of Heavy Metals in Semiarid Soils of The Central Ebro Valley (Spain)*. Environment International, Vol. 29, 2003, 61- 68.

32- NESAFI, I. *Bindungsformen und Vorräte von Schwermetallen und Arsen in flugasche belasteten Waldböden der DübenerHeide und der Oberlausitz*. Fakultät Forst, Geo- und Hydrowissenschaften der Technischen Universtät Dresden, Dis, 2007, 372.

33- OGBOI, E. *Heavy Metal Movement in Crude Oil Polluted Soil in Niger Delta Region*. Journal of Agriculture and Veterinary Sciences, Vol. 4, 2012, 1-8.

34- PADMAVATHIAMMA, K. P and LI, Y. L. *Phytoremediation Technology: Hyper-accumulation Metals in Plants*. Water, Air, Soil Pollut, Vol. 184, 2007, 105-126.

35- PICCOLO, A; CONTE, P; HALIM, M. *Potential Availability of Heavy Metals to Phytoextraction From Contaminated Soils Induced by Exogenous Humic Substances*. Chemosphere, Vol. 52, 2003, 265-275.

36- PREMARATHNA, P. M. H; INDRARATNE, P. S; HETTIARACHCHI, G. *Heavy Metal Contaminated Soils, Heavy Metal Concentration in Crops and Soils Collected From Intensively Cultivated Areas of Sri Lanka*. 19th World Congress of Soil Science, Soil Solutions for a Changing World, , 2010, 122-125.

37- RAHIMI, M; FARHADI, R; BALASHAHRI, S. M. *Effects of Heavy Metals on The Medicinal Plant*. International Journal of Agronomy and Plant Production, Vol. 3, No. 4, 2012, 154-158.

38- RICHARDS, L. A. *Diagnosis and improvement of saline and alkali soils*. USDA Agric, Handbook. 60, Washington, 1954, 160.

39- RIEUWERTS, J. S; THORNTON, I; FARAGO, M. E; ASHMORE, M. R. *Factors influencing metal bioavailability in soils: preliminary investigations for the development of a critical loads approach for metals*. Chem. Spec. Bioavail, Vol. 10, 1998, 61-75.

40- SCHEFFER and SCHACHTSCHABEL. *Lehrbuch der Bodenkund*, Spektrum Akademischer Verlag GmbH, Heidelberg, Berlin, 2008, 583.

41- SHIRKOVA, Y; FORKUTSA, I; SHARAFUTDINOVA, N. *Use of electrical conductivity instead of soluble salts for soil salinity monitoring in Central Asia*. Irrigation and Drainage Systems, 14, 2000, 199-205.

42- WALKLEY, A and BLACK, C. A. *An examination of degtjareff method for determination soil organic matter and a proposed modification of the chromic acid titration method*. Soil Sci, Vol. 37, 1943, 29-38.

43- WILLIAMS, O. E; VLAMIS, J; COREY, E. *Heavy metals movement in sludge amended soils, a nine year study*. Soil Sci, Vol. 163, 2005, 124-131.

44- YADAV, K. S. *Heavy Metals Toxicity in Plants: An Overview on The Role of Glutathione and Phytochelatins in Heavy Metal Stress Tolerance of Plants*. South African Journal of Botany, Vol. 76, 2010, 167-179.

45- YUBOT, Y. A; ADOUBY, K; TROKOUREY, A; YAO, B. *Cadmium, Copper, Lead and Zinc Speciation in Contaminated Soils*. International Journal of Engineering Science and Technology, Vol. 2, No. 5, 2010, 802-812.

46- Zeien, H. *Chemische Extraktionenzur Bestimmung der Bindungs formen von Schwermetallen in Böden*. Bonner Bodenkundliche Abhandlungen Band 17, Rheinische Friedrich, Wilhelms, Universität, Bonn, 1995, 284.

47- ZERBE, J; SOBCZYNSKI, T; ELBANOWSKA, H; SIEPAK, J. *Speciation of Heavy Metals in Bottom Sediments of Lakes*. Polish Journal of Environmental Studies, Vol. 8, No. 5, 1999, 331-339.