

اندازه گیری میزان آلودگی ناشی از فلزات سنگین نیکل ، سرب و جیوه در رسوبات خلیج فارس / منطقه عملیاتی عسلویه

◀ محمد ربانی^۱، اسداله جعفر آبادی آشتیانی^۲، امیرعبداله مهرداد شریف^۳

چکیده

آبهای منطقه عسلویه در خلیج فارس به دلیل موقعیت استثنائی خود که محل احداث تعداد زیادی پالایشگاه گاز و کارخانه پتروشیمی است، به طور مستقیم و غیر مستقیم در معرض ورود آلاینده های مختلف آلی و معدنی قرار دارد.

با توجه به موقعیت منطقه و به علت تحقیقات محدودی که تا کنون در منطقه عسلویه صورت گرفته است، مطالعه و تحقیق حاضر بر روی رسوب های این منطقه برای اندازه گیری میزان آلودگی ناشی از فلزات سنگین سرب، نیکل و جیوه انجام شده است تا بتوان از نتایج بدست آمده برای مقایسه میزان آلودگی ناشی از این فلزات در سالهای آینده که تعداد زیادی از پالایشگاه های گاز و کارخانه های پتروشیمی مشغول به کار و فعالیت می شوند استفاده کرد.

اندازه گیری براساس استانداردهای رایج و به وسیله دستگاه جذب اتمی انجام شده است و نتایج بدست آمده در مقایسه با میزان این عناصر در رسوب های برخی نقاط دیگر خلیج فارس (جدول ۴-۶) و میانگین عناصر در رسوبهای جهانی (جدول ۵) بیان کننده غلظت کم فلزات سنگین در آب و رسوب های منطقه است.

حداقل و حداکثر غلظت فلزات اندازه گیری شده بر حسب ppm

به شرح زیر است:

Pb در رسوب (۲۹/۵ - ۲۰/۲) ، Ni در رسوب (۲۷/۲ - ۱۹/۹) ، Hg در رسوب (۰/۲۵ - ۰/۰۲) بر حسب ppm.

واژه های کلیدی : عسلویه ، آلودگی ، خلیج فارس ، فلزات سنگین.

۱. استاد یار دانشگاه آزاد اسلامی

۲. کارشناس ارشد شیمی دریا، دانشگاه آزاد اسلامی ، دانشکده علوم و فنون دریایی

۳. استادیار دانشگاه آزاد اسلامی، دانشکده علوم و فنون دریایی



تشنج و نیز سرطان سینه‌ها می‌شود. [۶و۵] فلز سرب در رسوب گذاری مانند کلسیم عمل می‌کند و این دلیل موجهی برای غلظت بالای سرب در اسکلت انسان است که باعث ایجاد تومورهای کلیوی و سرطانهای مختلف می‌شود. همچنین این فلز تمایل به ترکیب با گلبولهای قرمز را نیز دارد.

از آنجا که مقدار سرب در بدن انسان بستگی به عوامل گوناگون دارد، کودکان و نوجوانان بیشتر در معرض آلودگی با سرب قرار دارند و در این میان کودکان حساسترین افراد از حیث بدنی و تاثیر پذیری هستند. [۷ و ۱۳]

با توجه به خطرات فلزات سنگین، اندازه‌گیری این فلزات در رسوب‌ها باید بطور دائم انجام گیرد تا غلظت آنها از حد مجاز زیاده‌تر نشود و موجب بیماری نگردد.

افزایش فعالیت‌های صنعتی و پالایشگاهی در منطقه عسلویه منجر به افزایش آلاینده‌های مختلف شده که بخش عمده‌ای از آنها وارد آبهای خلیج فارس می‌شود و انتظار می‌رود در سالهای آینده نیز میزان تولید این آلاینده‌ها به صورت چشم‌گیری افزایش یابد. عامل اصلی انتخاب این منطقه برای انجام این تحقیق نیز همین مسئله بوده است تا بتوان از نتایج بدست آمده در حال حاضر و مقایسه آن با نتایج بعدی در آینده، روند تغییر میزان فلزات سنگین را در این منطقه مشخص کرده و در صورت افزایش قابل توجه، از ورود فاضلاب پالایشگاههای گاز و کارخانه‌های پتروشیمی به آبهای خلیج فارس جلوگیری کرد و یا اینکه قبل از ورود به دریا تا حد قابل قبولی فاضلابهای مربوطه تصفیه نمود.

مواد و روش‌ها

نمونه‌برداری از رسوب‌ها در منطقه عملیاتی عسلویه (در عرض جغرافیایی ۲۷ درجه و طول جغرافیایی ۵۲ درجه شرقی) در خلیج فارس بعد از تعیین ایستگاههای مختلف در دو نوبت، یکی در خرداد و دیگری در شهریور ۱۳۸۵ به کمک دستگاه نمونه برداری گراپ مدل اکمن (EKMAN) با ابعاد (۱۵×۱۵) انجام گرفت (این دستگاه عمدتاً برای نمونه برداری رسوب‌های سطحی جهت تعیین دانه بندی رسوب و سنجش فلزات سنگین به کار می‌رود)، سپس نمونه‌ها به صورت منجمد جهت آماده سازی و اندازه‌گیری فلزات آنها به آزمایشگاه منتقل

حفاظت از محیط زیست که نسل امروز و نسلهای آینده باید در آن حیات اجتماعی رو به رشد داشته باشند یک وظیفه عمومی تلقی می‌گردد. امروزه به علت رشد صنعتی، اکثر کارخانه‌ها، نیروگاهها و پالایشگاهها با آب سرو کار دارند و نتیجه آن آلودگی آب است به همین خاطر باید نسبت به سیستم‌های آبی، انواع منابع آلوده کننده، اثرات آلودگی، روشهای دفع آلودگی و روشهای پیش‌گیری از آلودگی اطلاع کافی داشته باشیم. [۹]

خلیج فارس از جنبه‌های مختلف اهمیت دارد از جمله: ذخایر عظیم نفت و گاز، منابع غذایی، تنوع زیستی و ذخایر عظیم کانی. علاوه بر این عمده ترین آبراه حمل و نقل مواد نفتی جهان نیز محسوب می‌شود. آلودگی آنها توسط فلزات سنگین باعث به خطر افتادن حیات گونه‌های دریایی در منطقه شده و شرایط محیطی نامطلوبی برای رشد و نمو آنها فراهم می‌آورد که عواقب وخیمی در آینده در پی خواهد داشت.

مهمترین بیماری ناشی از ترکیبات آلی جیوه عبارتند از: اختلال در حس لامسه، بینایی و شنوایی، کوچک شدن صورت، اختلال در سیستم عصبی، اختلال کروموزومی و ناقص الخلقگی و سایر آسیب‌هایی که در نهایت منجر به مرگ می‌شوند.

مسمومیت با ترکیبات معدنی جیوه بطور قابل ملاحظه‌ای با ترکیبات آلی آن تفاوت دارد این ترکیبات در کلیه، کبد به ویژه مجاری ادرار جمع و به این اعضا آسیب می‌رسانند.

حساسیت به جیوه در کودکان نسبت به بزرگسالان بیشتر است و بیشترین مقدار این حساسیت تا سن ۶ سالگی می‌باشد. خوردن مقدار کمی از متیل مرکوری می‌تواند از سد خونی- مغزی و نیز جفت و جنین عبور کرده و باعث صدمات عصبی هم قبل از تولد و هم بعد از تولد گردد. اثرات مضر جیوه که از مادر به جنین در حال رشد انتقال داده می‌شود شامل صدمه مغزی، عدم رشد فکری، عدم هماهنگی، کوری، حمله ناگهانی و ناتوانی در صحبت کردن می‌باشد. [۵ و ۱۴]

مطالعه روی کارگران پالایشگاهها حاکی از آن است که نیکل باعث سرطان حنجره و بینی، شش و ناهنجاریهای مثل اگزوسفالی، پوکی استخوان، به هم خوردن ذایقه در جنین پستانداران، تاثیر بر سیستم عصبی، تاثیر بر عضلات دستگاه تنفسی و قلب، ایجاد سردرد، گیجی

جدول ۱: مقادیر فلزهای سرب، نیکل و جیوه در رسوب‌های منطقه عسلویه در فصل بهار بر حسب ppm

ایستگاه	میانگین سه بار اندازه‌گیری سرب و انحراف استاندارد	میانگین سه بار اندازه‌گیری نیکل و انحراف استاندارد	میانگین سه بار اندازه‌گیری جیوه	ضریب همبستگی سرب و نیکل
S1A	۲۵ ± ۰/۸	۲۱ ± ۰/۷	< ۰/۰۲	۰/۰۵۳
S1B	۲۶ ± ۰/۹	۱۹/۹ ± ۰/۸	< ۰/۰۲	
S2A	۲۳/۵ ± ۰/۶	۲۲/۷ ± ۰/۹	< ۰/۰۲	
S2B	۲۴ ± ۰/۸	۲۳ ± ۰/۶	< ۰/۰۲	
S3A	۲۷ ± ۰/۵	۲۰/۵ ± ۰/۶	< ۰/۰۲	
S3B	۲۶/۷ ± ۰/۷	۲۱/۳ ± ۰/۷	< ۰/۰۲	
S4A	۲۷/۸ ± ۰/۸	۲۳ ± ۰/۶	< ۰/۰۲	
S4B	۲۸/۴ ± ۰/۹	۲۲/۴ ± ۰/۵	< ۰/۰۲	
S5A	۲۰/۵ ± ۰/۶	۲۰/۷ ± ۰/۸	< ۰/۰۲	
S5B	۲۰/۷ ± ۰/۵	۲۱/۲ ± ۰/۹	< ۰/۰۲	

جدول ۲: مقادیر فلزات سرب، نیکل و جیوه در رسوبهای منطقه عسلویه در فصل تابستان بر حسب ppm

ایستگاه	میانگین سه بار اندازه گیری سرب و انحراف استاندارد	میانگین سه بار اندازه گیری نیکل و انحراف استاندارد	میانگین سه بار اندازه گیری جیوه	ضریب همبستگی سرب و نیکل
S1A	23/5 ± 0/8	27 ± 0/4	< 0/025	0/409
S1B	1 ± 22/5	29/5 ± 0/6	< 0/025	
S2A	24 ± 0/45	27/5 ± 0/7	< 0/025	
S2B	21/7 ± 0/5	28/7 ± 0/5	< 0/025	
S3A	22/5 ± 0/7	21/7 ± 0/9	< 0/025	
S3B	24/5 ± 0/8	29/7 ± 0/4	< 0/025	
S4A	27/2 ± 0/6	20/2 ± 0/5	< 0/025	
S4B	24/5 ± 0/5	29/2 ± 0/8	< 0/025	
S5A	23/7 ± 0/34	22 ± 0/4	< 0/025	
S5B	24/2 ± 0/4	22/5 ± 0/6	< 0/025	

نمونه اضافه کرده و تا زمان هضم کامل بر روی حمام بخار نمونه‌ها را حرارت می‌دهیم تا خشک شود، بعد آن را به وسیله HCl یک نرمال به حجم ۵۰ میلی لیتر می‌رسانیم، در این زمان نمونه آماده تزریق به دستگاه جذب اتمی می‌باشد.
(مدل دستگاه ۱۱۰-GTA - AA۲۲۰). [۲ و ۱۲]

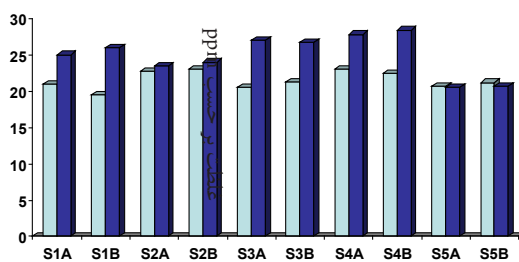
نتایج بدست آمده

در بررسی‌های به عمل آمده و پس از انجام آزمایش‌های لازم نتایج بدست آمده در جداول ۱ و ۲ و نمودارهای ۱ و ۲ ارائه شده است. البته برای مقایسه نتایج بدست آمده با مقادیر آنها در برخی نقاط دیگر، جداول ۳، ۴، ۵ ارائه شده است.

بحث و بررسی نتایج

مقادیر به دست آمده از آزمایش‌ها بر روی نمونه‌های رسوب در منطقه مورد مطالعه (منطقه عملیاتی عسلویه) (جدول ۱ و ۲)، بیان کننده آن است که در کلیه ایستگاه‌ها با توجه به غلظت استاندارد این عناصر در فاضلاب‌ها جهت تخلیه به آب‌های سطحی (نیکل ۲ ppm، سرب ۱ ppm و جیوه به مقدار ناچیز) و میانگین این عناصر در رسوب‌های جهانی (نیکل ۲۳ ppm و سرب ۱۹ ppm) مقدار این عناصر کم و ناچیز است که می‌تواند منشأ طبیعی داشته، یا ناشی از عملیات احداث اسکله‌ها در دریا باشد، که در اثر مرور زمان در بستر رسوبات جمع شده‌اند. البته این مقدار آلودگی مربوط به پالایشگاه‌های گاز

نمودار ۱: مقادیر فلزات نیکل و سرب در نمونه رسوبهای منطقه عسلویه در فصل بهار بر حسب ppm



ایستگاه نمونه برداری

شدند. ابتدا نمونه‌ها را در مجاورت هوا قرار دادیم تا از حالت انجماد خارج شوند و سپس به مدت ۲۴ ساعت در داخل آون در دمای ۷۰ درجه سانتی گراد قرار دادیم تا کاملاً خشک شوند، در مرحله بعد آنها را الک کرده و ذرات کمتر از ۶۳ میکرون آن را جدا نموده و درهون عقیق به صورت پودر درآورده سپس ۰/۵ گرم از نمونه را وزن کرده و با روش هضم کامل آن را جهت تزریق به دستگاه آماده کردیم. [۵ و ۸]

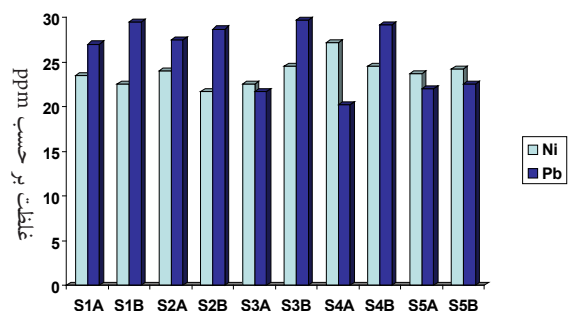
روش هضم کامل

۰/۵ گرم از نمونه را داخل بشر تفلونی ریخته سپس ۲ تا ۳ قطره محلول HCl ۰/۱ مولار به آن اضافه می‌کنیم تا از حالت جوش و خروش ناشی از افزایش اسیدهای قوی جلوگیری کنیم (حالت جوش و خروش به خاطر گاز CO₂ است).

بعد از چند لحظه ۷ میلی لیتر هیدرو فلئوئوریک اسید به آن اضافه نموده و تا نزدیکی خشک شدن بر روی حمام بخار حرارت می‌دهیم (هیدروفلئوئوریک اسید باعث شکستن پیوندهای سیلیکاتی موجود در رسوب می‌شود). سپس به آن ۷ میلی لیتر مخلوط اسیدی (3HCl+HNO₃) اضافه کرده و تا زمانی که فقط یک میلی لیتر از محلول در بشر باقی بماند نمونه را بر روی حمام شن حرارت می‌دهیم.

در این لحظه نمونه به رنگ زرد مایل به سبز در می‌آید. به عنوان آخرین مرحله هضم کامل ۵ میلی لیتر پرکلریک اسید (HClO₄) به

نمودار ۲: مقادیر نیکل و سرب در نمونه رسوبهای منطقه عسلویه در فصل تابستان بر حسب ppm



ایستگاه نمونه برداری

جدول ۳: غلظت فلزات سنگین در رسوبهای نواحی مختلف دنیا به ازای وزن خشک بر حسب ppm [۱۳]

مکان	اسکاتلند	جنوب غربی انگلستان	رسوبات مناطق کم عمق ژاپن
عنصر			
Ag	۰/۲	۰/۱	-
Cd	۱/۶	۰/۱	۰/۲۲
Cr	۳۳	۹	۳۰
Cu	۱۶	۴۴	۲۷
Fe	۱/۴	۲/۷۷	۳/۹۷
Mn	۳۵۵	۲۹۰	۳۹۰
Ni	۳۰	۲۸	۱۴
Pb	۹/۲	۵۰	۵۵
Zn	۸۵	۱/۲	۵۱

غلظت کلی این عناصر کم است، در دو فصل مختلف تغییر چندانی در میزان غلظت آنها دیده نشده است.

علاوه بر این اختلاف کم این عناصر در دو فصل را می توان به تبخیر آب یا ورود آن از منابع آلوده کننده دیگر به جلیخ فارس دانست.

نتیجه گیری

با توجه به نتایج به دست آمده از آزمایشها بر روی فلزات سنگین نیکل، سرب و جیوه در منطقه عسلویه در خلیج فارس و مقایسه مقدار آنها با مقدار حد مجاز آنها در فاضلابها جهت تخلیه به آبهای سطحی و مقدار آنها در برخی نقاط دنیا (جدول ۵) و مقادیر این عناصر در برخی نقاط خلیج فارس (جدول ۴ و ۶) و با توجه به ضریب همبستگی بین عناصر سرب و نیکل که نشان دهنده عدم وجود ارتباط معنی دار بین آنهاست می توان نتیجه گرفت که در زمان انجام تحقیق رسوبهای منطقه عملیاتی عسلویه دارای مقدار بسیار کمی از آلودگی فلزات نیکل، سرب و جیوه می باشد. البته این مقدار کم مربوط به پالایشگاههای گاز نیست زیرا مقدار این عناصر در ایستگاه شاهد (شماره ۵) با سایر ایستگاههای دیگر

نیست زیرا مقدار آن در ایستگاه شاهد (شماره ۵) با بقیه ایستگاهها تفاوت چشمگیری ندارد.

مقایسه مقادیر این عناصر در منطقه مورد مطالعه با مقادیر آنها در پوسته زمین و میانگین آنها در رسوبهای جهانی (جدول ۵) همچنین مقایسه آنها با برخی نقاط دیگر دنیا (جدول ۳، ۴، ۵) نشان دهنده آن است که فعالیتهایی که تاکنون در این منطقه انجام شده است منجر به آلودگی منطقه نشده است البته باید توجه داشت که کارخانههای پتروشیمی هنوز در این منطقه شروع به فعالیت نکرده اند زیرا یکی از آلایندههایی که این صنایع ایجاد می کنند مربوط به فلز جیوه می باشد ولی نتایج به دست آمده به خصوص در مورد جیوه نشان دهنده مقدار بسیار کم این فلز در منطقه مورد مطالعه است. البته برخی عوامل دیگر مانند جریانهای دریایی عمقی و سطحی و خود پالایی منطقه نیز می تواند دلیل دیگری بر غلظت کم این عناصر باشد. همچنین مقایسه مقادیر غلظت فلزات در دو فصل سال بهار و تابستان (نمودار ۲) نشان دهنده آن است که میزان تغییرات دمایی و فصلی بر روی غلظت این عناصر در رسوبات تاثیر چندانی ندارد، البته افزایش میزان شوری یکی از عوامل موثر برای افزایش غلظت این عناصر در رسوبها می باشد ولی چون

جدول ۴: نتایج اندازه گیری فلزات سنگین در بعضی نقاط خلیج فارس به ازای وزن خشک بر حسب ppm [۱۶ و ۱۳]

عنصر	سال تحقیق	نیکل	روی	مس	سرب	کادمیم	کبالت	آهن
سواحل								
کویت	۱۹۷۶	۹۷	۴۵	۲۱	۲۳	۱/۵	-	۱/۵
کویت	۱۹۸۲	۹۱	۵۷	۲۳	۲۷	۱/۹	-	۱/۶
جزیره خارک	۱۹۹۰	۴۴	۱۳۷	۳۱	۳۳	۵	-	۰/۴۶
کویت	۱۹۹۲	۱۸۵/۵	۱۱۲	۳۹/۱	-	-	۳۲/۲	۲/۲۶
عربستان	۱۹۹۲	۴۱/۶	۲۶/۳	۹/۹	-	-	۶	۰/۵۳

جدول ۵: مقایسه مقدار برخی عناصر پوسته زمین با رسوبات جهانی [۱۳]

عنصر	Mn*	Co*	Cu*	Zn*	Pb*	Ni*	محیط زمین شناسی
	۹۵۰	۲۰	۵۰	۷۵	۱۴	۸۰	میانگین عناصر در پوسته زمین
	۷۷۰	۱۴	۳۳	۹۵	۱۹	۵۲	میانگین عناصر در رسوبات جهانی

* بر حسب ppm

عناصر در منطقه به طور متوالی انجام شود زیرا ممکن است با فعالیت پالایشگاه‌های گاز و کارخانه‌های پتروشیمی میزان آلودگی افزایش یابد و باعث آلودگی منطقه شود.

تفاوت چندانی ندارد البته هنوز تعداد زیادی از پالایشگاه‌های گاز و کارخانه‌های پتروشیمی مشغول به فعالیت نشده‌اند.

نتیجه تحقیق حاضر می‌تواند مبنایی برای مقایسه غلظت این عناصر در آینده باشد. پیشنهاد می‌شود که اندازه‌گیری غلظت این

جدول ۶: میزان غلظت فلزات سنگین در رسوبات سطحی بر حسب ppm در نمونه خشک رسوب [۱۳]

ایستگاه	عنصر	کروم	کادمیم	مس	نیکل	سرب	روی
۱- رودخانه کل (شور)	۹۴	۲/۹۷	۱۳/۳۵	۸۴/۵	۳۴/۹۸	۳۱/۵۳	
۲- تنگه خوران (پل خلیج فارس)	۹۹/۸۷	۲/۵۳	۱۳/۴۵	۸۶/۶	۳۷/۸۷	۳۰/۴۸	
۳- روبروی تنگه خوران (غرب تنگه)	۸۷/۱	۳/۵۵	۶/۷۶	۵۴/۳۵	۳۶/۷۸	۲۰/۹۸	
۴- روبروی بندر لافت	۶۲/۱	۲/۵۵	۵/۶	۴۰	۲۵	۱۴/۴۴	
۵- گورزین	۸۰	۳/۷۹	۱۷/۵۴	۱۰۲/۸۲	۳۴/۵۲	۳۹/۱۷	
۶- بندر خمیر	۹۱/۴۲	۳	۱۷/۵۴	۸۲/۶۱	۳۹/۶۴	۳۱	
۷- ترعه خوران	۷۱/۵۳	۲/۷۲	۱۴/۹۱	۸۲	۴۵/۸۵	۳۴/۸۴	
۸- روبروی بندر گوران	۶۴/۲۷	۳	۱۰/۵۷	۵۴/۱	۲۶/۹۱	۲۷۰۳۶	

فهرست منابع

- ۱- سینا علی اکبر ۱۳۶۹، منابع اقتصادی خلیج فارس، مجموع مقالات خلیج فارس دفتر مطالعات سیاسی و بین المللی
- ۲- احمدی فقیه محمد امین، دی ۱۳۷۸، آشنایی با تکنیکهای تجزیه و جذب اتمی مرکز تحقیقاتی هسته ای سازمان انرژی اتمی ایران
- ۳- شوشتری - سید محمد ۱۳۶۹، منابع اقتصادی خلیج فارس - مجموع مقالات خلیج فارس دفتر مطالعات سیاسی و بین المللی
- ۴- صلاحی علائی، زهرا، ۱۳۵۷، پایاننامه کارشناسی ارشد- اندازه گیری فلزات سنگین در بافت درختان حرا و رسوبات بستر دانشگاه آزاد اسلامی دانشکده علوم و فنون
- ۵- باغداسریان یاگینیا - پاییز ۸۴ اندازه گیری فلزات سنگین و هیدروکربنهای نفتی در آب و رسوبات منطقه سواحل قشم
- ۶- کوشا هرمز ۱۳۸۱ اندازه گیری فلزات سرب و کروم ناشی از پساب کارخانجات آبکاری فلزات در حوضه رودخانه جاجرود
- ۷- عباسی فرشاد شهریور ۱۳۷۵، پراکنش فلزات سنگین و سمی در رسوبات سطحی اطراف جزایر قشم - هرمز - لارک و هنگام
- ۸- رسوب شناسی (۲) - تجزیه مواد و محیط‌های رسوبی - تالیف دکتر احمد معتمد
- ۹- شیمی محیط زیست - انتشارات علمی دانشگاه آزاد اسلامی (۱۳۷۱) تالیف آقایان دکتر نوری و فردوسی
- ۱۰- کاشفی فرد، کامبیز ۱۳۷۹، بررسی منابع آلوده کننده خلیج فارس، استان هرمزگان با تاکید بر شهر بندر عباس پایان نامه کارشناسی
- ۱۱- مظاهری، شهرزاد، تیرماه ۱۳۷۸، بررسی عناصر جیوه، آرسنیک، وانادیم و نیکل در رسوبات بستر، ریشه، ساقه و برگ گیاهان حرا در شمال غربی جزیره قشم (ص ۵۵ و ۷۳)
- ۱۲ - شامرد، ترانه، ۱۳۷۹، بررسی پیشینه خلیج چابهر از طریق مطالعات ژئوشیمیایی و مواد آلی فرار رسوبات پایان نامه کارشناسی ارشد
13. leep.n.w (198)effent of heavy metal pollution on plansts (vol.1)Applical science publication london
14. mohammad sadiq (1992)Toxic metal chemistry in marin environments marcel Dkker, Inc, Us, p250- 303
15. Proceeding symposium on regional maring pollution monitoring and research orogammes (11DEC,1985), Organiced by ROPME.
16. The Persian Gulf. B.H.Purse(1973)
17. Principals of geochemistry brian ,Mason-B.moore (1982)
18. D.LAL, The oceanic microcosm of particles,Science 198:997- 1008
19. M.Schnitzer and Shamata .U.Khan,Humic substances in environment ,Marcel Dekker, INC. Newyork,N.Y.
20. W.C.Ghirose and H.L. Ehrlich, Effects of seawater cation and temperature on manganese dioxide -redctase activity in a marine
21. The role of phosphorus in eutrophication water pollution microbiology,Ralph Mithell ,Edwiley-Iinterscience, Newyork 1972
22. Under wood ,E.g.; Trace elements in human and anhmal nutrion Thirded.,academic press 1971