

استخدام الشيبية المنقولة *Parmelina pastillifera* كمراكم حيوي لتحديد تركيز المعادن الثقيلة (Cd, Pb) في بعض المواقع في مدينة اللاذقية (سورية)

كامل خليل (1)* ومحمود علي (2) ولبنى حسن (2)

(1). قسم الوقاية البيئية، المعهد العالي لبحوث البيئة، جامعة تشرين، اللاذقية، سورية.

(2). قسم الحراج والبيئة، كلية الزراعة، جامعة تشرين، اللاذقية، سورية.

(للمراسلة: د. كامل خليل. البريد الإلكتروني: d.kamelkhalil@tishreen.edu.sy)

تاريخ القبول: 7 / 04 / 2021

تاريخ الاستلام 27 / 11 / 2020

الملخص

هدفت هذه الدراسة إلى تقدير تركيز عنصري الرصاص (Pb) والكاديوم (Cd) في مشرة الشيبية *Parmelina pastillifera* المأخوذة من محمية الأرز والشوح في صنف منطقة غير ملوثة (منطقة الشاهد: STC) بتاريخ 2019/6/1 والمنقولة إلى أربع مواقع (ST1, ST2, ST3, ST4) في مدينة اللاذقية (ريفية وحضرية) متباينة حسب الكثافة المرورية والنشاط الصناعي. قدر تركيز الرصاص والكاديوم بواسطة جهاز الامتصاص الذري بعد وضع الشيبية في المواقع الأربعة لفترات زمنية متدرجة 2، 4، 6 أشهر من التعرض. أظهرت النتائج تزايد تراكم عنصري الرصاص والكاديوم مع الزمن في كل المواقع مقارنة مع الشاهد. تراوح تركيز الرصاص في المواقع (53.33-97.17 ppm) والشاهد (5.75 ppm) وكان أعلى تركيز للرصاص في الموقع (ST4) وهي منطقة ذات نشاط صناعي. تراوح تركيز عنصر الكاديوم (15.10-17.76 ppm) والشاهد (0.63 ppm) وكان أعلى تركيز لعنصر الكاديوم في الموقع (ST4). تراوح معامل التراكم (EC) للرصاص (9.36-16.90) وللکاديوم (23.84-28.04) وهذا يعني وجود تراكم حيوي شديد للعنصرين في كل المواقع. بالنتيجة، يمكن أن نعتبر الشيبية *Parmelina pastillifera* مراكم حيوي فعال ويمكن اعتمادها في الدراسات البيئية الخاصة بتقدير العناصر الثقيلة (الرصاص والكاديوم) في المدن حيث الشيبات مفقودة.

الكلمات المفتاحية: الشيبات المنقولة ، *Parmelina pastillifera* ، المراكم الحيوي - الرصاص ، الكاديوم، اللاذقية، سورية.

المقدمة

تتميز المعادن الثقيلة Heavy metals في الوقت الحاضر بأهمية بيئية كونها ضارة بالإنسان والحيوان وتميل إلى التراكم الحيوي Bioaccumulation في السلسلة الغذائية (Yoon et al., 2006, Pescott et al., 2015, Ares et al., 2017)، فقد أظهرت الدراسات أن التعرض للمعادن الثقيلة المحمولة في الهواء مرتبط بأمراض الجهاز التنفسي (Zeng et al., 2017).

(2016)، وأمراض القلب والأوعية الدموية (Nelin et al., 2012, Solenkova et al., 2014)، تغيرات في الهرمونات والصحة العقلية (Monti et al., 2006). بالإضافة إلى ذلك، يمكن أن تترسب المعادن الثقيلة المحمولة جواً في التربة والتي بدورها يمكن أن تؤدي إلى ضعف نمو النبات وانخفاض إنتاجية المحاصيل (Jezreel et al., 2016). لهذا السبب، من الضروري مراقبة تلوث الغلاف الجوي باستمرار بسبب المعادن الثقيلة للكشف عن علامات تدهور جودة الهواء Air quality وعلى اعتبار أنه لا توجد أجهزة قياس لتركيز المعادن الثقيلة في الهواء (ما عدا الرصاص) من هنا تأتي أهمية المراقبة (الرصد) الحيوية Biomonitoring لمنطقة دراسة ما وخاصة في المدن الكبرى والمناطق المزدحمة سكانياً، تفقر تماماً لشبكة كشف الملوثات (Bergamaschi et al., 2007).

يعد الرصاص واحداً من أخطر المعادن الثقيلة وذلك بسبب ثباته وتراكمه في البيئة ولا يمتلك أي وظيفة حيوية في الكائنات الحية، سميته تزداد من خلال انتقاله عبر السلاسل الغذائية إلى الإنسان (Islam et al., 2008; Punamiya et al., 2010; Maestri et al., 2010). يتحرر الرصاص إلى الغلاف الجوي من مصادر طبيعية كالبراكين، عمليات الحث أو التعرية Erosion للتربة، عمليات التجوية للصخور Weathering of rocks وحرائق الغابات. في حين تتنوع المصادر البشرية المسببة لزيادة تركيز الرصاص في البيئة منها: وسائل النقل والمواصلات، والأنشطة الصناعية التي تنتج 95% من التلوث الهوائي بالرصاص (Pourrut et al., 2011; Ristic et al., 2013)، حسب منظمة الصحة العالمية فإن المعدل السنوي الحرج (السمي) Time-weighted Average (TWA) لانبعاثات الرصاص على الصحة العامة ($0.5 \mu\text{g}/\text{m}^3$) (WHO, 2000). إن الحدود الطبيعية لتركيز الرصاص في الشيببات الورقية من نوع (Umbilicaria – Xanthoria) (8-15 ppm) وفي النوع (Parmelia – Hypogmnia) (1-8 ppm) (Bargagli, 1998).

يُصنف الكاديوم على أنه مسرطن للإنسان مجموعة (I) (Cook and Marrow, 1995). تعد الأنشطة البركانية وحرائق الغابات من المصادر الطبيعية أما المصادر الناتجة عن نشاط الإنسان فهي قطاع الطاقة، إنتاج ومعالجة المعادن، الصناعات المعدنية، الصناعات الكيماوية، تطبيقات الأسمدة وحماة الصرف الصحي في الأراضي الزراعية، تستخدم مركبات الكاديوم في مثبّات PVC والبطاريات كما أن انبعاثات وسائل المواصلات من أهم المصادر لتلوث ترب جوانب الطرقات (Jarup, 2003; Dinis and Fiuza, 2011). حسب منظمة الصحة العالمية فإن المعدل السنوي الحرج (TWA) لانبعاثات الكاديوم على الصحة العامة $5 \text{ ng}/\text{m}^3$ (WHO, 2000). إن الحدود الطبيعية لتركيز الكاديوم في الشيببات الورقية من نوع (Umbilicaria – Xanthoria - Parmelia – Hypogmnia) ($< 0.1-0.3 \text{ ppm}$) (Bargagli et al., 1998).

تعد الشيببات أو الحزازيات Lichens كما يسميها البعض الأشن عبارة عن كائنات حية تشكل حوالي 6% من الغطاء الأرضي مع 25000 نوع مختلف، وتمتلك مشرة Thallus مختلفة ومتنوعة في الشكل واللون. تتكون الشيببات من نوعين من الحياة مختلفين بشكل كبير: الأول عبارة عن فطر a fungus والثاني على الأقل أشنة (البعض يسميها طحالب) an alga (تقوم بعملية التركيب الضوئي photosynthesis) يعيشان مع بعضهما البعض بشكل مشترك (Kirschbaum and Association, 2013; Wirth, 1997; Loppi and Pirintsos, 2003; Stamenkovic et al., 2013). اعتبرت الشيببات من أهم المؤشرات الحيوية Bioindicators لتحليل جودة الهواء (خليل، 2005، 2015، شحادة وآخرون، 2017) وتقييم المخاطر على صحة الإنسان، بسبب قدرتها على امتصاص بعض الملوثات خلال فترات زمنية طويلة واستجابة بعض أنواعها للملوثات المختلفة كمؤشرات هامة للمصادر المختلفة للانبعاثات حيث أن الشيببات حساسة لبعض الملوثات الغازية (SO_2 , NO_2 , O_3) غير أنها

قادرة على مراكمة العديد من العناصر المعدنية الثقيلة بدون أن تتأثر فيزيولوجياً بها (Khalil and Asta, 1998; Khalil, 2000; Hawksworth et al., 2005; Klimek et al., 2015; Boonpeng et al., 2020).

تستخدم الشيبليات في تقدير تركيز المعادن الثقيلة أما كمؤشرات سلبية Passive (رصد سلبي) أي تؤخذ عينات الشيبليات من نفس المكان المراد دراسته وإما كمؤشرات فعالة نشطة Active (رصد فعال) أي نقل Transfer من منطقة تواجد الشيبليات طبيعياً إلى المنطقة المراد دراستها ضمن أكياس على سبيل المثال، أي أن عملية النقل للشيبليات هي استراتيجية بديلة " ذكية" ورخيصة (قليلة التكلفة) يمكن استخدامها عندما تكون الأنواع الشيبلية الأصلية نادرة أو موزعة بشكل غير متساوٍ في المناطق المستهدفة للدراسة وبذلك يمكننا إنشاء شبكة رصد لمعرفة توزيع الملوثات على مساحة ما (Conti et al., 2004; Godinho et al., 2008; Adamo et al., 2008; Boonpeng et al., 2017; Kodnik et al., 2017; Port, 2018, Marie et al., 2020).

مما سبق ذكره عن أهمية الرصد الحيوي في حال غياب أجهزة قياس الملوثات وغياب الشيبليات في مراكز المدن تم استخدام الشيبليات المنقولة Transplanted lichens كأداة مراقبة حيوية فعالة (Active) موثوقة وحساسة لكشف التلوث بالمعادن الثقيلة في مدينة اللاذقية من خلال نقلها من مناطق تواجدها الطبيعية في صلفنة (محمية الأرز والشوح) ووضعها ضمن أكياس وتوزيعها في عدة مواقع في مدينة اللاذقية حيث لا تتواجد فيها الشيبليات بهدف قياس تراكيز بعض العناصر الكيميائية: الرصاص (Pb)، الكاديوم (Cd) خلال فترات زمنية محددة (2، 4، 6 أشهر) وحساب معامل التراكم لكل معدن من المعادن المدروسة، تأتي أهمية هذا البحث كون هذه الدراسة تجرى للمرة الأولى في سورية.

مواد البحث وطرائقه:

موقع جمع عينات الشيبليات:

تقع محمية الأرز والشوح في منطقة صلفنة (مدينة اللاذقية- سورية) تبلغ مساحتها 13.5 كم²، في الجزء الشمالي لسلسلة الجبال الساحلية على ارتفاع بين 900- 1560 متر فوق سطح البحر على السفحين الغربي والشرقي لجبل النبي متى بإحداثيات (36° 10' 49.2" E - 35° 35' 52.8" N)، تسود فيها غابات الأرز والشوح (شكل 1) وتخضع لمناخ متوسطي يتميز بصيف حار وجاف مع قليل من الأمطار الصيفية التي تتوافق مع درجات الحرارة العظمى، وشتاء ماطر مع وجود للثلج ودرجات الحرارة المنخفضة (Conservation Of Biodiversity And Protected Areas Management Project, 2004). بعد الزيارة الميدانية لمحمية الأرز والشوح تم جمع عينات من الشيبلية *Parmelina pastillifera* من على أغصان أشجار السنديان البلوطي *Quercus infectoria* على ارتفاع 1.5 m فوق سطح التربة بتاريخ (1/6/2019) (شكل 2).



شكل (1) مواقع أخذ عينات الشيببات (الشاهد: STC) ومواقع وضع الشيببات المنقولة (ST1, ST2, ST3, ST4) في مدينة اللاذقية.



شكل (2) جمع الشيببة *Parmelina pastillifera* من محمية الأرز والشوح.

النوع المدروس:

تعد الشيببة *Parmelina pastillifera* من الشيببات الورقية Foliose وتتبع الفصيلة Parmeliaceae (شكل 3)، رمادية بيضاء اللون ذات فصوص عريضة بدون أجسام ثمرية Apothecia ولكن ذات أسيدي Isidia سوداء اللون (على شكل أزرار)، الوجه السفلي بني مسود مغطى بشكل كامل بأشباه الجذور Rhizines. تنتشر في المناطق ذات الهطولات العالية للأمطار وتتواجد على الأشجار الغنية بالمواد الغذائية (خليل، 2015).

شكل (3) الشيبية الورقية *Parmelina pastillifera*

مواقع نقل عينات الشيبيات:

نقلت عينات الشيبية *Parmelina pastillifera* إلى أربع مواقع في مدينة اللاذقية تختلف فيما بينها حسب الكثافة المرورية والتواجد الصناعي وكانت كما يلي: منطقة مدينة ذات حركة مواصلات (كثيفة، متوسطة)، منطقة ريفية طبيعية، منطقة ريفية ذات نشاط صناعي (جدول 1).

جدول 1. مواقع وضع الشيبيات المنقولة (الرمز، الارتفاع عن سطح البحر (م)، الإحداثيات).

الإحداثيات	الارتفاع عن سطح البحر (م)	الرمز	اسم الموقع
35° 39' 25.8" N	230	ST1	منطقة ريفية
35° 53' 42.7" E			(قرية عين البيضاء)
35° 32' 11.4" N	10	ST2	شارع غسان حروفوش
35° 46' 44" E			(منطقة ذات كثافة مرورية متوسطة)
35° 32' 31.6" N	66	ST3	دوار شارع الثورة
35° 47' 56.6" E			(منطقة ذات كثافة مرورية عالية)
35° 40' 48.2" N	105	ST4	قرية الشبيلية
35° 50' 4.4" E			(معمل تدوير وإنتاج الأنابيب البلاستيكية)

وضعت عينات الشيبية بمعدل 3 مكررات في كل موقع (شكل 4) في أكياس شبكية من النايلون تعلق بحبل على ارتفاع 1.5 متر فوق سطح التربة تقريباً (Allen, 2017).



منطقة ذات كثافة مرورية متوسطة (ST2)



منطقة ريفية (قرية عين البيضاء) ST1



قرية الشبيلية (معمل تدوير وإنتاج الأنابيب البلاستيكية) ST4



دوار شارع الثورة (منطقة ذات كثافة مرورية عالية) ST3

شكل (4) طريقة وضع الشبيبية المنقولة *Parmelina pastillifera* في المواقع المختلفة.

جمع وتحضير عينات الشبيبيات المنقولة للتحليل:

تم جمع عينات الشبيبيات المنقولة خلال ثلاث فترات زمنية منتظمة، تتألف كل فترة من 8 أسابيع (60 يوم) تعرض. في نهاية كل فترة زمنية، أخذت ثلاث مكررات من كل موقع، وذلك من خلال كشط الشبيبيات عن الأغصان باستخدام أداة حادة (سكين)، ووضعها في أكياس بلاستيكية محكمة الإغلاق ونقلها إلى المختبر للتحليل. في البداية تمت تنقية عينات الشبيبيات من أي شوائب، ومن ثم تجفيفها على ورق مقوى (تجفيف هوائي) بدرجة حرارة الغرفة، وبعدها وضعت العينات في أكياس ورقية ثم جففت بالمجفف على درجة حرارة (35 C°) لمدة حوالي 48 ساعة حتى ثبات الوزن، ثم طحنت آلياً بواسطة مطحنة خاصة مع مراعاة أن لا تختلط بقايا العينات المطحونة مع بعضها البعض أي يجب تنظيف المطحنة بشكل جيد ودقيق بين كل عينة وأخرى، بعد هذا تم تتخيل العينات بمنخل قطر فتحاته 2 mm، ومن ثم اخذ حوالي (3 g) من كل عينة ووضعت في المجفف على حرارة (105 C°) حتى ثبات الوزن بهدف تقدير كمية العناصر المدروسة بالوزن الجاف (Conti et al., 2004)

تهضيم العينات وقياس العناصر المدروسة:

تم وزن (1 g) من كل عينة ووضعت في جفئات وجففت بالمرمدة على درجة حرارة (550 C°) لمدة 3 ساعات حتى أصبح لونها أبيض تماماً، ثم أضفنا (2 ml) من حمض HNO₃ (5 mol) ووضعت على السخان لمدة ساعة مع التحريك من

فترة لأخرى بقضيب زجاجي، ثم رطبت بالماء المقطر (2-3) قطرات، ثم أضيف (2 ml) من حمض HCL وجففت على السخان لمدة ساعة كاملة ثم أضيف (2.5 ml) من حمض HNO_3 (2 mol)، ثم رشحت العينة بنقلها من الجفنة الى دورق معياري سعة 25 ml وأكملت بالماء المقطر إلى (25 ml)، ثم حفظت العينات بعبوات من البولي إيثيلين بالبراد لحين إجراء التحليل (راين وآخرون، 2003). قدرت تراكيز العناصر الثقيلة المدروسة (Pb, Cd) باستخدام جهاز الامتصاص الذري Atomic absorption spectrometer (Varian 2020) في المعهد العالي للبحوث البحرية.

نسبة تراكم العناصر الثقيلة في الشيبية المنقولة (معامل التراكم):

يتيح استخدام هذه النسبة تفسير التغيرات في محتوى العناصر المتراكمة خلال التعرض لفترة من الزمن حيث عرف بأنه المتعرض مقسوماً على الشاهد (Exposed- to- Control) (Fрати et al., 2005)

$$EC=E/C$$

حيث EC = معامل التراكم، E = تركيز العنصر في عينة الشيبية بعد التعرض، C = تركيز العنصر في عينة الشاهد. أي النسبة بين قيمة العنصر في الشيبية المعرضة للتلوث بعد النقل/ القيمة الأساسية قبل التعرض (الشاهد) (EC ratio) وعرضت النسب التالية: 0-0.25 (شديد الفقد)، 0.25-0.75 (فقد)، 0.75-1.25 (عادي)، 1.25-1.75 (تراكم)، >1.75 (تراكم شديد). دراسة حديثة للباحث Cecconi et al., (2019) حدد نسب أخرى حسب مدة التعرض 1، 2، 3 أشهر كما يلي (جدول 2):

جدول 2. صفوف التراكم الحيوي حسب الفترات الزمنية.

Bioaccumulation Class	1 شهر	2 شهر	3 شهر	صفوف التراكم الحيوي
Absence of bioaccumulation (A)	≤ 1	≤ 1	≤ 1	(A) غياب التراكم
Low bioaccumulation (L)	1-1.8	1-1.9	1-1.8	(L) تراكم منخفض
Moderate bioaccumulation (M)	1.8-2.5	1.9-2.7	1.8-3.1	(M) تراكم متوسط
High bioaccumulation (H)	2.5-2.8	2.7-3.5	3.1-3.7	(H) تراكم مرتفع
Severe bioaccumulation (S)	> 2.8	> 3.5	> 3.7	(S) تراكم شديد

التحليل الإحصائي:

تم حساب المتوسط الحسابي Mean والانحراف المعياري (Standard deviation (SD) (3 مكررات لكل عينة). أجري اختبار فرق التباين (Anova- one- way analysis of variance) عند مستوى معنوية (0.05) حيث تدل الأحرف المختلفة على وجود فرق معنوي بين متوسطات قيم العناصر المتراكمة في الشيبية وتم الاستعانة بالبرنامج الإحصائي MINITAB 18.

النتائج والمناقشة:

تقدير تركيز عنصر الرصاص Pb:

نلاحظ من (جدول 3) أن قيم الرصاص المتراكمة في الشيبية في عينات الشيبية *Parmelina pastillifera* قد تزايدت مع تزايد فترة التعرض وفي كل المواقع وكانت أعلى قيمة في الموقع ST4 وهي المنطقة التي يتواجد فيها منشأة لتدوير وتصنيع البلاستيك (منطقة صناعية) حيث وصل تركيز الرصاص إلى (97.17 ppm) ثم الموقع ST3 وهي منطقة الدوار على أوتوستراد الثورة (94.50 ppm) وهي منطقة ذات كثافة مرورية عالية ومن الناحية الإحصائية لا يوجد فرق معنوي بين الموقعين،

ثم الموقع ST1 (53.83 ppm) وهي منطقة ريفية (عين البيضاء) ثم الموقع ST2 (52.33 ppm) شارع غسان حرفوش وهو شارع جانبي (غير رئيسي ذو كثافة مرورية متوسطة) ومن الناحية الإحصائية لا يوجد فرق معنوي بين الموقعين نستنتج أن للكثافة المرورية ووجود المنشآت الصناعية دور هام في زيادة تركيز الرصاص في الشيبية المنقولة (Koch et al., 2018; Abas et al., 2020). أما بالنسبة لقيم الرصاص في عينة الشاهد كانت ضمن الحدود الطبيعية (Bargagli, 1998).

جدول 3. القيم المتوسطة (mean) مع الانحراف المعياري (SD) لتركيز الرصاص مقدرة بـ ppm في الشيبية *Parmelina pastillifera* المنقولة بعد التعرض لفترات مختلفة (2، 4، 6 أشهر) في عدة مواقع في مدينة اللاذقية.

Date	STC	STC	ST1	ST1	ST2	ST2	ST3	ST3	ST4	ST4
2019	Mean	SD	Mean	SD	Mean	SD	Mean	SD	Mean	SD
1/6	5.75	0.50								
1/8	5.75d	0.50	11.08c	1.66	9.67cd	1.63	19.25b	3.44	27.58a	4.13
1/10	5.75c	0.50	21.33b	3.66	19.17b	2.01	23.42b	4.71	28.67a	2.25
1/12	5.75c	0.50	53.83b	2.47	52.33b	1.53	94.50a	7.30	97.17a	12.75

الأحرف المختلفة تدل على فرق معنوي حسب اختبار فرق التباين (ANOVA) عند مستوى المعنوية ($p < 0.05$).

بالمقارنة مع بعض الدراسات المرجعية ففي شمال إيطاليا، قدر تركيز الرصاص في الشيبية المنقولة *Parmelia sulcata* (20 ppm) بعد التعرض لمدة 5/ أشهر بينما كان التركيز في النوع *Pseudevernia furfuracea* (36 ppm) (Bergamashi et al., 2007)، في مدينة بلوفديف (بلغاريا)، ذات النشاط المروري المرتفع ووجود المناطق الصناعية كان تركيز الرصاص في النوع *Pseudevernia furfuracea* بعد التعرض لمدة 150 يوم (37 ppm) (Petrova et al., 2015). في تركيا، كانت قيم الرصاص (0.42-2.04 ppm) في الشيبية *Pseudevernia furfuracea* المعرضة لمدة 6 أشهر (Yildiz et al., 2011)، وقيم الرصاص المتراكمة في الشيبية من نوع *Usnea misaminensis* (1.08 - 4.11 ppm) بعد التعرض لمدة شهر في مدينة كوتا (ماليزيا) (Abas et al., 2020)، في البرازيل، سجل أعلى تركيز للرصاص في الشيبية *Parmotrema tinctorum* (22.02 ppm) في فصل الشتاء (Port, 2018)، في ماليزيا، كانت القيم المسجلة للرصاص (24.2-28.28 ppm) للشيبية *Parmotrema tinctorum* وكانت قيم الرصاص في الشيبية *Usnea diffrada* (13.8-17.91 ppm) بعد التعرض لمدة 5 أشهر (Zulaini et al., 2019).

تقدير تركيز عنصر الكاديوم Cd:

نلاحظ من (جدول 4) أن قيم الكاديوم المتراكمة في عينات الشيبية *Parmelina pastillifera* قد تزايدت مع تزايد فترة التعرض وفي كل المواقع وكانت أعلى قيمة في الموقع ST4 وهي المنطقة التي يتواجد فيها منشأة لتدوير وتصنيع البلاستيك (منطقة صناعية) حيث وصل تركيز الكاديوم إلى (17.76 ppm) ثم الموقع ST3 وهي منطقة الدوار على أوتستراد الثورة (17.69 ppm) وهي منطقة ذات كثافة مرورية عالية ثم الموقع ST2 (17.39 ppm) شارع غسان حرفوش وهو شارع جانبي (غير رئيسي ذو كثافة مرورية متوسطة) ومن الناحية الإحصائية لا يوجد فرق معنوي بين هذه المواقع الثلاث، ثم الموقع ST1 (15.10 ppm) وهي منطقة ريفية (عين البيضاء) والتي اختلفت من الناحية الإحصائية مع المواقع الثلاث السابقة ومع الشاهد،

نلاحظ من القيم السابقة أن تراكم الكاديوم كان أعلى في جميع المواقع مقارنة بالشاهد (0.63 ppm) ويمكن أن يعزى هذا التلوث إلى شدة المواصلات ووجود منشأة صناعية (Singh et al., 2011; Sanchez-Chardi, 2016; Koch et al., 2018). بالنسبة لقيم الكاديوم في عينة الشاهد كانت أعلى قليلاً من الحدود الطبيعية (Bargagli, 1998).

جدول 4. القيم المتوسطة (mean) مع الانحراف المعياري (SD) لتركيز الكاديوم مقدرة بـ ppm في الشيبية *Parmelina pastillifera* المنقولة بعد التعرض لفترات مختلفة (2، 4، 6 أشهر) في عدة مواقع في مدينة اللاذقية.

Date	STC	STC	ST1	ST1	ST2	ST2	ST3	ST3	ST4	ST4
2019	Mean	SD	Mean	SD	Mean	SD	Mean	SD	Mean	SD
1/6	0.63	0.20								
1/8	0.63c	0.20	3.18b	0.11	3.38ab	0.10	3.48a	0.13	3.46a	0.03
1/10	0.63c	0.20	3.35b	0.11	3.64ab	0.14	3.88a	0.20	3.77a	0.29
1/12	0.63c	0.20	15.10b	1.50	17.39a	0.11	17.69a	0.13	17.76a	0.41

الأحرف المختلفة تدل على فرق معنوي حسب اختبار فرق التباين (ANOVA) عند مستوى المعنوية ($p < 0.05$).

مقارنةً مع بعض الدراسات المرجعية ففي شمال إيطاليا، قدر تركيز الكاديوم في الشيبية المنقولة *Parmelia sulcata* (0.39 ppm) بعد التعرض لمدة 5/ أشهر بينما كان التركيز في النوع *Pseudevernia furfuracea* (0.48 ppm) (Bergamashi et al., 2007) في تركيا، كانت قيم الكاديوم (0.012-0.06 ppm) في الشيبية *Pseudevernia furfuracea* المعرضة لمدة 6 أشهر (Yildiz et al., 2011). في جنوب الأرجنتين سجلت قيم الكاديوم في الشيبية *Usnea barbata* (0.166 ppm) (Conti et al., 2011). في وسط إيطاليا (Siena) منطقة شديدة التلوث المروري والصناعي، سجلت قيم الكاديوم في الشيبية المنقولة *Evernia prunstri* في فصل الصيف (0.89 ppm) وفي فصل الشتاء (8.33 ppm) (Malaspina et al., 2014)، في بلغاريا، كان تركيز الكاديوم في النوع *Pseudevernia furfuracea* بعد التعرض لمدة 150 يوم (0.425 ppm) (Petrova et al., 2015). في ماليزيا، نلاحظ أن قيم الكاديوم بعد تعرض الشيبات لمدة 5 أشهر في منطقة صناعية كانت (1.08 ppm) للشيبية *Parmotrema tinctorum* وفي الشيبية *Usnea diffrada* (0.35 ppm) (Zulaini et al., 2019).

نلاحظ مما تقدم أن تراكم كل من الرصاص والكاديوم قد اختلف من نوع إلى آخر ومن منطقة إلى أخرى وهذا عائد إلى الاختلاف في الظروف المناخية والتزايد السكاني وشدة حركة المواصلات وغياب الشوارع والدرجة الصناعية للمنطقة المدروسة (Daimarie et al., 2020; Pereira et al., 2018; Benitez et al., 2019; Abas et al., 2020) وبالمجمل كانت القيم المسجلة في مدينة اللاذقية أعلى من القيم المسجلة في بقية المناطق من العالم.

نسبة تراكم العناصر الثقيلة في الشيبات (معامل التراكم):

يظهر (جدول 5) أن معامل التراكم (EC) كان عالياً وخاصة في نهاية فترة التعرض ويمكن أن يصنف ضمن مستوى التراكم الشديد (S) وهذا يعني أن الشيبية المدروسة *Parmelina pastillifera* يمكن اعتمادها كدليل مراكم جيد لكل من الرصاص والكاديوم في مدينة اللاذقية (Cecconi et al., 2019).

جدول 5. صفوف معامل التراكم (EC ratio) لكل من الرصاص والكاديوم للشيبية *Parmelina pastillifera* حسب فترات التعرض (2، 4، 6 شهر) في مدينة اللاذقية.

1/8/2019	المواقع	Cd	EC ratio	Pb	EC ratio
	ST1	5.01	S	1.93	M
	ST2	5.33	S	1.68	L
	ST3	5.50	S	3.35	S
	ST4	5.46	S	4.80	S
1/10/209					
	ST1	5.29	S	3.71	S
	ST2	5.75	S	3.33	H
	ST3	6.12	S	4.07	S
	ST4	5.95	S	4.99	S
1/12/2019					
	ST1	23.84	S	9.36	S
	ST2	27.46	S	9.10	S
	ST3	27.93	S	16.43	S
	ST4	28.04	S	16.90	S

الاستنتاجات:

- كانت قيم الرصاص والكاديوم في الشيبية المنقولة في كل المواقع أعلى من عينة الشاهد.
- كانت قيم عنصر الرصاص المتراكمة في الشيبية المنقولة أعلى من عنصر الكاديوم.
- تميزت المنطقة ذات المنشأة الصناعية بأعلى تركيز للرصاص والكاديوم ثم تلتها المنطقة ذات الكثافة المرورية العالية.
- يمكن اعتماد الشيبية *Parmelina pastillifera* مراكم حيوي فعال من خلال نسبة معامل التراكم (EC) العالية لتقدير كل من الرصاص والكاديوم في مدينة اللاذقية.

التوصيات:

اجراء المزيد من الابحاث على أنواع شيبية أخرى بهدف اعتمادها كمراكمات حيوية فعالة لتقدير العناصر المعدنية الثقيلة لما لهذا النوع من الدراسات من أهمية تطبيقية في مجال الدلالة الحيوية للكشف عن الملوثات وخاصة في المناطق التي لا تحتوي على أجهزة قياس بالإضافة إلى ندرة الشيبيات في مناطق المدن ذات الكثافة المرورية العالية والتواجد للمنشآت الصناعية.

المراجع:

خليل، كامل (2005). دراسة الشيبيات في اربوريتوم مركز بحوث المسلمية والعوامل المؤثرة على وجودها. مجلة بحوث جامعة حلب، سلسلة العلوم الزراعية. 53. 21 صفحة.

خليل، كامل (2015). تحديد بعض الشيبليات على الأشجار في محمية الأرز والشوح في منطقة صنف - سورية. مجلة بحوث جامعة حلب، سلسلة العلوم الزراعية. 117، 20 صفحة.

راين، جون وجورج اسطفان والرشيدي عبد (2003). تحليل التربة والنبات- دليل مختبري. المركز الدولي للأبحاث الزراعية في المناطق الجافة (إيكاردا). 172 صفحة.

شحادة، غالب وكامل خليل وربا سلطانة (2017). استخدام قلف أشجار الزيتون والشيبليات كدلائل حيوية لتقييم التلوث الجوي الناتج عن معمل أسمنت طرطوس. مجلة جامعة تشرين للبحوث والدراسات العليا، سلسلة العلوم البيولوجية. 39(2): 201-220.

- Abas, A.; A. Awang; and K. Aiyub (2020). Analysis of heavy metal concentration using transplanted lichen *Usnea misaminensis* at Kota Kinabalu, Sabah (Malaysia). *Applied Ecology and Environment Research*. 18(1):1175-1182.
- Adamo, P.; R. Bargagli; S. Giordano; P. Modenesi; F. Monaci; E. Pittao; and M. Tretiach (2008). Natural and pre-treatments induced variability in the chemical composition and morphology of lichens and mosses selected for active monitoring of airborne elements. *Environmental Pollution*. 152: 11-19.
- Allen, J.L (2017). Testing lichen transplant methods for conservation applications in the Southern Appalachian Mountains, North Carolina, USA. *Bryologist*. 120: 311-319.
- Ares, A.; M. Itouga; Y. Kato; and H. Sakakibara (2017). Differential Metal Tolerance and Accumulation Patterns of Cd, Cu, Pb and Zn in the Liverwort *Marchantia polymorpha* L. *Bull. Environ. Contam. Toxicol*. 100: 444-450.
- Bargagli, R. (1998). Trace elements in terrestrial plants: An ecophysiological approach to Biomonitoring and biorecovery. Springer, Berlin, Pp 324.
- Benitez, A., J. Medina; C. Vasquez; T. Loaiza; Y. Luzuriaga; and J. Calva (2019). Lichens and Bromeliads as Bioindicators of Heavy Metal Deposition in Ecuador. *Diversity*. 11(28):1-10.
- Bergamaschi, L., E. Rizzio; G. Giaveri; S. Loppi; and M. Gallorini (2007). Comparison between the accumulation capacity of four lichen species transplanted to a urban site. *Environmental Pollution*. 148: 468-476.
- Boonpeng, C., W. Polyiam; C. Sriviboon; D. Sangiamdee; S. Watthana; P.L. Nimis; and K. Boonpragob (2017). Airborne trace elements near a petrochemical industrial complex in Thailand assessed by the lichen *Parmotrema tinctorum* (Despr. ex Nyl.) Hale. *Environmental Science and Pollution Research*. 24: 12393-12404.
- Cecconi, E., L. Fortuna; R. Benesperi; E. Bianchi; G. Brunialti; T. Contardo; L.D. Nuzzo; L. Frati; F. Monaci; S. Munzi; J. Nascimbene; L. Paoli; S. Ravera; A. Vannini; P. Giordani; S. Loppi; and M. Tretiach (2019). New interpretative scales for lichen bioaccumulation data: The Italian proposal. *Atmosphere*. 10:1-19.
- Conservation Of Biodiversity And Protected Areas Management Project (2004)., (SY-GE-57109), Draft Final Report, CEDAR-FIR Project SLENFE, SYRIA, September. Pp 29.

- Conti, M.E., M.B. Tudino; J. Stripeikis; and G. Cecchetti (2004). Heavy metal accumulation in the lichen *Evernia Prunastri* transplanted at urban, rural and industrial sites in Central Italy. *J. Atmos. Chem.* 49: 83–94.
- Conti, M.E., M.G. Finoia; B. Bocca; G. Mele; A. Alimonti; and A. Pino (2011). Atmospheric background trace elements deposition in Tierra del Fuego region (Patagonia, Argentina), using transplanted *Usnea barbata* lichens. *Environmental Monitoring and Assessment*. 184(1): 527-38.
- Cook, M.E., and H. Marrow (1995). Anthropogenic sources of cadmium in Canada. National Workshop on Cadmium Transport into Plants. Canadian Network of Toxicology Centres, Ottawa, Ontario, Canada. June 20–21.
- Daimari, R., P. Bhuyan; S. Hussain; S. Nayaka; M.A.J. Mazumder; and R.R. Hoque (2020). Biomonitoring by epiphytic lichen species—*Pyxine cocoas* (Sw.) Nyl.: understanding characteristics of trace metal in ambient air of different land uses in mid-Brahmaputra Valley. *Environ. Monit. Assess.* 192: 37-49.
- Dinis, M.L., and A. Fiuza (2011). Exposure assessment to heavy metals in the environment: measures to eliminate or reduce the exposure to critical receptors. In: Simeonov, L.I., M.H. Kochubovski; B.G. Simeonova (Eds.) *Environmental heavy metal pollution and effects on child mental development*. Springer, Dordrecht, Pp 27–50.
- Fрати, L., G. Brunialti; and S. Loppi (2005). Problems related to lichen transplants to monitor trace element deposition in repeated surveys: A case study from Central Italy. *Journal of Atmospheric Chemistry*. 52(3): 221-230.
- Godinho, R.M., H.T. Wolterbeek; T. Verburg; and M.C. Freitas (2008). Bioaccumulation behaviour of transplants of the lichen *Flavoparmelia caperata* in relation to total deposition at a polluted location in Portugal. *Environ. Pollut.* 151: 318–325.
- Hawksworth, D.L., T. Iturriaga; and A. Crespo (2005). Lichens as Rapid Bio indicators of Pollution and Habit Disturbance in the Tropics. *Revista Iberoamericana de Micologia*. 22: 71- 82.
- Islam, M.A., M.M. Alam; M.E. Choudhury; N. Kobayashi; and M.U. Ahmed (2008). Determination Of Minimum Inhibitory Concentration (Mic) Of Cloxacillin For Selected Isolates Of Methicillin-Resistant *Staphylococcus Aureus* (Mrsa) With Their Antibigram. *Bangl. J. Vet. Med.* 6(1): 121–126.
- Jarup, L. (2003). Hazards of Heavy Metals Contamination. *British Medical Bulletin*. 68: 167-182.
- Jezreel, J.C., M.G. Eufemio; D.C. Empasis; M.N. Gabuco; and A.J. Lagbas (2016). *Phlyctis argena* Spreng. Flot. Lichen as Biomonitor of Airborne Heavy Metals Near a Nickel Mining Site in Mindoro Island, Philippines. *Indian Journal of Advances in Chemical Science*. 4(4): 367-373.
- Khalil, K. (2000). Utilisation des bioindicateurs végétaux (lichens et tabac) dans la détection de la pollution atmosphérique dans la région lyonnaise. *Mémoire de Thèse*, Pp284.
- Khalil, K., and J. Asta (1998). Les lichens, bioindicateurs de pollution atmosphérique dans la Région Lyonnaise. *Ecologie*. 29: 467-472.

- Kirschbaum, U., and V. Wirth (1997). Les Lichens bio-indicateurs, les reconnaître, évaluer la qualité de l'air. Association Française de Lichénologie. Pp 128.
- Klimek, B., A. Tarasek; and J. Hajduk (2015). Trace element concentrations in lichens collected in the Beskidy Mountains, the Outer Western Carpathians. *Bull. Environ. Contam. Toxicol.* 94:532–536.
- Koch, N.M., F. Lucheta; M.; Käffer; S.M.A. Martins; and V.M.F. Varga (2018). Air quality assessment in different urban areas from Rio Grande do Sul State, Brazil, using lichen transplants. *Annals of the Brazilian Academy of Sciences.* 90(2 Suppl. 1): 2233-2248.
- Kodnik, D., A. Winkler; F.C. Candotto; and M. Tretiach (2017). Biomagnetic monitoring and element content of lichen transplants in a mixed land use area of NE Italy. *Sci Tot. Environ.* 595: 858–867.
- Loppi, S., and S.A. Pirintsos (2003). Epiphytic lichens as sentinels for heavy metal pollution at forest ecosystems (central Italy). *Environ. Pollut.* 121: 327–332.
- Maestri, E., M. Marmiroli; G. Visioli; and N. Marmiroli (2010). Metal tolerance and hyperaccumulation: costs and trade-offs between traits and environment. *Environ. Exp. Bot.* 68(1):1–13.
- Malaspina, P., M. Casale; C. Malegori; M. Hooshyari; M. Di Carro; E. Magi; and P. Giordani (2018). Combining spectroscopic techniques and chemometrics for the interpretation of lichen biomonitoring of air pollution, *Chemosphere.* 198: 417–424.
- Marie, D.C., M.A.E. Chaparro; and A.M. Sinito (2020). Magnetic biomonitoring of airborne particles using lichen transplants over controlled exposure periods. *SN Appl. Sci.* 2: 104-116.
- Monti, C., M. Ciarrocca; C. Cardella; A. Capozzella; M.V. Rosati; E. Cherubini; S. Fagnoli; T. Casale; F. Tomei and G. Tomei (2006). Exposure to urban stressor and effects on luteinizing hormone in female outdoor workers. *Journal of Environmental Science and Health Part A.* 41: 1437-1448.
- Nelin, T.D., A.M. Joseph; M.W. Gorr; and L.E. Wolda (2012). Direct and indirect effects of particulate matter on the cardiovascular system, *Toxicology Letters.* 208: 293-299.
- Pereira, I.; J. Tapia; I. Errazuriz; and S. Basualto (2018). Comparative study of the presence of heavy metals utilizing epiphytic corticolous lichens in Talca city, Maule Region, Chile. *Gayana. Bot.* 75(1): 494-500.
- Pescott, O.L., J.M. Simkin; T.A. August; Z. Randle; A.J. Dore; and M.S. Botham (2015). Air pollution and its effects on lichens, bryophytes, and lichen-feeding Lepidoptera: Review and evidence from biological records. *Biol. J. Linn. Soc.* 115: 611–635.
- Petrova, S., L.D. Yurukova; and I. Velcheva (2015). Lichen-Bags as a Biomonitoring Technique in an Urban Area. *Appl. Ecol. Environ. Res.* 13: 915–923.
- Port, R.K., M. Käffer; and J.L. Schmitt (2018). Morphophysiological variation and metal concentration in the thallus of *Parmotrema tinctorum* (Despr. ex Nyl.) Hale between urban and forest areas in the subtropical region of Brazil. *Environmental Science and Pollution Research International.* 25(33): 33667-33677.

- Pourrut, B., M. Shahid; C. Dumat; P. Winterton; and E. Pinelli (2011). Lead uptake, toxicity, and detoxification in plants. *Rev. Environ. Contam. Toxicol.* 213: 113–136.
- Punamiya, P., R. Datta; G. Sarkar; S. Barber; M. Patel; and P. Das (2010). Symbiotic role of *glomus mosseae* in phytoextraction of lead in vetiver grass (*Chrysopogon zizanioides* L.) *J. Hazard Mather.* 177(1-3): 465-474.
- Ristic, M., A. Peric-Grujic; D. Antanasijevic; M. Ristic; M.A Urosevic; and M. Tomasevic (2013) Plants as Monitors of Lead Air Pollution. In: Lichtfouse, E., J. Schwarzbauer; and D. Robert (Eds.). *Pollutant Diseases, Remediation and Recycling. Environmental Chemistry for a Sustainable World.* 4: 387-431.
- Sanchez-Chardi, A. (2016). Biomonitoring potential of five sympatric *Tillandsia* species for evaluating urban metal pollution (Cd, Hg and Pb). *Atmos. Environ.* 131: 352–359.
- Singh, R.; N. Gautam; A. Mishra; and R. Gupta (2011). Heavy metals and living systems: An overview. *Indian J. Pharmacol.* 43: 246–253.
- Solenkova, N.V., J.D. Newman; J.S. Berger; G. Thurston; J.S. Hochman; and G.A. Lamas (2014). Metal pollutants and cardiovascular disease: Mechanisms and consequences of exposure. *American Heart Journal.* 168: 812-822.
- Stamenkovic, S.S., T.L. Mitrović; V.J. Cvetković; N.S. Krstić; R.M. Baošić; M.S. Marković; N.D. Nikolić; V.L. Marković; and M.V. Cvijan (2013). Biological indication of heavy metal pollution in the areas of Donje Vlake and Cerje (southeastern Serbia) using epiphytic lichens. *Arch. Biol. Sci.* 65(1): 151-159.
- WHO (2000). World Health Organization, WHO Regional Publications, European Series, No. 91 . Pp 273.
- Yildizi, A., A. Aksoy; G. Akbulut; D. Demirezen; C. Islek; E.M. Altuner; and F. Duman (2011). Correlation between Chlorophyll Degradation and the Amount of Heavy Metals Found in *Pseudevernia furfuracea* in Kayseri (Turkey). *Ekoloji* 20(78): 82-88.
- Yoon, J., X. Cao; Q. Zhou; and L. Ma (2006). Accumulation of Pb, Cu, and Zn in native plants growing on a contaminated Florida site. *Science of the Total Environment.* 368(2-3): 456-464.
- Zeng, X., X. Xu; X. Zheng; T. Reponen; A. Chen; and X. Huo (2016). Heavy metals in PM_{2.5} and in blood, and children's respiratory symptoms and asthma from an e-waste recycling area. *Environmental Pollution.* 210: 346-353.
- Zulaini A.A.M., N. Muhammad; A. Saliza; N.H. Hashim; S. Jusoh; A. Abs; H. Yuso; and L. Din (2019). Evaluation of transplanted lichens *Parmotrema tinctorum* and *Usnea diffracta* as bioindicators on heavy metals accumulation in southern Peninsular Malaysia. *Journal of Sustainability Science and Management.* 14(4): 1-13.

Using Transplanted Lichen *Parmelina Pastillifera* as Bioaccumulator to Determinate the Concentration of (Pb, Cd) Heavy Metals in Different Sites in Latakia City (Syria)

Kamel Khalil⁽¹⁾, Mahmoud Ali ⁽²⁾, Lubna Hassn⁽²⁾

(1). Environmental Prevention Department, Higher Institute for Environmental Research, Tishreen University.

(2). Department of Forestry and Ecology, Faculty of Agriculture, Tishreen University.

(*Corresponding author: Dr. Kamel Khalil. Email: d.kamelkhalil@tishreen.edu.sy)

Received date: 27/11/ 2020

Accepted date: 7/04/2021

Abstract:

This study aimed to estimate the concentration of lead (Pb) and cadmium (Cd) elements in the thalli of lichen *Parmelina pastillifera* taken from the Cedar and fir reserve in Slunfah which is an unpolluted area (control area: STC) on 1/6/2019 and transplanted to four sites (ST1, ST2, ST3, ST4) in the city of Latakia (rural and urban), differentiated according to the traffic density and industrial activity. The concentration of lead and cadmium was determined by using the atomic absorption spectrophotometer after placing the lichen in the four sites for grades periods of time 2, 4, and 6 months of exposure. The results showed an increase in the accumulation of lead and cadmium elements over time at all sites compared with the control. The lead concentration ranged in the sites (53.33-97.17 ppm) and the control (5.75 ppm), and the highest concentration of lead was at the site (ST4), an area of industrial activity. The cadmium concentration ranged (15.10-17.76 ppm) and the control (0.63 ppm) and the highest concentration of cadmium was on site (ST4). The Exposure- to -Control (EC) ranged for lead (9.36-16.90) and for cadmium (23.84-28.04). This means that there is a severe bioaccumulation of the two elements in all sites. As a result, we can consider that *Parmelina pastillifera* lichen is an effective bioaccumulator that can be adopted in environmental studies for estimating heavy elements (lead and cadmium) in cities where the lichens are missing.

Key words: Transplanted lichens, *Parmelina pastillifera*, Bioaccumulator, Lead, Ccadmium, Lattakia, Syria.