

Determination of the concentrations of some Heavy metals in Seawater and marine sediment from the coast of Lattakia city

Dr. Hussam Eddin Laika*
Nour Ali Hasan**

(Received 22 / 9 / 2021. Accepted 14 / 12 /2021)

□ ABSTRACT □

This research focuses on the concentrations of some heavy metals (pb, cd, cu) were determined in water and sedimentary samples from different areas along the coast of Lattakia city during the months of August 2020 and February 2021 using the Atomic Absorption Spectroscopy.

The results showed a correlation between the change in the concentrations of lead, cadmium and copper at the sites of sample collection and with the change in the hydrochemical factors. It was observed that the concentrations of the heavy metal elements studied in the Al-Kabeer Al-Shamali estuary area and the Saqia Musa estuary compared with the rest of the studied sites, accompanied by a decrease in the temperature, salinity and pH values. marine waters.

Copper concentrations ranged between 0.001mg/l in summer and 0.01mg/l in winter in marine waters, and between 2.8mg/kg in summer and 6.8mg/kg in winter in sedimentary samples. As for lead, the highest value was 0.2mg/l in summer and 0.09mg/l in winter, in marine waters, accompanied by high concentrations in sediments between 46.3mg/kg in summer and 18.2mg/kg in winter. It was observed that the concentrations of cadmium and copper were similar in the water samples, where the concentrations ranged between 0.001mg/l in summer and 0.01mg/l in winter, and high concentrations in sediments ranged between 1.2mg/kg in summer and 3.2mg/kg in winter, This is due to the fact that the source of pollution is one .

The highest concentrations of cadmium, copper and lead were recorded in sewage estuaries and rivers because they have a low mean energy (water flow velocity) and relatively high deposition environments compared to the rest of the studied sites, which contributed to an increase in the concentrations of the studied mineral elements in sediments compared to marine waters, in addition to the contribution of hydrochemical factors studied.

Key words: Marine sediment- seawater -Heavy metals elements- Pollution

* Associate professor –High Institute of Marine Research- Tishreen University- Lattakia- Syria
Hussamlaika18@gmail

** Student Master –High Institute of Marine Research- Tishreen University- Lattakia- Syria
Nouralihasan8@gmail.com

تحديد تراكيز بعض العناصر المعدنية الثقيلة في المياه والرسوبيات البحرية الحديثة لشاطئ مدينة اللاذقية

د. حسام الدين لايقه*

نور علي حسن**

(تاريخ الإيداع 22 / 9 / 2021. قُبِلَ للنشر في 14 / 12 / 2021)

□ ملخّص □

يركز هذا البحث على تحديد نزر بعض العناصر المعدنية الثقيلة (النحاس Cu، الكاديوم Cd والرصاص Pb) في المياه والرسوبيات الشاطئية البحرية الحديثة لعدة مناطق من شاطئ مدينة اللاذقية لتقييم تراكيز العناصر المعدنية الثقيلة وتحديد جودة النظام البيئي البحري كونها معرضة لأنشطة بشرية مختلفة خلال شهري آب 2020 وشباط 2021 وذلك باستخدام مطيافية الامتصاص الذري.

أظهرت النتائج ارتباط تغير تراكيز كل من الرصاص، الكاديوم والنحاس بمواقع جمع العينات وبتغير العوامل الهيدروكيميائية، إذ لوحظ ارتفاع تراكيز العناصر المعدنية الثقيلة المدروسة في منطقة مصب نهر الكبير الشمالي ومصب ساقية موسى مقارنة مع بقية المواقع المدروسة مترافقة مع انخفاض كل من درجة حرارة وملوحة وقيم pH المياه البحرية.

تراوحت تراكيز عنصر النحاس بين 0.001mg/l في فصل الصيف و 0.01mg/l في فصل الشتاء في المياه البحرية، و بين 2.8mg/kg صيفاً و 6.8mg/kg شتاءً في العينات الرسوبية. أما بالنسبة لعنصر الرصاص فقد سجلت أعلى قيمة 0.2mg/l في فصل الصيف و أقل قيمة في فصل الشتاء 0.09mg/l المياه البحرية، مترافقة مع ارتفاع التراكيز في الرسوبيات بين 46.3mg/kg صيفاً و 18.2mg/kg شتاءً. لوحظ تشابه تغيرات تراكيز عنصر الكاديوم مع عنصر النحاس في العينات المائية حيث تراوحت التراكيز بين 0.001mg/l في فصل الصيف و 0.01mg/l في فصل الشتاء، وارتفاع التراكيز في الرسوبيات بين 1.2mg/kg صيفاً و 3.2mg/kg شتاءً، وقد يعزى ذلك إلى ان مصدر التلوث واحد.

سجلت أعلى تراكيز لعناصر الكاديوم، النحاس والرصاص في مصب ساقية موسى (مياه صرف صحي) ومصب نهر الكبير الشمالي ذات طاقة وسط (سرعة تدفق المياه) منخفضة وبيئات ترسيب مرتفعة نسبياً مقارنة مع بقية المواقع المدروسة، الأمر الذي ساهم في زيادة تراكيز العناصر المعدنية المدروسة في الرسوبيات مقارنة مع المياه البحرية، هذا بالإضافة لمساهمة العوامل الهيدروكيميائية المدروسة.

الكلمات المفتاحية: المياه البحرية- الرسوبيات البحرية الحديثة - العناصر المعدنية الثقيلة- التلوث.

* استاذ مساعد - قسم الكيمياء البحرية - المعهد العالي للبحوث البحرية - جامعة تشرين - اللاذقية - سورية. Hussamlaika18@gmail

** طالبة ماجستير - قسم الكيمياء البحرية- المعهد العالي للبحوث البحرية -جامعة تشرين- اللاذقية - سورية. Nouralihasan8@gmail.com

مقدمة

ساهم التقدم الصناعي وزيادة الأنشطة البشرية المختلفة في زيادة كمية المخلفات المختلفة (السائلة، الصلبة والغازية) في البيئة بشكل عام، والمناطق الساحلية البحرية بشكل خاص، التي زادت فيها نسبة التلوث وخاصة التلوث بالعناصر المعدنية الثقيلة التي تدخل إلى المياه البحرية عبراً من الأنهار، الجريان السطحي، ومن الجو نتيجة هذه الأنشطة البشرية المختلفة كمخلفات المعامل والمصانع والإفراط في استخدام الأسمدة والمبيدات الفطرية والحشرية ومن عمليات احتراق الوقود الأحفوري، هذا بالإضافة إلى مصادرها الطبيعية (Souza *et al.*, 2016; Sulieman *et al.*, 2019) تعد بعض العناصر المعدنية الثقيلة ضرورية لنمو الكائنات الحية ضمن تراكيز محددة نذكر منها (Cu, zn,.)، وبعضها الآخر يعتبر شديد السمية ولو وجد بتراكيز صغيرة (Pb, Cd, Hg,..) (Reza *et al.*, 2016; Ahmed and Bat. 2016) إذ يؤدي تزايد تراكيز العناصر المعدنية الثقيلة في البيئة البحرية (مياه، أحياء ورسوبيات) إلى مشاكل بيئية خطيرة، وذلك نتيجة استقرارها فيها لكونها ذات طبيعة مقاومة وغير قابلة للتفكك الحيوي، (Kouakou *et al.*, 2016; Baki *et al.*, 2018).

يؤدي تراكم العناصر الثقيلة في جسم الإنسان إلى خلل في الوظائف الحيوية فمثلاً تراكم عنصر الرصاص بتراكيز عالية يؤدي إلى ارتفاع ضغط الدم، تلف في خلايا المخ وضمور في أنسجة الكلية (Arulkumar *et al.*, 2017; Goyer, 1993) ويلحق وجود الكاديوم ولو بتراكيز قليلة خلال فترة طويلة الضرر بالكليتين والعظام، وكذلك يؤدي ازدياد تركيز عنصر النحاس إلى الصداع وآلام المعدة وضمور الكلى والكبد (Shimizu *et al.*, 2019 ; Parween *et al.*, 2017; Achi *et al.*, 2021).

تتواجد العناصر المعدنية الثقيلة في البيئة البحرية إما منحلّة في المياه أو مدمصة على الرواسب وذلك حسب الشكل الكيميائي للعنصر من جهة، والعوامل الهيدروكيميائية المؤثرة (قيم الـpH، الملوحة ودرجة حرارة المياه البحرية) من جهة أخرى. تتركز العناصر المعدنية في الرسوبيات البحرية الشاطئية بتراكيز مرتفعة مقارنة مع تراكيزها في المياه (Khattak *et al.*, 2012)، وبهذا الشكل يمكن اعتبار الرسوبيات دليل للمعلومات البيئية نتيجة قدرتها على الاحتفاظ بالمواد، إذ تستقر المعادن الثقيلة المدمصة على الدقائق العالقة في العمود المائي مع مرور الزمن في الرسوبيات. بالنتيجة، تسمح لنا الرسوبيات في إعطاء فكرة جيدة عن التلوث الشاطئي (Siddiqui and Saher. 2015; Kouakou *et al.*, 2016)

تشير الدراسات إلى أن الرسوبيات في الطبقة السطحية أكثر تأثراً بالتلوث من الرسوبيات العميقة ويعود ذلك إلى اختلاف الحجم الحبيبي من جهة، ونتيجة تأثير عدة عوامل نذكر منها: خصائص الجزيئات، ومساحة السطح النوعية، وذلك لأن أغلب العمليات مثل الامتصاص، الإدمصاص والتأثير المتبادل بين الجزيئات تحدث على سطح الجزيئات (Feng *et al.*, 2017; Goher *et al.*, 2019).

تلعب التيارات البحرية والكتل المائية دوراً هاماً ورئيساً في تراكيز العناصر المعدنية الثقيلة وادمصاصها على الرسوبيات الشاطئية، إذ تقوم الأمواج على الشاطئ بعملية الحث المستمر وفعل الترسيب وجرف الرسوبيات بشكل عكسي من اليابسة والشاطئ بالإضافة إلى تأثير كل من الرياح وجريان الأنهار في حال وجد مصب نهر أو ساقية (Morris *et al.*, 1995; Mariyanto *et al.*, 2019).

إن تقصي تراكيز الملوثات وتطوير الطرق المختلفة للكشف عنها وتحديد لها للوقوف عند الأثر البيئي السلبي الناتج عنها ووضع الحلول المناسبة للحد من تأثيرها، الأمر الذي يدفع الباحثين إلى إجراء الدراسات والأبحاث بشكل مستمر لتقييم تراكيز العناصر المعدنية الثقيلة وتحديد جودة النظام البيئي البحري (Helen et al., 2016; Tijjani and Ahmad. 2016).

أهمية البحث و أهدافه

تأتي أهمية هذا البحث في تقييم الوضع الراهن لتلوث الرسوبيات والمياه الساحلية (الشاطئية) ببعض العناصر المعدنية الثقيلة (Cu و Cd, Pb) نظراً لأهمية هذه العناصر في التأثير على الكائنات الحية البحرية وعلى الوسط المحيط وكذلك على المياه الجوفية حيث تعتبر هذه المنطقة هامة سياحياً وزراعياً.

ويهدف هذا البحث إلى:

تقييم درجة التلوث ببعض العناصر المعدنية الثقيلة وذلك من خلال:

1. تحديد تراكيز بعض العناصر المعدنية الثقيلة (Pb, Cd & Cu) في المياه والرسوبيات البحرية لشاطئ مدينة اللاذقية.
2. دراسة تأثير بعض العوامل الهيدروكيميائية (pH، درجة ملوحة ودرجة الحرارة) على تراكيز العناصر المعدنية الثقيلة المدروسة.

طرائق البحث ومواده

شملت هذه الدراسة مواقع عدة من شاطئ مدينة اللاذقية في فصلي صيف 2020 وشتاء 2021 كما هو مبين في الجدول (1)، إذ تم توزيع مواقع الدراسة على خمس مناطق هي: منطقة ساقية موسى: يعد رأس ابن هاني أكثر رؤوس الساحل السوري بروزاً، بذراعين رمليين بينهما منطقة ميناء صغير يستخدم لأعمال الصيد البحري، وفيه تصب قناة صرف صحي تدعى ساقية موسى (قناة صرف صحي منزلي) (الشكل 1). مصب نهر الكبير الشمالي: يتميز بوجود عدة منشآت على ضفتيه، إضافة لمخلفات الصرف الصحي والصناعي التي تصب فيه مباشرة دون معالجة تذكر وما يترتب على ذلك من أثار سلبية على نوعية المياه وجودتها (الشكل 2). منطقة المدينة الرياضية: شاطئ مفتوح يمتاز بأنه صخري على شكل مصاطب وتتناوب معه مساحات شاطئية رملية ويصب فيها أيضاً الصرف الصحي (الشكل 3)، منطقة المعهد العالي للبحوث البحرية: تعد منطقة مفتوحة بشكل جيد وعرضة للتيارات بشكل مستمر وهي بعيدة نسبياً عن التأثير المباشر بمصادر التلوث البرية المختلفة (الشكل 4). منطقة افاميا: منطقة مفتوحة عرضة للتيارات البحرية بعيدة عن التلوث نسبياً ذات طابع صخري عميق (الشكل 5).

كما تم أخذ القياسات الهيدروكيميائية للمياه البحرية حقلية وبشكل مباشر (درجة حرارة، ملوحة وقيم pH) باستخدام جهاز WTW (pH/Cond) موديل 340i، إذ تم أخذ ثلاث محطات من كل موقع مدروس للوقوف على محتوى المياه والرسوبيات الشاطئية الحديثة من العناصر المعدنية الثقيلة معتمدين على الاختلافات المكانية وطبيعة الأنشطة البشرية المؤثرة على المواقع المدروسة.

جدول (1) يمثل مواقع الدراسة من شاطئ مدينة اللاذقية

رمز المحطات	موقع الاعتيان
St1	ساقية موسى
St11	
St12	
St2	المعهد العالي للبحوث البحرية
St21	
S22	
St3	المدينة الرياضية
St31	
St32	
St4	أفاميا
St41	
St42	
St5	مصب نهر الكبير الشمالي
St51	
St52	



الشكل (2) مصب نهر الكبير الشمالي



الشكل (1) منطقة ساقية موسى



الشكل (4) المعهد العالي للبحوث البحرية



الشكل (3) المدينة الرياضية



الشكل (5) منطقة أفاميا

جُمعت العينات (المياه و الرسوبيات الشاطئية البحرية الحديثة) من ثلاث محطات من كل موقع (محطة أولى في كل موقع ومحطة ثانية على اليسار ومحطة ثالثة على اليمين) .
تم جمع العينات المائية باستخدام عبوات من البولي إيثيلين (500 ml) أما العينات الرسوبية فقد جُمعت باستخدام أكياس من البولي إيثيلين، ثم وضعت العينات بعد الجمع في الحافظة الثلجية لحين العودة إلى المخبر، حيث حفظت في المجمدة عند الدرجة (-20 C°).

1-الأدوات والأجهزة المستخدمة

- جهاز التحليل بطيف الامتصاص الذري Atomic Absorption Spectrometer نوع Varian 220 (المعهد العالي للبحوث البحرية).
- فرن تجفيف ماركة Bleu M.
- جهاز قياس pH، درجة حرارة وملوحة المياه البحرية (WTW) موديل Malti340i
- أدوات مخبريه وزجاجية مختلفة.
- خلاط كهربائي.
- ميزان حرارة.
- ميزان حساس 0.0001 g.

2-المواد الكيميائية المستخدمة

- حمض الآزوت المركز (65 %)
- أمونيوم بيروليدين ثنائي ثيوكرامات (Ammonium Pyrrolidine Dithiocarbamate)
- حمض فلور الماء
- محاليل عيارية للعناصر المعدنية (1000 mg/l)

تحديد النسبة المئوية للرطوبة

تم أخذ وزنة معينة من العينة الرسوبية الرطبة والمتجانسة المدروسة في جفنة صغيرة، ثم وضعت في فرن تجفيف عند درجة حرارة 105°C لمدة 24 ساعة للتخلص من الرطوبة ويتم التأكد من إتمام العملية من الوزن عدة مرات بفواصل

زمني ساعة حتى ثبات الوزن تماماً، ثم تحسب النسبة للرطوبة عن طريق عملية الفرق بين الوزن الجاف والوزن الرطب (Heiri et al., 2001).

تحضير العينات لتقدير العناصر الثقيلة

1- تحضير العينات المائية

تم أخذ (500 ml) من العينة وضُبطت pH عند القيمة 4، ثم وضعت في قمع الاستخلاص وأضيف لها 8ml من محلول (1%) APDC و 25ml كلوروفورم وحرك القمع بشكل جيد لعدة دقائق ثم ترك حتى تمام انفصال الطورين العضوي والمائي. أخذ الطور العضوي المحتوي على العناصر المعدنية المستخلصة وجرى تبخير الكلوروفورم حتى الجفاف. أُضيف للعينة 2ml من حمض الآزوت المركز وسُخنت قليلاً لإعادة حل البقايا واكمل الحجم بالماء ثنائي التقطير حتى 25ml (EPA, 1983).

2- تحضير العينات الرسوبية

تم أخذ 0.5g (وزن جاف) من كل عينة ووضعت في أنابيب من البولي برويلين لتهضيم وفق الطرق المرجعية المتبعة عالمياً في مخابر الوكالة الدولية لهيئة الطاقة الذرية (IAEA, 2006)، والتي تعتمد على مبدأ تهضيم العينات باستخدام مزيج من الماء الملكي المكون من حمض كلور الماء وحمض الآزوت عالي النقاوة وذلك بنسبة (1:3) على التوالي). تترك العينات لمدة ساعة بدرجة حرارة الغرفة ويتم إغلاق أنابيب البولي إيثيلين بلطف (إغلاق غير كامل)، ثم توضع في حمام مائي عند درجة الغليان لمدة أربع ساعات حتى تمام عملية التهضيم. يضاف لكل انبوب 6ml من حمض الفلور لإتمام عملية تهضيم العينات بشكل كامل، ثم أضيف 1g من حمض البوريك (للتخلص من المعقدات التي يمكن أن تؤثر على عملية تحديد العناصر). بردت العينات بعد ذلك إلى درجة حرارة الغرفة ومددت بماء ثنائي التقطير إلى الحجم المطلوب لتصبح جاهزة للقياس (EPA, 1983).

طريقة تقدير العناصر الثقيلة

أُنجزت عملية التقدير للعناصر الثقيلة في العينات باستخدام جهاز الإمتصاص الذري (Atomic Absorption Spectrophotometer) موديل (Varian 220) المتوفر في المعهد العالي للبحوث البحرية الذي يعمل وفق تقانتي طيف اللهب والفرن الغرافيتي، إذ تم استخدام تقانة اللهب لتحديد تراكيز العناصر المعدنية المدروسة في الرسوبيات بينما استخدمت تقانة الفرن الغرافيتي لتحديد تراكيز العناصر المعدنية المدروسة في المياه، وفق الشروط الآلية والحرارية كما هم موضح في الجدول (2) والجدول (3).

جدول (2) الشروط الآلية المستخدمة لتحديد تراكيز العناصر المعدنية الثقيلة باستخدام تقانة اللهب

العنصر المدروس	نوع المصباح	طول الموجة (nm)	شدة تيار المصباح (mA)	فتحة الشق (nm)	نوع اللهب
Pb	HCL	217	10	0.2	هواء/استيلين
Cd	HCL	228.8	4	0.5	هواء/استيلين
Cu	HCL	324.8	4	0.5	هواء/استيلين

جدول (3) البرنامج الحراري المستخدم لتحديد تراكيز العناصر المعدنية باستخدام تقانة الفرن الغرافيتي

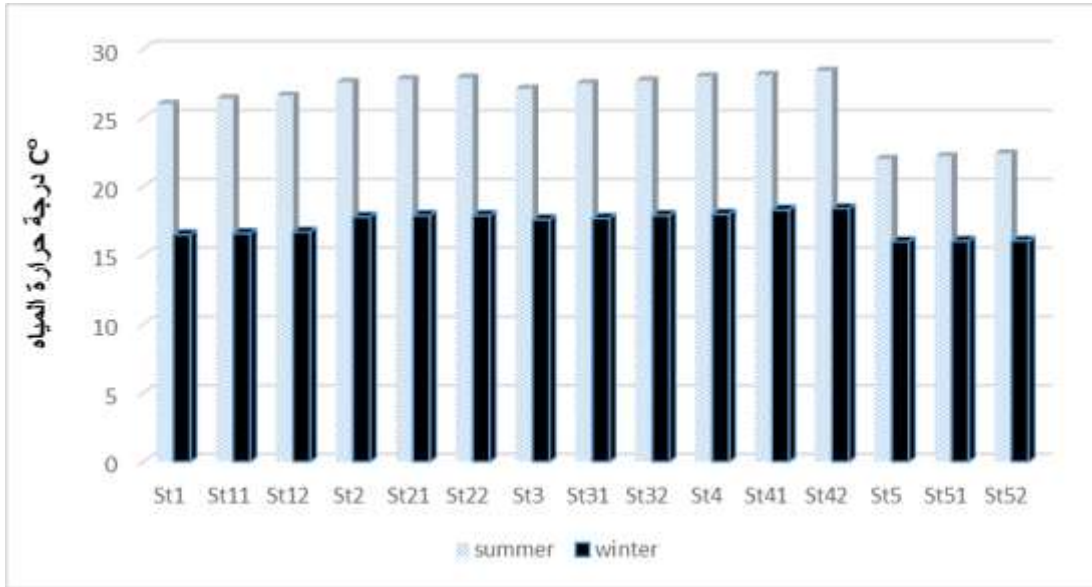
العنصر	المرحلة	درجة الحرارة (C°)	زمن التسخين (S)	سرعة تدفق الغاز (L/min)
Pb	تجفيف	120	10	3
	ترميد	800	5	3
	تحليل	2400	2	0
	تنظيف	2400	2	3
Cd	تجفيف	120	10	3
	ترميد	250	5	3
	تحليل	1800	2	0
	تنظيف	1800	2	3
Cu	تجفيف	120	10	3
	ترميد	800	5	3
	تحليل	2400	2	0
	تنظيف	2400	2	3

النتائج والمناقشة

1- الخواص الهيدروكيميائية للمياه البحرية في شاطئ مدينة اللاذقية

1-1- تحديد درجة حرارة المياه البحرية

أظهرت النتائج تغيرات زمانية واضحة لدرجة حرارة المياه البحرية خلال الفترة الممتدة بين شهري آب 2020 وشباط 2021 مع تسجيل أعلى درجة حرارة صيفاً في موقع أفاميا (28.4°C) وأقل قيمة في موقع مصب نهر الكبير الشمالي في فصل الشتاء (16°C) (الشكل 6). لوحظ تقارب قيم درجات الحرارة في مواقع البحوث البحرية، المدينة الرياضية وأفاميا في فصلي الدراسة، ويعزى هذا التقارب بين المواقع الثلاثة إلى تأثير التيارات البحرية وحركة الكتل المائية وبعدها النسبي عن مصبات الأنهار والروافد الأخرى، في حين لوحظ انخفاض قيم درجات الحرارة في موقع مصب نهر الكبير الشمالي مقارنة مع بقية المواقع وهذا عائد بالدرجة الأولى إلى تأثير سرعة تدفق المياه النهرية في منطقة المصب (Fatema et al., 2014; Picado et al., 2020).



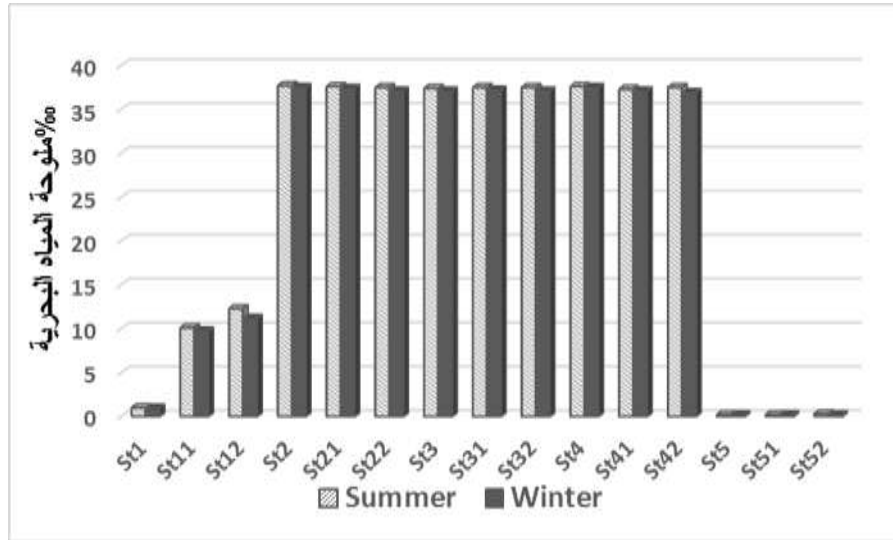
الشكل رقم (6) درجة حرارة المياه البحرية في صيف 2020 وشتاء 2021

St1: ساقية موسى ، St2: المعهد العالي للبحوث البحرية ، St3: المينة الرياضية، St4: أفاميا St5: مصب نهر الكبير الشمالي

1-2- ملوحة المياه البحرية

تتأثر قيم الملوحة بعدة عوامل أهمها طبيعة الموقع وحركة وسرعة تدفق المياه النهرية ودرجات الحرارة (Gemayell et al., 2015)، إذ لوحظ تقارب نسب الملوحة للعينات المائية في مواقع: البحوث البحرية، المدينة الرياضية وأفاميا (37.4%، 37.3 ، 37.3 على التوالي)، بينما سجلت أدنى نسبة للملوحة عند مصب نهر الكبير الشمالي (0.2%)، ويعود سبب ذلك الى أن المياه البحرية في هذه المواقع غير متأثرة بالمياه العذبة بل بحركة الكتل المائية والتيارات البحرية وبالتالي تكون ملوحتها مرتفعة مقارنة مع بقية المواقع. لوحظ ارتفاع نسب الملوحة صيفاً وشتاءً، ويفسر ذلك بسبب عمليات التبخر صيف 2020 ومن قلة مياه الأمطار شتاء 2021.

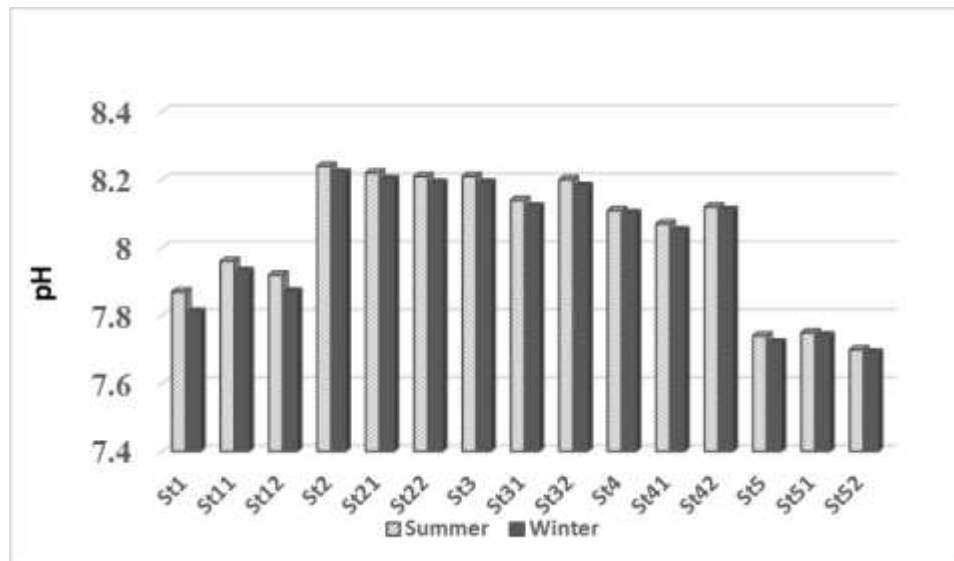
أظهرت نسبة ملوحة المياه البحرية تغيرات مكانية بين محطات نفسها في ساقية موسى ومصب نهر الكبير الشمالي كلما اتجهنا باتجاه المياه البحرية مبتعدين عن محطة المصب نتيجة التأثير بالتغيرات الفصلية لكل من غزارة وسرعة تدفق كل من مياه الصرف الصحي في الموقع الأول وسرعة تدفق المياه العذبة في الموقع الثاني، في حين كانت النسبة متقاربة بين محطات المواقع الأخرى نتيجة التجانس في نسبة الملوحة في مياه هذه المواقع خلال فصلي الدراسة. هذا وتتأثر نسب ملوحة المياه البحرية بعمليات التبخر صيفاً وعمليات التمديد من مياه الأمطار ومياه الصرف الصحي (Fang and lin. 2002; Jameson et al., 2019).



الشكل رقم (7) نسبة ملوحة المياه البحرية في صيف 2020 وشتاء 2021
 St1: ساقية موسى ، St2: المعهد العالي للبحوث البحرية ، St3: المدينة الرياضية، St4: أفاميا St5: مصب نهر الكبير الشمالي

3- قيم pH المياه البحرية

أظهرت قيم pH تغيرات مكانية بين مواقع الدراسة ففي حين نلاحظ وجود تقارب في القيم عند محطات المواقع (البحوث البحرية، المدينة الرياضية وأفاميا) (8.2، 8.1، 8 على التوالي)، مع تسجيلها لقيم قريبة من قيم pH المياه البحرية (8.2). لوحظ انخفاض قيم pH في موقع ساقية موسى (7.8) وفي موقع مصب نهر الكبير الشمالي (7.69)، وقد يعود ذلك بالدرجة الأولى الى تأثير مياه الصرف الصحي في الموقع الأول ومياه النهر في الموقع الثاني. أظهرت النتائج ارتفاعاً بسيطاً لقيم ال pH صيفاً مقارنة مع الشتاء في مواقع الدراسة جميعها، ويعود ذلك الى أنه في فصل الصيف تحدث عمليات تبخر مما يؤدي الى زيادة الملوحة، أما في فصل الشتاء تتناقص قيم ال pH نتيجة تناقص الملوحة بسبب الهطولات المطرية وزيادة جريان الأنهار والسواقي وهذا متوافق مع دراسة (Windom *et al.*, 1988).

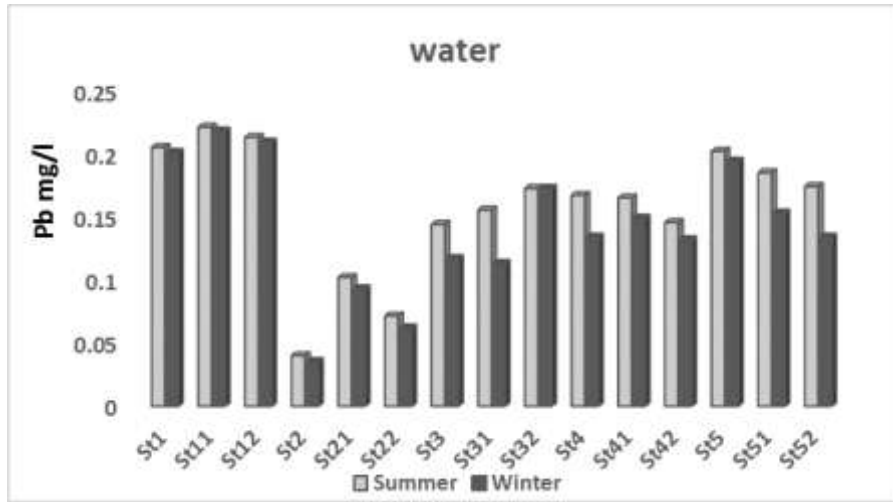


الشكل رقم (8) قيم ال pH المياه البحرية في صيف 2020 وشتاء 2021
 St1: ساقية موسى ، St2: المعهد العالي للبحوث البحرية ، St3: المدينة الرياضية، St4: أفاميا St5: مصب نهر الكبير الشمالي

2- تراكيز العناصر المعدنية المدروسة في المياه البحرية

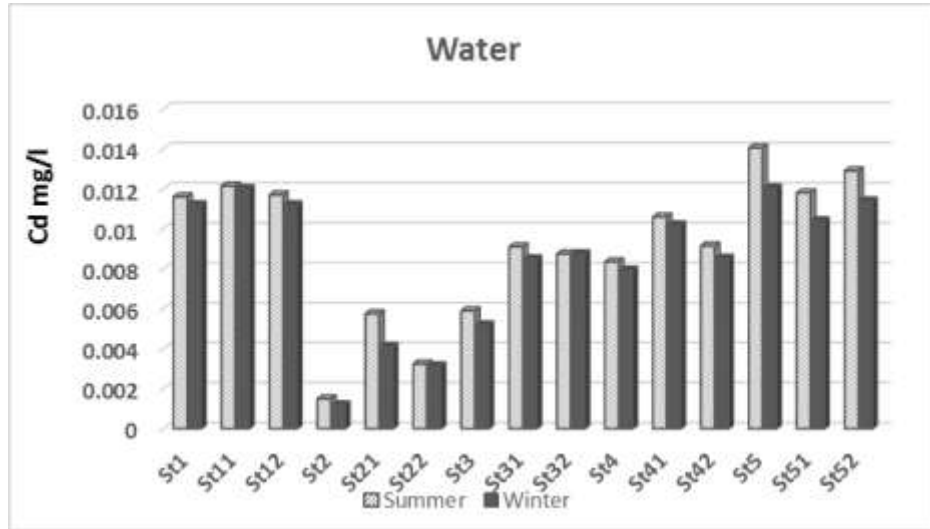
أظهرت النتائج ارتفاع قيم تراكيز الرصاص، الكاديوم والنحاس في العينات المائية في موقع ساقية موسى ومصب نهر الكبير الشمالي (الأشكال 9, 10 و 11)، ويعود ذلك الى الأنشطة البشرية المختلفة (مياه صرف صحي وصناعي وأنشطة زراعية وسياحية) علماً أن التراكيز كانت عموماً أعلى في محطات المياه النهرية مقارنة مع المياه البحرية حيث ترتبط العناصر المعدنية ضمن الطور المائي مع المعقدات الغروية التي تكون قليلة الثبات مع زيادة الملوحة مما يؤدي الى ترسيبها وبالتالي تناقص تراكيز العناصر المعدنية في الطور المائي مع هذه الزيادة (Windom *et al.*, 1988; Millero and Hawke. 1992; Saher and Kanwal. 2018).

لوحظ ارتفاع تراكيز العناصر المدروسة صيفاً مقارنة مع فصل الشتاء في جميع المواقع، ويمكن أن يعزى ذلك إلى اختلاف طبيعة الأنشطة البشرية، وتغير العوامل الهيدروكيميائية (درجة حرارة، ملوحة وقيم pH) للمياه البحرية والنهرية، هذا بالإضافة إلى حركة الكتل المائية (Veado *et al.*, 2000). يؤدي انخفاض قيم pH إلى زيادة انحلالية هيدروكسيدات بعض العناصر المعدنية، مما يساعد على زيادة نسبتها في الطور المنحل (Veado *et al.*, 2000)، والى بقاء العناصر بشكل منحل وذلك بسبب المنافسة مع شوارد الهيدروجين على مواقع الارتباط على السطوح الصلبة. عند زيادة قيم pH تقل شوارد الهيدروجين H^+ وترتفع الشحنات السالبة مما يزيد من التجاذب الكهربائي بين المواقع الفعالة وشوارد المعدن، وهذا يؤدي إلى زيادة امتصاص العناصر المعدنية الثقيلة وانتقالها إلى الطورين المعلق والرسوبي وترسيبها على شكل هيدروكسيدات وأوكسيدات وكربونات وفوسفات المعادن (Lau *et al.*, 1995).

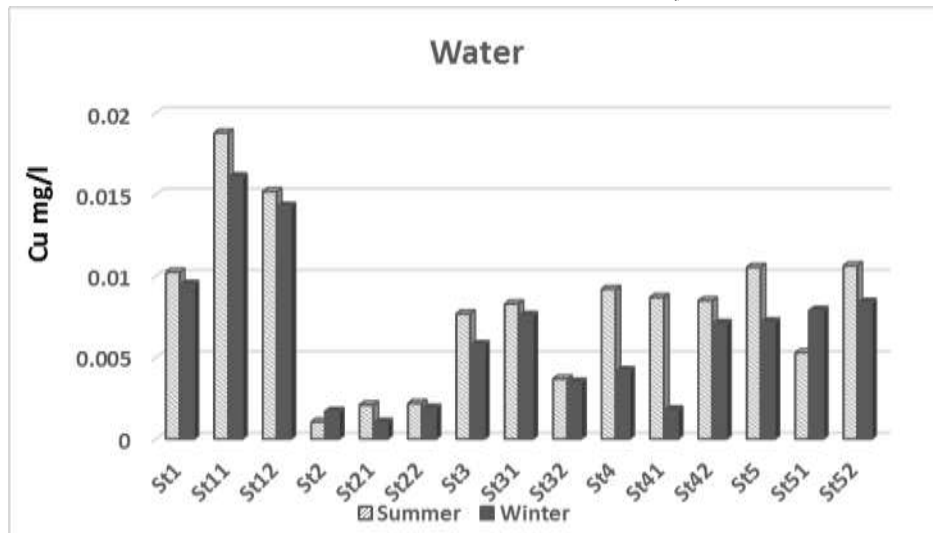


الشكل رقم(9) تركيز الرصاص في المياه البحرية خلال فصلي صيف 2020 وشتاء 2021

St1: ساقية موسى ، St2: المعهد العالي للبحوث البحرية ، St3: المينة الرياضية، St4: أفاميا St5: مصب نهر الكبير الشمالي



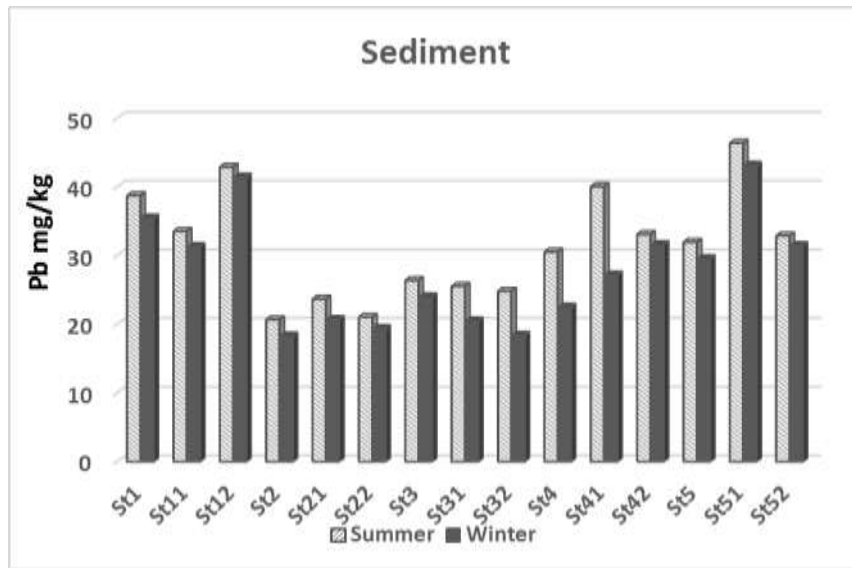
الشكل رقم (10) تركيز الكاديوم في المياه البحرية خلال فصلي صيف 2020 وشتاء 2021
 St1: ساقية موسى ، St2: المعهد العالي للبحوث البحرية ، St3: المينة الرياضية، St4: أفاميا St5: مصب نهر الكبير الشمالي



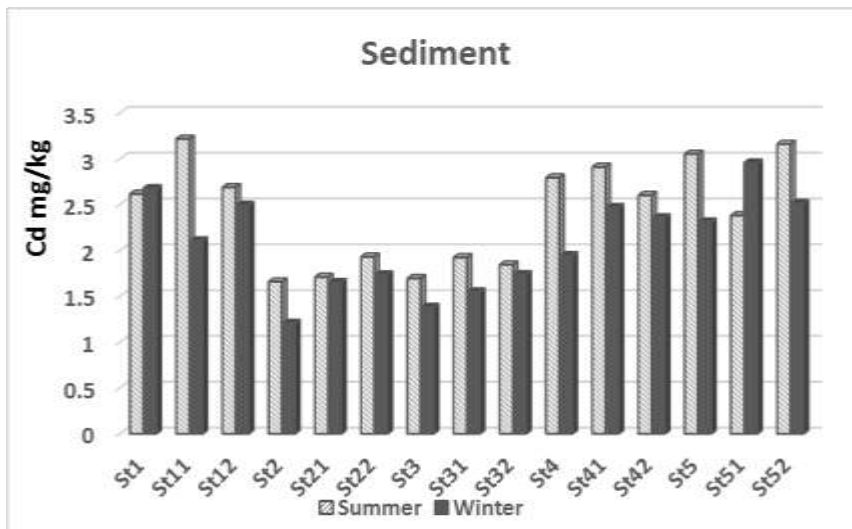
الشكل رقم (11) تركيز النحاس في المياه البحرية خلال فصلي صيف 2020 وشتاء 2021
 St1: ساقية موسى ، St2: المعهد العالي للبحوث البحرية ، St3: المينة الرياضية، St4: أفاميا St5: مصب نهر الكبير الشمالي

3-تركيز العناصر المعدنية المدروسة في الرسوبيات البحرية الحديثة

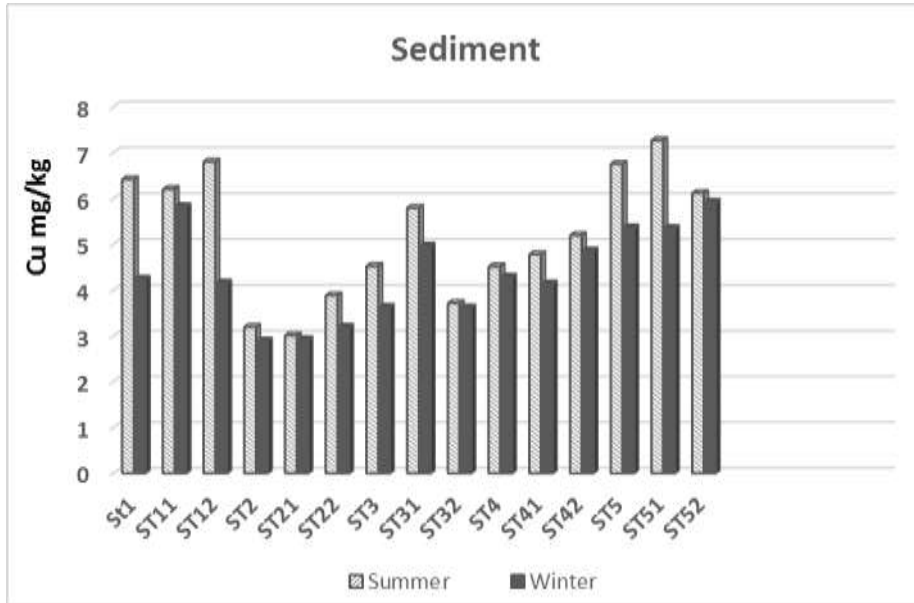
أظهرت قيم تراكيز الرصاص والكاديوم والنحاس في العينات الرسوبية البحرية السطحية الحديثة المأخوذة من المواقع المدروسة أن أعلى قيم لها في محطات موقعي ساقية موسى ومصب نهر الكبير الشمالي وأدنى قيم في موقع البحوث البحرية (الأشكال 12 و 14). كما لوحظ ارتفاع قيم تراكيز الرصاص والكاديوم والنحاس في الرسوبيات صيفاً مقارنة مع فصل الشتاء في جميع المواقع، وقد يفسر هذا لإزدياد تراكيز العناصر المعدنية في الطور الرسوبي بشكل أكبر صيفاً مقارنة مع الشتاء، وذلك بسبب زيادة تراكيز العناصر المعدنية في الطور المائي وارتفاع نسب الملوحة وقيم ال pH مما يساعد في ترسب هذه العناصر على شكل معقدات على سطوح الأكاسيد المعدنية والمواد العضوية الموجودة في الطور الرسوبي وهذا ما أكدته الكثير من الدراسات (Veado *et al.*, 2000; Siddiqui and Saher. 2015).



الشكل رقم (12) تركيز الرصاص في الرسوبيات البحرية الحديثة خلال فصلي صيف 2020 وشتاء 2021
 St1: ساقية موسى ، St2: المعهد العالي للبحوث البحرية ، St3: المينة الرياضية، St4: أفاميا St5: مصب نهر الكبير الشمالي



الشكل رقم (13) تركيز الكاديوم في الرسوبيات البحرية الحديثة خلال فصلي صيف 2020 وشتاء 2021
 St1: ساقية موسى ، St2: المعهد العالي للبحوث البحرية ، St3: المينة الرياضية، St4: أفاميا St5: مصب نهر الكبير الشمالي



الشكل رقم (14) تركيز النحاس في الرسوبيات البحرية الحديثة خلال فصلي صيف 2020 وشتاء 2021
 St1: ساقية موسى ، St2: المعهد العالي للبحوث البحرية ، St3: المينة الرياضية، St4: أفاميا St5: مصب نهر الكبير الشمالي

الاستنتاجات والتوصيات

الاستنتاجات

- A. أثبتت هذه الدراسة وجود تغيرات زمانية ومكانية لتوزيع بعض العناصر المعدنية الثقيلة (Cd, Pb and Cu) في الرسوبيات الشاطئية والمياه البحرية لمدينة اللاذقية، إذ ارتفعت التراكيز صيفاً مقارنة مع فصل الشتاء، و كانت أعلى في مصب نهر الكبير الشمالي وساقية موسى مقارنة مع المواقع المدروسة.
- B. ارتفاع تراكيز عنصر الرصاص مقارنة مع عنصر النحاس والكاديميوم.
- C. لوحظ تأثير تراكيز العناصر المعدنية المدروسة بالعوامل الهيدروكيميائية.
- D. كانت تراكيز هذه العناصر في الرسوبيات الشاطئية البحرية الحديثة أعلى من تراكيزها في المياه البحرية.
- E. يمكن الاعتماد على تحديد تراكيز العناصر الثقيلة في الرسوبيات كمؤشر لجودة نوعية المياه ونوع الأنشطة البشرية في المنطقة المدروسة.

التوصيات

1. الاستمرار بمثل هذه الدراسات على كامل الشاطئ السوري لما لها من أهمية كبيرة في تحديد نوعية الملوثات الخطيرة على البيئة بشكل عام وعلى الانسان بشكل خاص.
2. الاعتماد على الفرز الحبيبي للرسوبيات لما لذلك من أثر في تحديد حركة الكتل المائية، وتقييم مصدر الملوثات والعوامل المؤثرة عليها.
3. ضرورة إنشاء محطات معالجة لمياه الصرف الصحي للحد من التلوث بشكل عام وبالعناصر الثقيلة بشكل خاص.

Reference

1. ACHI, G, C; OMONIVI, M, A; COKER, O, A. 2021. Distribution of selected toxic elements in water phases of river ogbere, Ibadan, Nigeria. , Journal of environmental protection, VOL. 12, pp. 429-437.
2. AHMED Q, BAT L. 2016. Levels and health risk assessments of Cd and Pb in *Pomadasys maculatus* marketed by Karachi Fish Harbor, Pakistan. Ilmu Kelautan VOL. 21, NO. 2, pp: 53-58.
3. ARULKUMAR A, PARAMASIVAM S, RAJARAM R. 2017. Toxic heavy metals in commercially important food fishes collected from Palk Bay, Southeastern India. Mar Pollut Bull VOL. 119, NO. 1, pp: 454-459.
4. BAKI MA, HOSSAIN MM, AKTER J, QURAIISHI SB, SHOJIB MFH, ULLAH AKMA, KHAN MF. 2018. Concentration of heavy metals in seafood (fishes, shrimp, lobster and crabs) and human health assessment in Saint Martin Island, Bangladesh. Ecotoxicol Environ Saf. VOL. 159, pp: 153-163.
5. Environmental Protection Agency (EPA). 1983. Methods for Chemical Analysis of Water and Wastes. Page: 491
6. FANG, T. H & LIN, C. L .2002. Dissolved and Particulate Trace Metals and Their Partitioning in a Hypoxic Estuary: The Tanshui Estuary in Northern Taiwan, *Estuaries*. VOL. 25, NO. 4A, pp. 598–607.
7. FATEMA, K.;WAN MAZNAH,W.; ISA, M.M. SPATIAL AND TEMPORAL VARIATION OF PHYSICO-CHEMICAL. 2014. parameters in the Merbok estuary, Kedah, Malaysia. Trop. Life Sci. Res. VOL. 25, pp: 1–19.
8. FENG X., ZHU X. S., WU H., NING C. X., LIN G. H., 2017 Distribution and ecological risk assessment of heavy metals in surface sediments of a typical restored mangrove-aquaculture wetland in Shenzhen, China. Marine Pollution Bulletin VOL. 124, NO. 2, pp: 1033-1039.
9. GEMAYELL, E., HASSOUN, A. E. R., BENALLAL1, M. A., GOYET, C., RIVARO, P. ABOUD-ABI SAAB, M., KRASAKOPOULOU, E. TOURATIER, F. AND ZIVERI, P., 2015. Climatological variations of total alkalinity and total dissolved inorganic carbon in the Mediterranean Sea surface waters Earth Syst. Dynam., VOL. 6, pp.789–800,
10. GOHER M. E., ALI M. H. H. AND EL-SAYED S. M. 2019. Heavy metals contents in Nasser Lake and the Nile River, Egypt: An overview. The Egyptian Journal of Aquatic Research VOL. 45, NO. 4, pp: 301-312.
11. GOYER, R. A. 1993. *Lead Toxicity: Current Concerns*. Environmental Health Perspectives. VOL. 100, PP: 177-187.
12. HEIRI, O.; LOTTER, A. F. AND LEMCKE. G. 2001. Loss on ignition as a method for estimating organic and carbonate content in sediments: reproducibility and comparability of results. J Paleolimnol, VOL. 25, pp: 101-110.
13. HELEN, D.; VAITHYANATHAN, C. and RAMALINGOM, A. P. 2016. *Assessment of Heavy Metal Contamination and Sediment Quality of Thengapattinam Estuary in Kanyakumari District*, International Journal of Chemical and Physical Sciences. IJCS. VOL. 5, PP: 12- 19.
14. IAEA. LABORATORY PROCEDURE BOOK. 2006. Marine Environment Laboratory, Monaco. PP: 1- 45.

15. JAMESON, S. C.; STEVENS, K.; BENNETT, R. C.; CARDOZA, N. J. T. 2019. Nicaragua: Pacific Coast. In World Seas, an Environmental Evaluation; Elsevier: Amsterdam, The Netherlands, pp. 743–757.
16. KHATTAK MI, KHATTAK MI, MOHIBULLAH M. 2012. Study of heavy metal pollution in mangrove sediments reference to marine environment along the coastal areas of Pakistan. Pak J Bot VOL. 44, NO. 1, pp: 373-378.
17. KOUAKOU, A. R., ; BENJAMIN, Y., ; ALBERT, T., ; ADOUBY, K. 2016, *Assessment of Heavy Metals Contamination in Sediments of the Vridi Canal (Côte d'Ivoire)*, Journal of Geoscience and Environment Protection, VOL. 4, PP: 65-73.
18. LAU, P. S.; TAM, N.F.Y.; WONG, S. 1995. Effect of algal density on nutrient removal from primary settled wastewater, Environmental Pollution, VOL. 89, NO. 1, Pp: 59-66,
19. MARIYANTO, M. ; AMIR, M. F., UTAMA W. ; HAMDAN, A. M.; BIJAKSANA, S.; PRATAMA A.; YUNGINGER R. AND SUDARNINGSIH, S. 2019. Heavy metal contents and magnetic properties of surface sediments in the volcanic and tropical environment from Brantas River, Jawa Timur Province, Indonesia. Science of the Total Environment VOL. 675, pp: 632-641.
20. MILLERO, F.J & HAWKE, D.J. 1992. Ionic interaction of divalent metals in natural water. *Marine Chemistry*. VOL, 40, pp: 19-48.
21. MORRIS, A.W., ; ALLEN, J.I., ; HOWLAND, R .J. M. & WOOD, R. G. 1995. *The estuary plume zone: source or sink for land-derived nutrient discharges* Estuarine, Coastal and Shelf Science.VOL, 40, PP: 387-402.
22. PARWEEN A. S. I., ; ARAZ M. Y., ; EDREES M. T. H. 2017 *.Alterations of Some Heavy Metals and Trace Elements Levels in Breast Cancer*. Med. Chem (Los Angeles), an open access journal, ISSN: 2161-0444. VOL. 7, PP: 758-760.
23. PICADO, A.; MENDES, J.; RUELA, R.; PINHEIRO, J.; DIAS, J.M. 2020. Physico-chemical characterization of two Portuguese coastal systems: RIA de Alvor and Mira estuary. J. Mar. Sci. Eng. VOL. 8, page. 537.
24. REZA, K; KHOSROW, A; MOHSEN, N; AMIR, V; SIMIN, D. M. Heavy metal concentration in the surface sediment of Bidkhun mangrove forest, Nay band bay, Iran. AES Bio flux. 2016, VOL. 8, NO. 2, PP: 244- 251.
25. SAHER NU, KANWAL N. 2018. Some biomonitoring studies of heavy metals in commercial species of crustacean along Karachi coast, Pakistan. Int J Biol Biotech VOL. 15, NO. 2, pp: 269-275.
26. SHIMIZU, F. M. ; BRAUNGER, M. L. AND RIUL JR, A. 2019. Heavy Metal/Toxins Detection Electronic Tongues Using Chemosensors, 7, 36; Chemosensors 2019, VOL.7, NO.36; pp: 1-19.
- SIDDIQUI A. S. AND SAHER N. U. 2015. Heavy metals distribution in sediments and their transfer rate to benthic fauna in mangrove area near hawks bay karachi, Pakistan. Pak J Mar Sci VOL. 24 NO. 1&2, pp: 9-17.
27. SOUZA, A; OCASTRO, A. H. S; SILVA, N; BRAGA, E. A. S; MILLHOME, M. A. L. 2016. The discharge of effluents and the contamination by toxic metals and organic matter in lake of semiarid northeast, Brazil. HOLOS, VOL. 7, PP: 1-2.
28. SULIEMAN HMA, SULIMAN EM. 2019. Appraisal of heavy metal levels in some marine organisms gathered from the Vellar and Uppanar estuaries Southeast Coast of Indian Ocean. J Taibah Univ Sci VOL. 13, NO.1, pp: 338-343.

29. TIJJANI, R. B. and AHMAD, I. 2016. *Heavy Metals Pollution and Ecological Risk Assessment in Surface Sediments of Westcoast of Peninsular Malaysia*. International Journal of Environmental Science and Development, October. VOL. 7 , NO. 10 , PP: 750-756.
30. VEADO, M.A; OLIVEIRA, A; REVEL, G; PINTE, G; AYRAULT & S; TOULHOAT, P. 2000. Study of water and sediment interaction in the Das Velhas River, Brazil – Major and trace element. *Water SA*. VOL. 26, NO. 2, pP: 255-262.
31. WINDOM, H. L; SMITH, R; RAWLINSON, C; HUNGSPREUGS, M; DHARMVANIJ, S & WATTAYAKORN, G. 1988. Trace metal transport in a tropical estuary. *Mar. Chem.* VOL. 24. pp: 293-305.