مجلة جامعة تشرين للبحوث والدراسات العلمية _ سلسلة العلوم البيولوجية المجلد (39) العدد (4) 2017
Tishreen University Journal for Research and Scientific Studies - Biological Sciences Series Vol. (39) No. (4) 2017

Assessment of Cadmium contamination of soil and determination of its chemical forms in Albassa dumpsite in Lattakia.

Dr. Ibrahim Nesafi*
Reem AL Jubily**

(Received 22 / 5 / 2017. Accepted 19 / 7 /2017)

□ ABSTRACT □

This research aimed to assess the degree contamination of soils in the Albassa dumpsite in Lattakia by Cadmium,and its mobility in the soil,

The speciation of this element (distribution of a metal between different chemical form) have been performed using the method of digestion with aqua regia to estimate the total amount as well as the sodium hydroxide solution was used to extract the associated form with organic matter, while, the exchangeable form was extracted bymagnisium nitrate solution and the dissolved form was extracted by water.

Eleven Soil samples were collected randomly from and around the dumpsite, on two depths (0-20 cm) and (20-40 cm),The results indicated that total amount of Cadmium were 12.6 mg/kg, above of the normal limits allowed in the agriculture lands, 1.5 mg/kg.

The average amount of the associated form with organic matter reached 8.7mg/kg,where as the amount of exchangeable form was 6.1mg/kg and the dissolved one was 0.3mg/kg.

The percentage of the associated form organic matter of the total amount was about 69 % while the percentage of the exchangeable form was 45 % and the percentage of dissolved form was 2 %.

Thus, there is a risk of leaching Cadmium into the ground water and a possibility of absorption by the plants, especially that the studied soil was sandy textures in the addition of the strong mobility of Cadmium.

Key words: soil pollution, heavy metals, cadmium.

***Associate Professor , Ecology and Forest Department Faculty of Agriculture , Tishreen University. Lattakia, Syria**
****Postgraduate Student, Ecology and Forest Department Faculty of Agriculture , Tishreen University. Lattakia, Syria**

مجلة جامعة تشرين للبحوث والدراسات العلمية _ سلسلة العلوم البيولوجية المجلد (39) العدد (4) 2017
Tishreen University Journal for Research and Scientific Studies - Biological Sciences Series Vol. (39) No. (4) 2017

تقييم درجة التلوث بعنصر الكادميوم وتحديد أهم أشكاله الكيميائية في تربة مكب البصة- محافظة اللاذقية

الدكتور ابراهيم نيصافي*
ريم الجبيلي**

(تاريخ الإيداع 22 / 5 / 2017. قبل للنشر في 19 / 7 / 2017)

□ ملخّص □

يهدف هذا البحث إلى تقييم درجة تلوث ترب مكب البصة في محافظة اللاذقية بعنصر الكادميوم ودراسة حركيته من خلال تقدير كميته الكلية باستخدام طريقة الهضم بالماء الملكي لتقدير (المحتوى الكلي) ودراسة بعض أشكاله باستخدام محلول ماءات الصوديوم لتحديد كمية (الشكل المرتبط بالمادة العضوية) و (الشكل المتبادل) باستخدام محلول نترات المغنيزيوم و(الشكل المنحل) باستخدام الماء المقطر في تربة المكب المدروس.

أخذت عينات التربة عشوائياً من أحد عشر موقعاً عشوائياً(داخل ووسط المكب ومحيطه) وذلك على عمقين: (0-20 سم) و(20-40 سم).أشارت النتائج إلى أن متوسط الكمية الكلية لعنصرالكادميوم كانت 12.6مغ/كغ أي تجاوزت عتبة الحدود الطبيعية المسموح بها في الأراضي الزراعية وهي 1.5مغ/كغ، وكذلك كميته في ترب المكبات والبالغة 10 مغ/كغ).

بلغ متوسط كميته المرتبطة بالمادة العضوية 8.7مغ/كغ، بينما كانت كمية الشكل المتبادل 6.1 مغ/كغ وبلغ متوسط كميته الذائبة (المنحل)0.3 مغ/كغ. وكذلك كانت القيم متقاربة في العمقين المدروسين، مما يشير إلى حدوث عمليات انغسال باتجاه الآفق السفلي. وسطياً بلغت النسبة المئوية للشكل المرتبط بالمادة العضوية حوالي 69%، بينما كانت النسبة المئوية للشكل المتبادل 45%والنسبة المئوية للشكل المنحل بالماء 2% من الكمية الكلية لهذا العنصر. تشير هذه النتائج إلى وجود إمكانية خطر انغسال العنصر المدروس ووصوله إلى المياه الجوفية أو امتصاصه من قبل النباتات لاسيما وأن التربة المدروسة رملية القوام عالية النفاذية. كما أثبتت هذه الدراسة وجود علاقات ارتباط طردية بين أشكال العناصر المدروسة وكذلك مع كميته الكلية وعدم وجود ارتباط مع قيم pH التربة نظراً لارتفاع قيمه وكذلك مع محتواها من المادة العضوية.

الكلمات المفتاحية: تلوث التربة، العناصر الثقيلة، الكادميوم.

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

مقدمة:

أدى تزايد الأنشطة البشرية بمختلف أنواعها إلى تغيير في الدورة البيوجيوكيميائية للمعادن الثقيلة في البيئة المحيطة (Chehregani et al., 2004)، وبالتالي الإخلال بالتوازن البيئي الطبيعي وتلويث الوسط المحيط(Adriano *et al.*, 2005). بالرغم من تواجد المعادن الثقيلة في التربة بشكل طبيعي بتراكيز منخفضة، إلا أن تراكيز بعضها قد يصل إلى مستويات خطيرة وسامة للكائنات الحية في العديد من الأنظمة البيئية كنتيجة للنشاطات البشرية (Majid *et al.*, 2011).

وكان لتزايد الاستهلاك والاستغلال الجائر للموارد الأرضية الخام (التعدين والمناجم)، إضافة إلى الفضلات بمختلف أشكالها الصناعية والزراعية والعمرانية وغيرها، والاستخدام العشوائي للمبيدات الفطرية والحشرية والأسمدة الكيميائية، والري بالمياه الملوثة بفضلات الصرف الصحي والفضلات الصناعية (Jadia and Fulekar, 2009)، وكذلك الحرائق والحروب والصناعات قصيرة الأمد (إنتاج البطاريات– المنتجات المعدنية– صهر المعادن– صناعة أغطية الأسلاك المعدنية) وصناعة القرميد واحتراق الفحم الحجري ووسائل النقل وغيرها، دوراً هاماً في تلوث مكونات البيئة المحيطة بكافة أشكال الملوثات (العضوية واللاعضوية) (Appel and Ma, 2002).

هذا وتعتبر العناصر الثقيلة ومنها الكادميوم من أخطر الملوثات اللاعضوية والتي تتناولها في الوقت الراهن الكثير من الأبحاث والدراسات المختلفة. بعض هذه العناصر لها وظيفة حيوية للكائنات الحية مثل Zn, Cu عندما تكون بتراكيز منخفضة لكنها تصبح سامة عند ازدياد تراكيزها، بينما تتميز أغلب العناصر الثقيلة بعدم وجود أي دور أو وظيفة حيوية حتى ولو كانت بتراكيز منخفضة جداً مثل Cd، Hg، Pb تقاوم العناصر الثقيلة التحطم البيولوجي وتتراكم مع مرور الزمن في الوسط المحيط وتساهم في تدهور النظم البيئية والتنوع الحيوي وقد تنتقل عبر السلاسل الغذائية مما يؤثر بشكل كبير على صحة الإنسان مما يستدعي إجراء الدراسات عن العناصر الثقيلة و انتقالها عبر آفاق التربة (Sarma, 2011).

هذا ويعتبر ال Cd من أكثر العناصر الثقيلة سمية للكائنات الحية ويتواجد في التربة بأشكال مختلفة فقد يكون منحل، مدمص، أو معقد مع المواد العضوية أو داخل في تركيب البينية البلورية لمعادن الطين (Navas and Lindhorfer, 2003). وتؤثر نسب هذه الأشكال إلى الكمية الكلية على فعاليته وحركيته ومدى إتاحته للنبات وكذلك إمكانية انغساله وبالتالي ارتفاع درجة خطورته (Youbot *et al.*, 2010)، قسم (Blanchard *et al.*,2002) . العناصر الثقيلة ومنها الكادميوم في التربة إلى الأشكال الرئيسية التالية:

- الشكل الذائب أو المنحل بالماء في محلول التربة، وهو قابل للامتصاص من قبل النبات .
- الشكل المتبادل وهو الشكل المتاح والقابل للامتصاص من قبل النباتات.
- الجزء المرتبط بالكربونات سهل التفكك وبالتالي سهل التحرر والإتاحة.
- الجزء المرتبط بأكاسيد الحديد والمنغنيز والذي يتضمن العناصر التي تتأثر بسهولة من خلال تغيرات تفاعلات الأكسدة والإرجاع (Blanchard *et al.*, 2002).
- الجزء المرتبط بالمادة العضوية: ويتضمن الجزء المرتبط 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 البللورية لمعادن الطين (Marinova and Aydinalp, 2003).

ترتبط درجة خطورة الكادميوم بعدد من العوامل كمصدره وشكله المتواجد فيه وغيرها من العوامل الأخرى (Alloway, 1999). هذا ويتحكم بحركية أو بسلوك الكادميوم في الترب عدة عوامل أهمها قيم رقم الحموضة pH بالدرجة الأولى وفي المرتبة الثانية محتوى التربة من المادة العضوية، إضافةً إلى ذلك يتحكم بسلوك هذا العنصر محتوى التربة من معادن الطين ومن أكاسيد الألمنيوم والحديد وغيرها، كذلك ظروف الأكسدة والإرجاع والنشاط الحيوي في التربة ونوع النبات المزروع، ورطوبة التربة، وقوام التربة وسعتها التبادلية الكاتيونية Kabata-Pendias and (Pendias,2001).

أهمية البحث وأهدافه:

تكمن أهمية هذا البحث في أن تلوث التربة بعنصر الكادميوم (Cd) في التربة يعد من أخطر ملوثات العناصر الثقيلة والذي يشكل خطراً حقيقياً بالبيئة المحيطة (إنسان، نبات، حيوان، مسطحات مائية ...الخ).. لقد شيد مكب البصة (موقع الدراسة) بطرق غير سليمة في منطقة واقعة على شاطئ البحر (منطقة سياحية)، إضافة لذلك تكثر في هذه المنطقة الأنشطة الزراعية المختلفة كزراعة الحمضيات والخضار وبساتين الفاكهة وغيرها بالإضافة إلى صيد الأسماك وغيرها من الأنشطة البشرية المختلفة.

يهدف هذا البحث إلى تقييم درجة التلوث لتربة مكب البصة والترب المحيطة به بعنصر الكادميوم (Cd,) وذلك من خلال تحديد الأشكال المختلفة للكادميوم وعلاقته مع بعض خصائص التربة وذلك في العمقين (0-20) سم و (20-40) سم .

طرائق البحث ومواده :

1 المنطقة المدروسة

تخضع مدينة اللاذقية للمناخ المتوسطي الذي يتميز بفصل شتوي رطب وممطر وفصل صيفي حار وجاف، أما فصلي الربيع والخريف فهما قصيران. حيث تتراوح درجة الحرارة العليا بين 35-37C° والدنيا بين 2-3C°، في حين تتراوح الرطوبة الجوية بين 60-85%، ويبلغ معدل الأمطار السنوية 600-800mm، والرياح غربية بشكل عام (المحطة المناخية16 تشرين،2016).

2 موقع مكب البصة

تشترك كل من اللاذقية والمدن الثلاثة التابعة لها جبلة، الحفة، القرداحة في استخدام مكب النفايات الواقع في البصة، ويعتبر هذا المكب الرئيسي في محافظة اللاذقية، ويتوضع المكب على بعد 15 كم جنوب شرقي مركز مدينة اللاذقية (خارج نطاق بلدية اللاذقية) على امتداد شاطئ البحر المتوسط (الشكل 1)، وبين نهري الكبير الشمالي والصنوبر وقد بدأ الاستخدام لهذا الموقع في بداية السبعينات (مديرية الخدمات الفنية باللاذقية،2012).

قسم موقع هذا المكب إلى ثلاث مناطق، المنطقة الأولى حوالي 18 هكتار، والثانية حوالي 14 هكتار، أما المنطقة الثالثة فحوالي 60 هكتار. تنتشر النفايات وتتكدس بارتفاع حوالي 1-2 م حول طريق الدخول، ويقدر الحجم الحالي لهذه النفايات ككل بحوالي مليون م^3 (انطلاقا" من وزن نوعي للقمامة بحدود 200 كغ / م^3) (شاهين، 2009).

وبحسب التقرير الاستقصائي لمديرية البيئة في محافظة اللاذقية (2013) تراكمت القمامة بكميات كبيرة وقد وصل استيعاب المكب إلى الحد الأقصى حسب المعطيات والدراسات، ورغم ذلك مازال حتى الآن يستقبل أكثر من 211طن من القمامة يوميا،لتتحول المنطقة إلى جبال من القمامة، وتتسرب العصارة السائلة إلى التربة ومنها إلى مصادر المياه الجوفية،إذ يتسرب يوميا كمية تقدر بنحو 5–7م من الرشاحة الملوثة جرثوميا وكيميائيا إلى البحر مباشرة أو إلى التربة والمياه الجوفية (مديرية البيئة في اللاذقية ،2013).

كما تنتشر النفايات والأكياس البلاستيكية المتناثرة بفعل الرياح وأعمال النبش والتي أدت إلى توسع رقعة التلوث للمنطقة المحيطة بما فيها الشاطئ ومياه البحر، والى اختفاء السور الذي كان يحيط بالمكب ليفصل القمامة عن الأراضي المجاورة وانجرفت القمامة نحو تلك الأراضي وانتشار قطعان من الأغنام العائدة لعائلات البدو المستوطنة في المنطقة ترعى على المخلفات في المكب ومحيطه.

الشكل (1) موقع مكب البصة المدروس

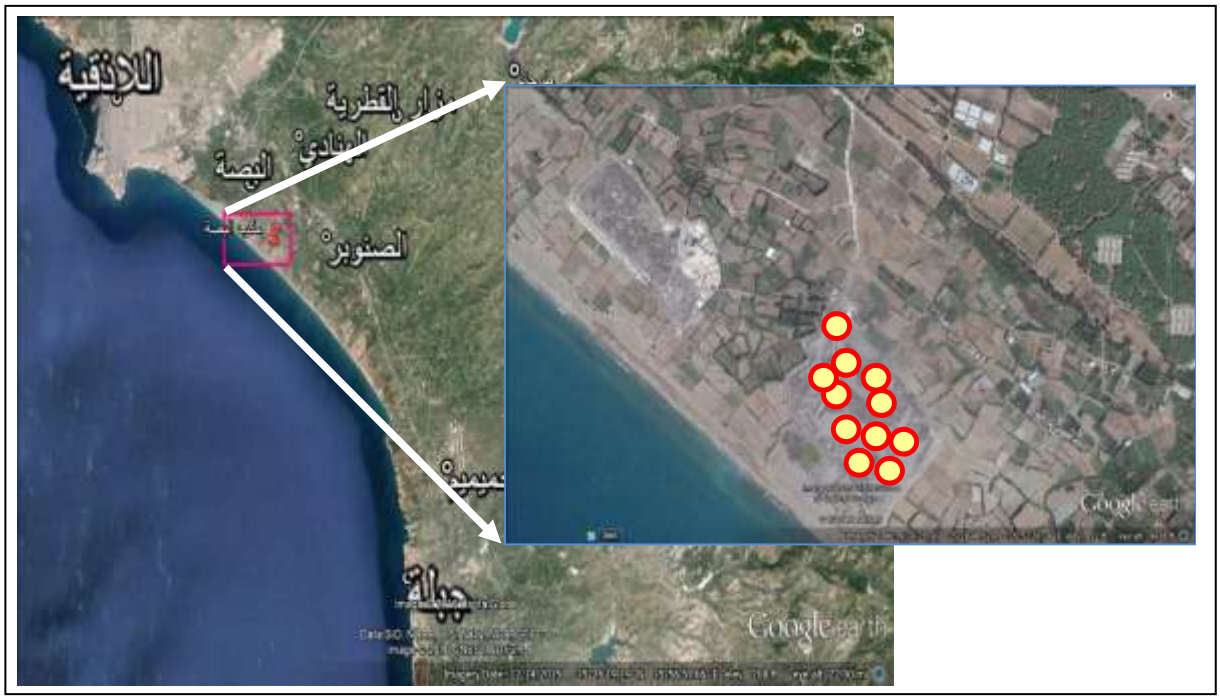
كما تندلع خلال فصل الصيف الحرائق بشكل مستمر في المكب وخصوصاً في فصل الجفاف بشكل طبيعي أو بفعل النباشين مما يؤدي لانتشار الغازات السامة والضارة للبيئة (مديرية البيئة في اللاذقية ، 2013).

3–طريقة تحضير العينات والتحليل المخبري

3–1 طريقة أخذ العينات

بعد القيام بجولة ميدانية في منطقة الدراسة تم أخذ عينات من تربة الموقع المدروس (مكب البصة) من محيط المكب وبالاتجاهات الأربعة وكذلك من وسط المكب وذلك بتاريخ (2/5/2015). حيث قمنا باختيار 11 نقطة. أخذت عينات التربة من كل نقطة على عمقين (0–20cm) و(20–40cm). تم تعبئة العينات بأكياس من النايلون ومن ثم

إغلاقها بشكل محكم وكتابة المعلومات اللازمة عليها وترقيمها ومن ثم نقلها إلى المخبر. يوضح الشكل (2) مواقع المقاطع التي تم اختيارها في مكب البصة.



الشكل (2) المقاطع التي أخذت منها عينات التربة

3-2 تحضير عينات التربة

بعد نقل العينات إلى المخبر تم تنقيتها من الشوائب (حصى، حجارة وغيرها)، ومن ثم وضعها في أكياس من الورق تم وضعها بالمجففة على درجة حرارة40 مْ لمدة 72 ساعة، بعد ذلك قمنا بطحن العينات المجففة بواسطة هاون بورسلان ومن ثم نخلها على منخل أقطار ثقوبه (2mm). ثم وضعت في أكياس نايلون وسجلت المعلومات الخاصة بها تحضيراً لإجراء التحاليل الكيميائية اللازمة

- تقدير درجةpH التربة: تم قياسه في مستخلص مائي للتربة (2.5:1) باستخدام جهاز قياس ال pH (Mclean, 1982).
- تقدير المادة العضوية: تم تقديرها بطريقة الأكسدة الرطبة باستخدام ديكرومات البوتاسيوم في وسط شديد الحموضة (Walkley and Black, 1934).
- التحليل الميكانيكي: وفق طريقة الهيدروميتر باستخدام الماء الأوكسجيني و بيروفوسفات الصوديوم وتحديد قوام التربة باستخدام مثلث القوام (FAO, 1974).
- تقدير الكادميوم: قدر محتوى العينات من الكادميوم الكلي و أشكاله المختلفة المنحل بالماء ، المتبادل ، المرتبط مع المادة العضوية .قدر الكادميوم الكلي بعد هضم العينات باستخدام الماء الملكي (مزيج من محلول HCl تركيز (37%) ومحلول HNO_3 تركيز (65%) مع تسخين العينات ببطء ورفع درجة حرارتها خلال ساعة ونصف إلى 175 درجة مئوية، بينما تم تقدير الشكل المستخلص بالماء (الشكل المنحل) باستخدام مستخلص مائي (5:1) مع خض العينات لمدة ست ساعات ثم ترشيح العينة بورق ترشيح(0.45) ميكرومتر. أما فيما يتعلق بتقدير الشكل المتبادل

باستخدام محلول نترات المغنيزيوم $Mg(NO_3)_2$ (1N)، وضعت العينة على خضاض لمدة ساعتين ثم رشحت باستخدام ورق ترشيح (0.45) ميكرومتر ونقلت الرشاحة إلى عبوة نظيفة وجافة، ولتحضير العينات لتقدير الشكل المستخلص بماءات الصوديوم (المرتبط بالمادة العضوية) تم باستخدام ماءات الصوديوم(1N) ونسبة المستخلص (5:1)، وضعت على خضاض لمدة نصف ساعة ثم تم ترشيح العينة بورق ترشيح (0.45)ميكرومتر. أضيف للعينات المستحصل عليها (0.3ml) من حمض الآزوت HNO_3 (1N) لمنع إعادة ارتباط العناصر مع المركبات العضوية بالمواد الذائبة (Zeien, 1995). ومن ثم تم تقدير كمية وأشكال العنصر المدروس باستخدام جهاز الامتصاص الذري) في مخبر مرفأ اللاذقية.

- استخدم برنامج (Excel) لدراسة العلاقة مابين الأشكال المدروسة وبعض خصائص التربة.
- استخدام برنامج Spss لإجراء تحليل التباين (T-Test) عند مستوى معنوية(5%).

النتائج والمناقشة:

1- الخصائص الفيزيائية والكيميائية لتربة الموقع المدروس

يلاحظ من الجدول (1) أن تربة الموقع المدروس تتمتع بقوام رملي وقد تراوحت نسبة الرمل فيه من(77-96%) في العمق الأول و الثاني، ويعزى ذلك بأن التربة واقعة على شاطئ البحر.كما يلاحظ من هذا الجدول بأن درجة تفاعل التربة كانت قاعدية قليلاً إلى قاعدية حيث بلغ وسطي ال(pH) مابين (7.7-8.29) وكقيمة وسطية 8.09(Blume *et al.*, 2008). كما تظهر النتائج أن نسبة المادة العضوية في العينات المدروسة تراوحت مابين (0.08 -5.23%) أي فقيرة جداً في بعض المواقع وغنية في مواقع أخرى (Meinert *et al.*, 2011).

جدول (1) بعض الخصائص الفيزيائية والكيميائية للعينات المدروسة في مكب البصة

رقم العينة	عمق العينة (سم)	pH	المادة العضوية%	التحليل الميكانيكي %		
				رمل	سلت	طين
1	0-20	7.84	0.28	94	4	2
	40-20	7.99	0.59	94	4	2
2	0-20	7.85	3.62	81	9	10
	40-20	8.17	5.23	77	12	11
3	0-20	8.19	1.19	88	6	6
	40-20	8.07	0.69	92	4	4
4	0-20	8.23	1.09	86	0	14
	40-20	8.2	0.48	94	2	4
5	0-20	8.26	0.59	94	4	2
	40-20	8.19	0.59	94	4	2
6	0-20	7.7	1.39	95	4	4
	40-20	7.99	0.69	94	4	2

7	0-20	8.06	1.09	92	4	4
	40-20	7.96	0.79	94	4	2
8	0-20	8.03	1.19	92	4	4
	40-20	8.03	0.99	94	4	2
9	0-20	8.29	0.08	96	2	2
	40-20	8.26	1.49	86	6	8
10	0-20	8.26	2.4	88	6	4
	40-20	8.06	0.08	96	2	2
11	0-20	8.15	1.19	94	4	2
	40-20	8.1	0.08	96	2	2
المتوسط		8.09	1.17	91.41	4.32	4.32

2 -عنصر الكادميوم (Cd)

2-1 الكمية الكلية

تشير الكثير من الدراسات أن عنصر الكادميوم من أكثر العناصر الثقيلة حركية في التربة ومن أكثرها تأثير سلبي على نشاط الأحياء الدقيقة في التربة- وعلى عمليات الاستقلاب في النبات- وعلى صحة الإنسان والحيوان (Kabata-Pendias and Pendias,2001).

وبشكل عام حالة التكافؤ الأكثر أهمية لعنصر الكادميوم هي 2^{+} في البيئة الطبيعية، ويعتبر الـ pH وحالة الأكسدة من أهم العوامل المؤثرة على حركة أيون الـ Cd، حيث يكون أكثر حركة في الترب الحامضية ضمن مجال pH يتراوح من 4.5 إلى 5.5.

يتواجد هذا العنصر في مختلف أنواع الصخور بكميات أقل من 0.3 مغ/كغ، كما تكون كميته منخفضة في القشرة الأرضية وتبلغ وسطياً حوالي 0,1مغ/كغ، وتتراوح كميته في التربة الزراعية بين 1.1 -0.06مغ/كغ، بينما تبلغ كميته في الأتربة غير الملوثة (0.6-0.1 مغ/كغ) (Blume *et al.*, 2008).

نلاحظ من الشكل (3) أن الكمية الكلية لعنصر الكادميوم تراوحت بين (22-5.5) مغ/كغ على عمق (0-20 cm)وتقاربت مع محتوى العمق السفلي للكادميوم الكلي وجود فروق معنوية وبين (24-4.7) مغ/كغ على عمق (20-40cm) في ترب الموقع المدروس. وبإجراء تحليل التباين (T-Test) عند مستوى معنوية (5%) (P> 0.05). وتشير هذه النتائج إلى ارتفاع المحتوى من هذا العنصر نتيجة وجود مصادر تلوث مختلفة في المنطقة المدروسة، حيث تجاوزت الحدود المسموح بها عالمياً لهذا العنصر في الترب الزراعية والبالغة (مغ/كغ 1.5) (Kabata-Pendias, 2011). كما تجاوزت كمية الكادميوم كميته في أتربة المكبات والبالغة (10 مغ/كغ) (Bachmann and Thoenes, 2000).

كما ويستنتج من خلال النتائج المتحصل عليها في عدد من عينات الأفق السفلي ارتفاع محتوى الأفق السفلي مقارنة مع الأفق السطحي الشكل (3) ويفسر ذلك تحركه وانغسا له باتجاه الأفق السفلي في تلك العينات خاصة وأنه

عنصر سريع الحركة وهذا يتفق مع دراسة مماثلة أجريت في مكب للنفايات غير مبطن ومفتوح في مدينة نيودلهي بهدف معرفة أكثر العناصر تواجداً لوحظ زيادة تركيز الكادميوم مع العمق ووجوده بتراكيز عالية (Jhamnani and Singh, 2009). وأشارت دراسة أخرى حول تلوث التربة بالعناصر الثقيلة في بعض المناطق في مدينة تكريت التي كانت تحوي مخلفات عسكرية وما شابه ذلك ،لوحظ وجود تراكيز عالية لبعض العناصر ومن بينها الكادميوم في الأفق السفلي وهذا يعود لأسباب ومصادر مختلفة من التلوث . (زراك وكاظم ،2012).وفي دراسة تأثير مكب البصة على جودة مصادر المياه السطحية والجوفية في محيطه لوحظ بالنسبة للأنهار تجاوز تراكيز جميع العناصر الثقيلة المدروسة بما فيها عنصر الكادميوم للمعايير المسموح بها لمياه الشرب وكذلك تجاوزها في بعض الأحيان خلال فترة الصيف لمعايير مياه الري ويعزى ذلك إلى النفايات المختلطة السامة والخطرة التي يتم إلقاؤها في مكب البصة كالبطاريات التالفة وغيرها .بالإضافة إلى المصبات العشوائية لمياه الصرف الصحي والصناعي في الأنهار (متوج وآخرون،2013).

ولوحظ في عدد قليل من العينات ارتفاع محتوى الأفق السطحي من كمية الكادميوم الكلية مقارنة مع الأفق السفلي وهذا يفسر بارتباط الكادميوم بالمواد العضوية في الطبقة السطحية للتربة

وبحسب بعض الدراسات المرجعية فأن القيمة الطبيعية للكادميوم في الأتربة تتراوح بين مغ/كغ (0.1–0.6) (Blume *et al.*, 2008) مما يعني أن التربة في مكب البصة تجاوزت المحتوى الطبيعي من عنصر الكادميوم عدة أضعاف خاصة على عمق cm40 مقارنة مع الأفق السطحي (0–20cm)، ويعود ارتفاع كمية الكادميوم في هذه الترب لموقع مكب البصة المدروس بشكل أساسي إلى احتمال ارتفاع محتوى النفايات من هذا العنصر.

الشكل (3) الكمية الكلية لعنصر الكادميوم في التربة المدروسة على العمقين المدروسين

تشير الأرقام المتحصل عليها على وجود تلوث للعينات الترابية في كلا الأفقين بالكادميوم الكلي وتعادل هذه التراكيز 8 أضعاف ما تم الحصول عليه في دراسة سابقة (طراف، 2015) تراوح المحتوى الكلي من الكادميوم بين (1.22–1.99مغ/كغ).

2-4-كمية الشكل المستخلص بماءات الصوديوم (NaOH)

يتميز هذا العنصر بميله الضعيف لتشكيل معقدات (عضوية-معدنية) ذوابة، والى جانب تفاعل التربة ومحتواها من المادة العضوية تلعب أكاسيد الحديد والمنغنيز دوراً هاما في حركة هذا العنصر في التربة (Nesafi, 2007)، يلاحظ من الشكل (4) ارتفاع معنوي لمحتوى الطبقة تحت السطحية لترب الموقع المدروس مقارنة مع الطبقة السطحية حيث تراوحت القيم ما بين 14.7 -4.5) مغ/كغ على عمق (0-20 cm) وبين (19.1 -4.3) مغ/كغ على عمق (20-40 cm).

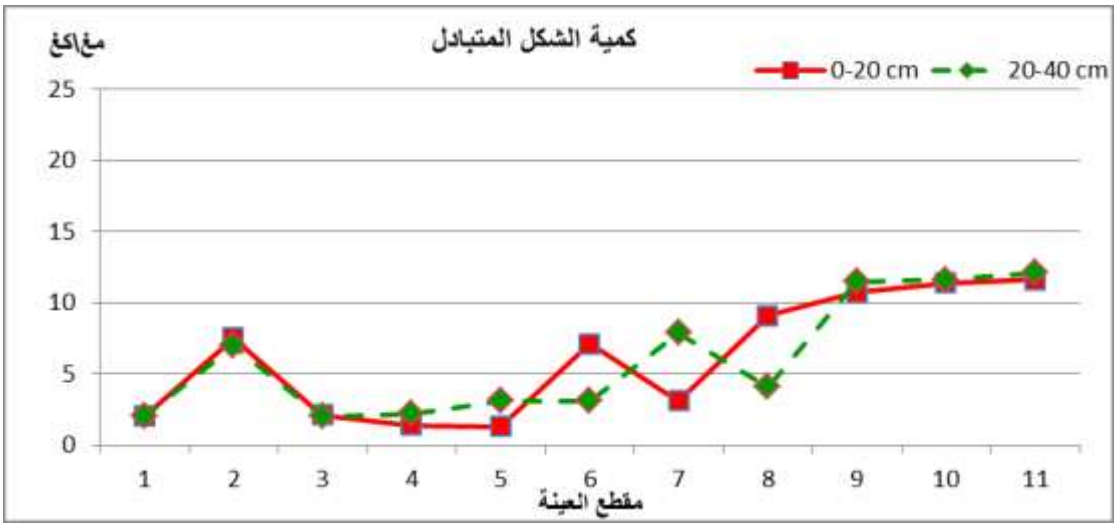
الشكل (4) كمية الكادميوم للشكل المستخلص بماءات الصوديوم (المرتبط بالمادة العضوية) على العمقين المدروسين

وعند مقارنة نتائجنا مع نتائج دراسة أخرى أجريت عند مصب نهر الرميلة في محافظة اللاذقية لوجظ ارتفاع كمية الشكل المرتبط بالمادة العضوية لعنصر الكادميوم بعدة اضعاف من تركيز نفس العنصر عند المصب (طراف،2015)، وقد يعود ذلك الى ارتفاع محتوى تربة الموقع المدروس من المادة العضوية مقارنة بأتربة تربة مصب نهر الرميلة.

3-2 -كمية الشكل المستخلص بنترات المغنيزيوم $Mg(NO_3)_2$

يتميز هذا العنصر بسرعة حركته وتنقله ضمن التربة ويؤثر التبادل الأيوني بشكلٍ كبير على حركته فمع زيادة القوة الأيونية يتحرر الكادميوم من الشكل القابل للتبادل على سطوح غرويات التربة باتجاه محلول التربة (Alloway, 1999).

تراوحت كمية الشكل المستخلص بنترات المغنيزيوم (الشكل المتبادل) لعنصر الكادميوم مابين (1.3-11.6) مع/كغ على العمق (0-20cm) وبين (2-12.1) مغ/كغ على عمق (20-40cm) الشكل (5). هذا وتشير النتائج من خلال الشكل(5) إلى تقارب القيم في العمقين، ويمكن تفسير ذلك بأنه يتحرك بسهولة ضمن التربة لكونه عنصر سهل الحركة و انغساله من السطح إلى الافاق السفلى ..



الشكل (5) كمية الكادميوم للشكل المستخلص بنترات المغنيزيوم (المتبادل) في العمقين المدروسين

هذا وأظهرت نتائج تحليل التباين ومقارنة الفروق المعنوية بين المتوسطات عدم وجود فرق معنوي في كمية الكاديميوم المتبادل بين العمقين المدروسين ($P>0.05$). كما تشير النتائج إلى ارتفاع كمية الشكل المتبادل،و يعتبر من الأشكال المتاحة للنبات والقابلة للتحرك ضمن التربة . ويلاحظ وجود تقارب كبير في محتوى التربة المدروسة من هذا الشكل من الكادميوم في كل من العمقين المدروسين، الأمر الذي يعني وجود انغسال لهذا العنصر ضمن التربة لا سيما وأن التربة المدروسة ذات نفاذية عاليةٍ كونها رملية القوام.

وبحسب الدراسة التي أجريت عند مصب نهر الرميلة في منطقة قريبة من المكب تراوحت كمية (االشكل المتبادل) لعنصر الكادميوم ما بين (0.57– 0.97) مغ/كغ (طراف ،2015)، مما يعني أن التربة في مكب البصة تحتوي أكثر من 7 أضعاف كمية الشكل المتبادل من الكادميوم عند مصب نهر الرميلة، ويعود سبب ارتفاع الجزء المتبادل إلى ارتفاع المحتوى الكلي منه، حيث توجد علاقة طردية بين المحتوى الكلي للعنصر وبين الأشكال المتواجد فيها في التربة (Nesafi, 2007).

وفي دراسة لتقييم التلوث بالعناصر الثقيلة في بعض الآبار المحيطة بمكب البصة وبعض الترب لوحظ ارتفاع تركيز الكادميوم وتجاوزه الحدود المسموح بها (0.008 M/L) حسب مواصفات DIS وكذلك في التربة(متوج وآخرون، 2013)

2-2-كمية الشكل المستخلص بالماء لعنصر الكادميوم

يتواجد عنصر الكادميوم في ترب جيدة التهوية وفي الوسط الحامضي على شكل (Cd^{2+}) .يتميز هذا العنصر بحركته العالية في التربة والتي تتزايد مع انخفاض درجة (pH) أقل من (6.5) (Nesafi, 2007)، وهي العامل الأكثر تحكماً بذوبان وحركة هذا العنصر ((Selim and Sparks, 2001. هذا وتشير دراسات أخرى إلى إمكانية ترسب الكادميوم بدأ من الدرجة (pH=6) وما فوق (Mclean and Bledsoe, 1992).

تراوحت كمية الشكل المستخلص بالماء للكادميوم في التربة المدروسة ما بين(0.4–0.1) مغ/كغ على عمق (0–20cm) وما بين مغ/كغ(0.7–0.1) على عمق (20–40cm) (الشكل 4). هذا وأظهرت نتائج تحليل التباين ومقارنة الفروق المعنوية بين المتوسطات بحساب قيمة أقل فرق معنوي (LSD) عند مستوى معنوية (5%) عدم وجود فرق معنوي في كمية الكادميوم المنحل بين العمقين المدروسين ($P>0.05$). تشير هذه القيم إلى ارتفاع كمية الشكل

المنحل بالماء على الرغم من أن قيم (pH) كانت قاعدية. ويمكن تفسير ارتفاع 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 (Blume *et al.*, 2008). والجدير بالذكر أن كمية الكادميوم المنحل في بعض عينات الأفق (20-40cm) قد زادت عنها في الأفق السطحي مما يدل على حدوث انغسال للكادميوم باتجاه الآفق السفلي.

الشكل (4) كمية الكادميوم للشكل المنحل بالماء على العمقين المدروسين

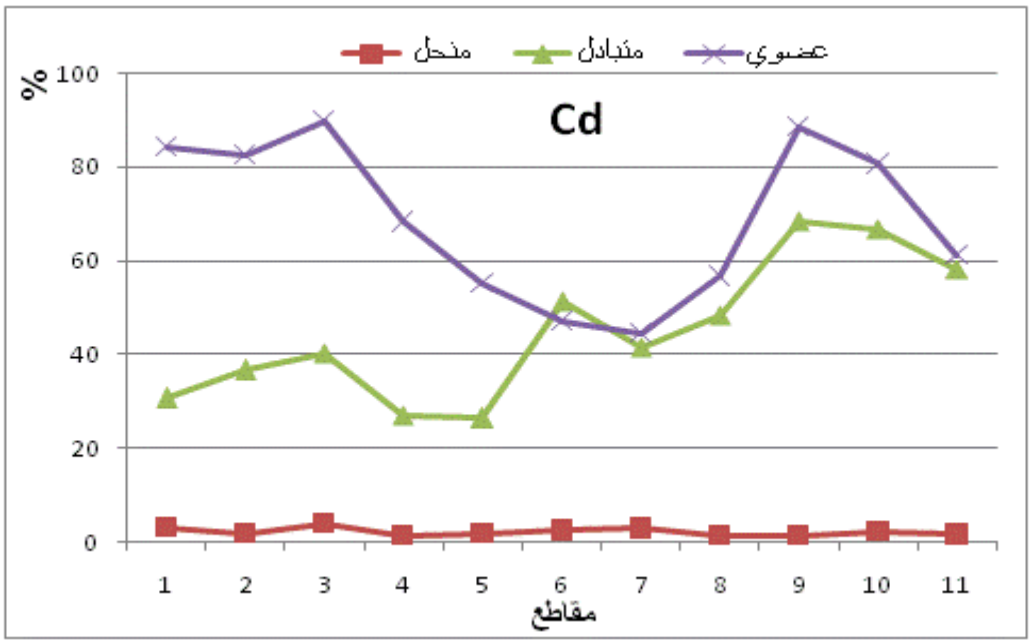
وبمقارنة مع دراسة أجريت في مكب للنفايات الصلبة في البرازيل كانت نسب التلوث ببعض العناصر عالية ومن بينها الكادميوم الذي لوحظ بتراكيز عالية بالشكل المنحل غلى عمق اكثر من(40 cm)وهذا مايؤكد سهولة حركة الكادميوم ضمن التربة(Schenato *et al.*, 2008).

كذلك وبحسب دراسة سابقة أقيمت في نفس المحافظة بالقرب من مصب نهر الرميلة في جبلة (طراف، 2015) كانت تراكيز الكادميوم (0.1-0.27)مغ/كغ في الأفق تحت السطحي مما يعني وجود تلوث بعنصر الكادميوم في مكب البصة أكثر بعدة أضعاف من تربة أخرى ملوثة في نفس المنطقة ويمكن أن يعزى ذلك إلى طبيعة النفايات الحاوية على بطاريات النيكل والكادميوم والى اختلاف مصادر التلوث ودرجة التلوث، كما يمكن أن يعزى سبب ارتفاع كمية المنحل بالماء إلى ارتفاع الكمية الكلية لهذا العنصر وارتفاع كميته من المتبادل والمرتبط بالمادة العضوية (Nesafi, 2007; Alloway, 1999).

2-5-النسبة المئوية لأشكال الكادميوم المدروسة إلى الكمية الكلية

يظهر الشكل(6) ارتفاع النسبة المئوية للشكل المرتبط بالمادة العضوية لعنصر الكادميوم من الكمية الكلية، حيث تراوحت مابين (40-90%) (الشكل 6)، ووسطياً 69% أي مرتفعة ويعود سبب ذلك إلى ارتباط الكادميوم بالمواد العضوية في الطبقة السطحية للتربة. ويعود سبب ارتفاع هذه النسبة إلى ميل ارتباط الكادميوم بالمادة العضوية، حيث يعتبر هذا العنصر ضعيف إلى متوسط الميل للارتباط (Alloway, 1999). هذا وقد كانت نسبة الشكل المرتبط بالمادة العضوية من الكمية الكلية أعلى من نسبة باقي الأشكال المدروسة الأخرى، ويعود ذلك إلى قيام المادة العضوية

بربط وتعقيد العناصر الثقيلة في التربة (Alloway, 1999, Nesafi, 2007)، ولكن تكمن الخطورة في إمكانية تفكك أو تأكسد المادة العضوية وبالتالي تحرر الكادميوم وإمكانية امتصاصه من قبل النبات أو انغساله باتجاه المسطحات المائية(Kabata-Pendias and Pendias, 2001)..



الشكل (6)النسبة المئوية للأشكال المدروسة لعنصر الكادميوم إلى الكمية الكلية على العمقين المدروسين

كما يشير الشكل نفسه إلى ارتفاع النسبة للشكل المتبادل لعنصر الكادميوم إلى الكمية الكلية له حيث تراوحت مابين (26-64%)وكقيمة وسطية 45% ممايعني إمكانية انغساله باتجاه المياه الجوفية والنباتات (Nesafi،2007). وبالمقارنة مع نتائج أبحاث أخرى فوجد أن هناك توافق مع نتائج دراسة أجريت على الأتربة المحيطة بسرير نهر الرميلة في محافظة اللاذقية حيث لوحظ ارتفاع النسبة المئوية للشكل المرتبط بالمادة العضوية والشكل المتبادل من الكمية الكلية لعنصر الكادميوم مرتبط ومتبادل (طراف، 2015) ، ولكن بالرغم من ذلك كانت النسبة المئوية هذه الدراسة أعلى بعدة أضعاف وهذا يعود إلى مصادر التلوث المختلفة ونوعيتها.أما بالنسبة لنتائج الشكل المنحل من الكادميوم فتشير الى ارتفاع نسبته المئوية من الكمية الكلية له حيث كانت (1-4%) وكقيمة وسطية 2% وقد يعود ذلك إلى أن مصدر هذا العنصر في هذه التربة يكون بتركيب كيميائي سهل الذوبان في النفايات التي تم دفنها في المكب، مما يشير إلى خطورة انغسال هذا العنصر للأسفل باتجاه إلى أعماق التربة وباتجاه المسطحات المائية (Kabata – Pendias andPendias, 2001).

6-2 علاقة ارتباط اشكال الكادميوم مع بعضها ومع بعض خصائص التربة .

يظهر من خلال الجدول رقم (2) نتائج التحليل الإحصائي للعلاقات الارتباطية (Correlation Analysis) لعنصر الكادميوم حيث كانت علاقة الارتباط غير معنوية بين قيم درجة ال (pH) وكل من الكمية الكلية (0.18) والشكل المرتبط بالمادة العضوية (0.25) والشكل المتبادل (0.10) والشكل المنحل(0.01)، وقد يعزى ذلك الى ارتفاع قيم pH التربة المائلة للوسط القاعدي والتي أعلى من العتبة الحدية التي يتحرر عندها هذا العنصر من معقداته عند pH=6.5. بينما أثبتت هذه الدراسة وجود علاقة طردية بين الكمية الكلية لهذا العنصر مع

الأشكال المدروسة وكان أقواها مع الشكل المرتبط بالمادة العضوية (r=0.88)، بينما اللعلاقة ايجابية ضعيفة إلى متوسطة بين المرتبط بالمادة العضوية والأشكال المدروسة (الجدول 2).

الجدول (2) علاقة ارتباط اشكال الكادميوم مع بعضها ومع بعض خصائص التربة:

الكادميوم	pH	OM%	المنحل	المتبادل	مرتبط بOM
الكمية	0.18	0.42	0.66	0.81	0.88
مرتبطOM	0.25	0.55	0.58	0.73	
المتبادل	0.10	0.12	0.39		
المنحل	0.01	0.40			

الاستنتاجات والتوصيات:

الاستنتاجات:

- تلوث مكب البصة بعنصر الكادميوم بعدة أضعاف المحتوى الطبيعي للترب غير الملوثة وتجاوزت محتوى ترب مكبات النفايات.
- تقارب محتوى العمقين المدروسين من هذا العنصر مما يشير إلى حدوث انغسال من الطبقة العلوية باتجاه الأسفل.
- ارتفاع نسبة الجزء المنحل والمتبادل والمرتبط بالمادة العضوية لهذا العنصر من كميته الكلية وبالتالي هناك خطورة في امتصاصه وانغساله إلى المياه الجوفية ومياه البحر وخاصة أن التربة رملية القوام ومن ثم انتقاله عبر السلسلة الغذائية.
- وجود علاقات ارتباط ايجابية طردية بين كمية الكادميوم الكلية والأشكال المدروسة وكان أقواها مع الشكل المرتبط بالمادة العضوية.

التوصيات :

-إجراء دراسة موسعة تشمل عناصر ثقيلة أخرى لهذا المكب وكذلك للترب الزراعية المحيطة بالمكب خاصة التي تزرع بالخضار، إضافة إجراء تحليل للمياه المستخدمة في الري في منطقة الدراسة.

المراجع

1- متوج. هاديا، جعفر. رائد، عوض . عادل، *دراسة تأثير مكب البصة على جودة مصادر المياه السطحية والجوفية في محيطه*، مجلة جامعة تشرين العلوم الهندسية المجلد (35) العدد (8) -جامعة تشرين 2013، 317-297.

2-زراك .غازي، كاظم. لفتة سلمان -*دراسة تلوث التربة بالعناصر الثقيلة في منطقة تكريت*-مجلة تكريت للعلوم الصرفة 18(5)2013-جامعة تكريت ،العراق،2012 ، 271-264.

3-شاهين.هيثم، - *معايير اختيار مواقع ردم النفايات الصلبة حالة دراسية لبعض المدن السورية* -أسبوع العلم /49/- جامعة البعث. 2009

4–طراف. سبا – *تقدير كمية وأشكال بعض العناصر الثقيلة في أتربة منطقة الرميلة في مدينة جبلة* – محافظة اللاذقية –أطروحة ماجستير – كلية الهندسة الزراعية –جامعة تشرين، 2015 ، 56.

5–مديرية الخدمات الفنية باللاذقية ، شعبة النفايات الصلبة .الأرشيف ، .2012

6–مديرية البيئة في اللاذقية ، تقرير بعنوان استقصاء عن واقع مكب البصة ، 2013.

7 - ADRIANO, D. C., BOLAN, N. S., VANGRONSVELD, J., WENZEL, W. W., *Heavy metals. In: Hille D (ed) Encyclopedia of Soils in the Environment. Elsevier*, Amsterdam, 2005, 175–182.

8 - ALLOWAY. B. J, *Schwermetalle in Böden Analytik, Konzentrationen, Wechselwirkungen*. Springer, Verlag, Berlin, Heidelberg, 1999, 540.

9 - APPEL, C., MA, L., *Concentration, pH, and Surface Charge Effects on Cadmium and Lead Sorption in Three Tropical Soils*. Florida, J. Environ. Qual, 31, 2002, 581–589.

10 - BACHMANN, G. und THOENES, H. Will*Wege zum vorsorgenden Bodenschutz. Erich Schmidt Verlag*, Munster, ISBN 3 503 05867 2 S. ,2000 ,213.

11 - 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.

12 - BLUME, H., BRÜMMER, G. W., SCHWERTMANN, U., HORN, R., KÖGEL-KNABNER, I., STAHRR, K., AUERSWALD, K., BEUER, L., HARTMANN, A., LITZ, N., SCHEINOST, A., STANJEK, H., WELP, G., WILKE, B., *Scheffer / Schactschabel, Lehrbuch der Bodenkunde*. Heidelberg-Berlin, 571, 2008, 329-346.

13 - CHEHREGANI, A., MALAYERI, B. and GOLMOHAMMADI, R. *Effect of heavy metals on the developmental stages of ovules and embryonic sac in Euphorbia cheirandenia*. Pakistan J. Biol. Sci., 2004, 622–5.

14 - FAO. *The Euphrates Pilot irrigation project. Methods of soil analysis. Gadeb Soil Laboratory*, Food and agriculture organization, Rome, Italy, 1974.

15 - JADIA, C.D.; FULEKAR, M. H.; *Phytoremediation of heavy meatals: Recent techniques. African Journal of Biotechnology* Vol. 8(6),2009, 921-928.

16 - JHAMNANI, B. , SINGH, S. *Groundwater Contamination due to Bhalaswa Landfill, Site in New Delhi.* International Journal of Environmental Science and Engineering, 2009, 121- 125.

17 - KABATA-PENDIAS, A.*Trace Elements in Soils and Plants, Fourth Edition.* Taylor and Francis Group, , 2011,534.

18 - KABATA-PENDIAS, A, and PENDIAS, H. *Trace Metals in Soils and Plants*, CRC Press, Boca Raton, Fla, USA, 2nd edition, , 2001.

19 - MAJID, N. M., ISLAM, M. M., JISTIN, V., ABDU, A. and AHMADPOUR, P. *Evaluation of heavy metal uptake and translocation by Acacia mangium as a phytoremediator of copper contaminated soil*. Afr. J. Biotechnol. 10 , 2011, 8373-8379.

20 - 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.

21 - 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.

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

23 -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.

24 - MCLEAN. E. J and BLEDSOE. E. B. *Ground Water Issue,Behavior of Metals in Soils. United States Environmental Protection Agency*,1992, 1-25.

25 - 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.

26 - NESAFI, I. *Bindungsformen und Vorräte von Schwertallen und Arsen in Flugashbelasteten Waldböden der Dubener Heide und der Oberlausitz.* Diss. Uni. Dresden , 2007.

27 - SARMA, H. *Metal hyperaccumulation in plants: A review focusing on Phytoremediation technology.* Journal of Environmental Science and Technology, 4(2), 2011 , 118-138.

28 - SCHENATO, F., SCHRÖDER, N. T. AND MARTINS, F. B. *Assessment of Contaminated Soils by Heavy Metals in Municipal Solid Waste Landfills in southern Brazil*، Programa de Pós-Graduação em Engenharia: Energia, Ambiente e Materiais (PPGEAM). Universidade Luterana do Brasil – ULBRA
Av. Farroupilha, 8001. Bairro São José. Canoas/RS CEP,2008, 425-900.

29- SELIM . H. M and SPARKS. D. L. *Heavy Metals Release in Soils, CRC Press LLC, USA*,2001, 149-165.

30 - WALKLEY, A and BLACK, C. A. *An examination of degtjareff method for determination soil organic matter and a propsed modification of the chromic acid titration method.* Soil Sci, Vol. 37, 1934, 29-38.

31 - YOUBOT. 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.

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

33 - 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.