

Behavior of dissolved nutrients in the marine area opposite to a sewage drainage in Afamia at Lattakia coast

Dr. Hazem Krawi*

Dr. Firuz Darwich **

Dr. Hussam Eddin Laika ***

Samar Joulak ****

(Received 30 / 9 / 2019. Accepted 31 / 10 / 2019)

□ ABSTRACT □

This study Focused on determination of the most important hydrochemical properties of the sewage drainage area of Afamia via determination of nutrient concentrations (nitrate, nitrite, ammonia, phosphates and silicates) and Chlorophyll a. Water samples were collected from several sites of the area opposite to sewage drainage of Afamia area between March 2017 and January 2018 .The highest concentrations of nutrients throughout the year were reported at the closest point to the sewage drainage (A_{300}). A decreasing in the concentrations combined with salinity gradient was observed by moving away from drainage point, which is the main source of nutrients that are distributed to the next sites. Concentrations of nutrients showed a clear gradient during rainy months while drought months were characterized by lesser gradations.

The annual rate of ammonium of total inorganic nitrogen was higher at the nearest site to the drainage point. This ratio decreased by moving away from drainage point in contrast of nitrate. Statistical study revealed a direct significant relationship between the concentrations of DIN , PO_4^{-3} and SiO_3^{-2} .

Keywords: Nutrients in seawater; Hydrochemical characteristics of water; Nutrients behavior at sewage estuary

* Associate Professor - Marine Chemistry Department - High Institute of Marine Research – Tishreen University- Lattakia – Syria

** Associate Professor - Marine Biology Department - High Institute of Marine Research – Tishreen University- Lattakia – Syria

*** Associate Professor - Marine Chemistry Department - High Institute of Marine Research – Tishreen University- Lattakia – Syria

**** Ph.D student - Marine Chemistry Department - High Institute of Marine Research – Tishreen University- Lattakia- Syria

سلوك المغذيات المنحلة في المنطقة البحرية المقابلة لمصب صرف صحي في منطقة أفاميا على شاطئ مدينة اللاذقية

د. حازم كراوي*

د. فيروز درويش**

د. حسام الدين لايقة***

سمر جولاق****

(تاريخ الإيداع 30 / 9 / 2019. قبل للنشر في 31 / 10 / 2019)

□ ملخص □

يهتم هذا البحث بدراسة أهم الخصائص الهيدروكيميائية لمياه منطقة مصب الصرف الصحي في أفاميا عبر تحديد تركيز الشوارد المغذية (النترات والنترتيت والأمونيوم والفوسفات والسيليكات) والكلوروفيل a في عينات مائية جمعت من عدة مواقع من المنطقة البحرية المقابلة لمياه الصرف الصحي في أفاميا خلال الفترة الممتدة بين آذار 2017 وكانون الثاني 2018. رصدت أعلى التراكيز للشوارد المغذية في النقطة الأقرب للمصب A₃₀₀ ثم تناقصت هذه التراكيز بالابتعاد عن فوهة المصب متوافقاً مع تدرج ملوحة المياه خلال جميع الطلعات البحرية، حيث شكّلت نقطة المصب المصدر الرئيس للمغذيات التي يتم توزيعها إلى باقي المحطات. أبدت تراكيز الشوارد المغذية تدرجاً واضحاً خلال الأشهر ذات الهطولات المطرية المرتفعة بينما امتازت أشهر الجفاف بتدرج أقل امتداداً. كان المعدل السنوي لنسبة شوارد الأمونيوم من الآزوت اللاعضوي الكلي أعلى في المحطة الأقرب لنقطة المصب الصحي وتناقصت هذه النسبة بالابتعاد عن نقطة المصب على عكس شوارد النترات. أظهرت الدراسة الإحصائية وجود علاقة ارتباط طردية قوية بين تراكيز كل من DIN و PO₄⁻³ و SiO₃⁻².

الكلمات المفتاحية: المغذيات في مياه البحر، الخواص الهيدروكيميائية لمياه البحر، سلوك المغذيات عند مصبات الصرف الصحي

* أستاذ مساعد - قسم الكيمياء البحرية - المعهد العالي للبحوث البحرية - جامعة تشرين - اللاذقية - سورية
** أستاذ مساعد - قسم البيولوجيا البحرية - المعهد العالي للبحوث البحرية - جامعة تشرين - اللاذقية - سورية
*** أستاذ مساعد - قسم الكيمياء البحرية - المعهد العالي للبحوث البحرية - جامعة تشرين - اللاذقية - سورية
**** طالبة دكتوراه - قسم الكيمياء البحرية - المعهد العالي للبحوث البحرية - جامعة تشرين - اللاذقية - سورية

مقدمة:

يعد تصريف مياه الصرف الصحي غير المعالجة أو المعالجة جزئياً إلى المسطحات المائية في المناطق الحضرية أمراً شائعاً في معظم البلدان النامية (Shirajavu, 2011; Nhapi and Tirivarombo, 2004; Norah *et al.*, 2015). تحتوي مياه الصرف الصحي المنزلي على كميات كبيرة من المواد العضوية ومجموعة متنوعة من الملوثات بما في ذلك مسببات الأمراض والمستحضرات الصيدلانية والمواد البلاستيكية والمعادن الثقيلة والهيدروكربونات البترولية إضافة إلى بعض العناصر المغذية (Santos *et al.*, 2008) وتتزايد هذه القائمة باستمرار نتيجة إدخال مواد كيميائية جديدة (Farawati, 2010). تعد المواد المغذية المحتوية على الآزوت والفسفور أهم المكونات مياه الصرف، مما يشكل خطراً كبيراً على المسطحات المائية المعرضة لهذه المياه كظاهرة الإثراء الغذائي (Welch and Lindell, 1980; Norah *et al.*, 2015). تحفز الكميات الكبيرة من المغذيات التي يتم إطلاقها إلى المياه الساحلية عبر مياه الصرف الصحي نمو العوالق النباتية والطحالب البحرية بشكل كبير مما يقلل عمق المنطقة المضاء ويعزز التراكم الحيوي للمركبات العضوية واللاعضوية ويقود إلى استنفاد الأكسجين المنحل في الماء كما وتغيير التأثيرات الغذائية المتبادلة بين النباتات والحيوانات المائية (Danulat *et al.* 2002; Russo, 2002). إن المدخلات العالية من المغذيات ستزيد معدل الإنتاج الحيوي وقد تتراكم المواد العضوية في قاع البحر وعند تفككها ستستنفذ الأكسجين المنحل بالماء ويتحول الوسط إلى وسط لاهوائي مما يهدد كل أشكال الحياة الموجودة ضمن وفوق الرسوبيات وفي المياه القاعية (El Sayed, 2002a).

يتوقف مدى تأثير مياه الصرف الصحي على جودة المياه المحيطة، على ثلاث عوامل مشتركة هي التركيب الكيميائي لمياه الصرف الصحي المتدفقة ومعدل تدفقها وجودة مياه منطقة تصريفها قبل مدخلات الصرف الصحي (Nieves *et al.*; 2014). أظهرت الدراسات أنه كلما طال زمن بقاء المياه وعدم تشتتها فإن ذلك يقود إلى ظاهرة الإثراء الغذائي، في حين أن زيادة عمليات المد والجزر وحركة التيارات البحرية السائدة في المنطقة المعرضة للصرف الصحي تخفض تراكيز المغذيات والانتاجية الأولية فيها (Burford *et al.*, 2012; Cloern, 2001). يتأثر سلوك وتراكيز المغذيات في المناطق المجاورة لمصبات الصرف الصحي بعوامل عدة أهمها غزارة مياه الصرف الصحي المؤثرة في المنطقة المدروسة وطبيعة المنطقة التي يخدمها مجرور الصرف وبعد المحطة المدروسة عن فوهة المصرف وحركة التيارات المائية السائدة لحظة الاعتيان وكذلك محتوى مياه الصرف الواردة إلى المياه البحرية من المغذيات والذي يتغير غالباً من فترة إلى أخرى.

يعود إلى نظام الصرف الصحي المتبع في سوريا أكبر الأثر في ارتفاع تراكيز المغذيات بأنواعها المختلفة في المياه الشاطئية السطحية، نظراً لأن مياه الصرف تتدفق مباشرة إلى المياه البحرية أو بدون معالجة كافية، في حين أن العديد الدول الأوروبية تطرح مياه الصرف في البحر عبر قنوات تحت مائية يصل عمقها في بعض الأحيان إلى 500 m تحت سطح البحر مما يحد كثيراً من تلوث المياه الشاطئية (عمران، 1995).

أهمية البحث وأهدافه:

جرت العديد من الدراسات التي قامت بقياس تركيز المغذيات على الساحل السوري من أجل معرفة تأثيرها على توزيع العوالق النباتية والحيوانية ولم تتطرق معظم هذه الدراسات بشكل فعلي إلى دراسة النظام الهيدروكيميائي لمياه منطقة مصبات الصرف الصحي. تعود أهمية هذا البحث كونه يركز على توزيع المغذيات على طول المنطقة البحرية المقابلة

لمصب الصرف الصحي في أفاميا، والمعرضة بشكل مباشر لمصادر التلوث البرية الناتجة عن مياه الصرف الصحي لأغزر مصبات الصرف في مدينة اللاذقية، كما أن هذه المنطقة قريبة ومتأثرة من المرفأ التجاري مما يجعلها معرضة للملوثات الناتجة عن حركة النقل والملاحة البحرية.

يهدف هذا البحث إلى دراسة النظام الهيدروكيميائي لمنطقة مصب الصرف الصحي في أفاميا عبر تحديد تغيرات الزمانية والمكانية لتركيز المغذيات (النترات والنترات والأمونيوم والفوسفات والسيليكات) ومدى تأثير بعد نقطة الصرف الصحي على توزع هذه الشوارد، إضافةً لتقدير الإنتاجية الأولية عبر تحديد تركيز الكلوروفيل a.

طرائق البحث و موادہ:

1. مواقع الأعتيان:

تم إجراء طلعات بحرية نصف فصلية خلال الفترة الممتدة من آذار 2017 وحتى كانون الثاني 2018. تم جمع العينات المائية من مواقع مختلفة على طول المنطقة المقابلة لنقطة الصرف الصحي على بعد 300 ، 800 ، 1400 ، 1600 متر من فوهة الصرف الصحي باتجاه المياه البحرية وعلى امتداد فوهة الصرف (الشكل 1)، إضافةً إلى ذلك جمعت عينات مائية من موقعين يبعدان 1600 متر عن نقطة الصرف وعلى مسافة 500 متر يمين (AR) ويسار (AL) خط امتداد مصب الصرف.



الشكل (1): مواقع الاعتيان في منطقة مصب الصرف الصحي في أفاميا

2. الطرائق التحليلية المتبعة:

تم اعتماد طريقة كورولف (Grasshoff *et al.*, 1999) لتحديد تركيز شوارد الأمونيوم في مياه البحر، والتي تقوم على تفاعل النشادر مع الهيوكلوريت في وسط قلوي ليعطي أحادي كلور الأمين والذي يتفاعل بدوره مع الفينول بوجود كمية زائدة من الهيوكلوريت مشكلاً أزرق الأندوفينول الذي يمتص الضوء عند طول الموجة 630 nm. تقوم الطريقة القياسية لتحديد شوارد النترات المنحلة في مياه البحر وفق روبنسن وبنشنايدر (Bendschneider and Robinson, 1952) على تفاعل النترات مع سلفونيل أميد هيدروكلورايد فيتشكل الديازونيوم، الذي يرتبط مع [ن- (1- نفتيل) - إيتلين ثنائي أمين ثنائي هيدروكلورايد]، حيث يقود هذا التفاعل إلى تشكل صباغ الأزو الذي يمتص الضوء عند طول

موجة 540 nm (Grasshoff *et al.*, 1999). حدد تركيز شوارد النترات بإتباع الطريقة السابقة نفسها بعد إرجاع شوارد النترات إلى النتريت باستخدام عمود من الكادميوم المكسو بالنحاس (Grasshoff *et al.*, 1999). تم اعتماد طريقة ريلي ومورفي (Grasshoff *et al.*, 1999) لتحديد تركيز شوارد الفوسفور اللاعضوية التي تقوم على تفاعل موليبدات الأمونيوم مع شوارد الفوسفات بوجود الأنتومان الثلاثي كوسيط للحصول على حمض الفوسفوموليبدات، يرجع المعقد الناتج بواسطة حمض الأسكوريك لإعطاء أزرق الفوسفوموليبدين الذي يمتص الضوء عند طول الموجة 885 nm. لتحديد تركيز شوارد السيليكات المنحلة في المياه تم اعتماد طريقة كورولف والتي تقوم على تشكيل حمض السيليكوموليبديك عندما تعالج العينات المحمضة مع محلول الموليبدات والذي يرجع إلى معقد السيليكوموليبديك الأزرق بواسطة حمض الأسكوريك وبوجود حمض الأوكزاليك. يمتص هذا المعقد الضوء عند طول الموجة 810 nm (Grasshoff *et al.*, 1999). لتحديد تراكيز الأصبغة الكلوروفيلية في الماء تم استخدام طريقة جفري وهمفري، حيث رُشحت العينات عبر فلاتر سيللوزية حجم ثقوبها 0.45 ميكرومتر، ثم سُحقت بواسطة خلاط عمودي. استُخلص الكلوروفيل *a* من العينات بالنقع بالظلام بمحلول الأسيتون 90%، بعد ذلك تم قياس امتصاصية العينات عند الأطوال الموجية 630، 647، 663، 665، 750 نانومتر بواسطة جهاز سبيكتروفوتوميتر وحُدّ تركيز الكلوروفيل *a* باستخدام المعادلات الحسابية (Jeffrey and Humphrey, 1975). تم تحديد ملوحة المياه ودرجة حرارتها باستخدام جهاز قياس حقلي ماركة (WTW-Multi 340 i). أجريت كافة قياسات الامتصاصية المطلوبة باستخدام جهاز تحليل طيفي ضوئي (سبيكتروفوتوميتر) ماركة ZUZI (Models 4211/20).

النتائج والمناقشة:

تراوحت تراكيز النترات في منطقة مصب الصرف الصحي في أفاميا خلال فترة البحث بين 127.284 $\mu\text{mol/L}$ و 0.981 و بمعدل سنوي لتراكيزها 9.277 $\mu\text{mol/L}$ ، رُصدت أعلى قيمة في المحطة A₃₀₀ خلال شهر كانون الثاني 2018 وأخفض قيمة في المحطة A_L في شهر أيار 2017 (الشكل 2). تراوحت تراكيز الفوسفات (الفوسفور اللاعضوي المنحل DIP) بين 17.764 $\mu\text{mol/L}$ إلى ما دون عتبة الكشف وبمعدل سنوي لتراكيزها 1.816 $\mu\text{mol/L}$ ، حيث سُجلت أعلى قيمة في المحطة A₃₀₀ خلال شهر آذار 2017 وانخفضت قيمتها في بعض الأشهر بحيث استهلكت بشكل كامل في محطات متعددة (الشكل 3). تراوحت تراكيز السيليكات (السيليسيوم اللاعضوي المنحل DISi) في المنطقة المدروسة خلال فترة البحث بين 46.497 $\mu\text{mol/L}$ إلى ما دون عتبة الكشف بمعدل سنوي لتراكيزها 6.823 $\mu\text{mol/L}$ ، رُصدت أعلى قيمة في المحطة A₃₀₀ خلال شهر آب 2017 وانخفضت قيمتها في بعض الأشهر بحيث تم استهلاكها في العديد من المحطات (الشكل 4). تراوحت تراكيز الأمونيوم بين 365.488 $\mu\text{mol/L}$ و 0.439 بمعدل سنوي لتراكيزها 34.565 $\mu\text{mol/L}$ ، سُجلت أعلى قيمة في المحطة A₃₀₀ خلال شهر آذار 2017 وأخفض قيمة في المحطة A_R في شهر كانون الثاني 2018 (الشكل 5). في حين تراوحت تراكيز النتريت بين 1.607 $\mu\text{mol/L}$ إلى ما دون عتبة الكشف وبمعدل سنوي لتراكيزها 0.328 $\mu\text{mol/L}$ ، سُجلت أعلى قيمة في المحطة A₃₀₀ خلال شهر آذار 2017 وانخفضت قيمتها بحيث استهلكت بشكل كامل في محطات متعددة خلال فترة الدراسة (الشكل 6).

تراوحت تراكيز الآزوت اللاعضوي المنحل (نترات+ نترت+ أمونيوم) DIN في منطقة مصب الصرف الصحي في أفياميا خلال فترة البحث بين 385.816 و 2.277 $\mu\text{mol/L}$ ، وبمعدل سنوي لتراكيزه 44.169 $\mu\text{mol/L}$. رصدت أعلى قيمة في المحطة A₃₀₀ خلال شهر آذار 2017 وأخفض قيمة في المحطة A_L في شهر كانون الثاني 2018. شكل الأمونيوم المكون الرئيسي لـ DIN في المنطقة المدروسة بنسبة 62% على مدار العام، في حين بلغت نسبة النترات 36%. سيطر الأمونيوم على تراكيز DIN خلال معظم أشهر الدراسة لأن مياه الصرف الصحي غنية بشوارد الأمونيوم (Vozvaya, 1981; El Sayed, 2002a) (نور الدين، 2000).

رصدت أعلى التراكيز للشوارد المغذية المدروسة في النقطة الأقرب للمصب A₃₀₀ (الأشكال 2, 3, 4, 5, 6) وتتاقصت هذه التراكيز مع الابتعاد عن المصب خلال جميع الطلعات البحرية. شكّلت نقطة المصب المصدر الرئيس للمغذيات التي يتم توزيعها إلى باقي المحطات، حيث تتاقصت التراكيز تبعاً لمعدل الخلط بين مياه الصرف والمياه البحرية في كل المحطات المدروسة وبالتالي تعمل المياه البحرية المالحة على تمديد مدخلات المغذيات في المناطق المحيطة بمصببات الصرف الصحي ونقل من أثر الإثراء الغذائي (Baumgarten *et al.*, 1998). توافق ذلك مع العديد من الدراسات المحلية والعالمية التي أجريت على مناطق مصبات الصرف الصحي (نور الدين، 2000) (Hughes and Thompson 2003; Owili, 2003; Burford *et al.*, 2012; Smith *et al.*, 2012; Nieves *et al.*; 2014; Norah *et al.*, 2015; Saito *et al.*, 2018)

تتميز المحطات الأقرب لمصب الصرف بتراكيز مغذيات مرتفعة لأنها تتأثر بشكل أكبر بالمواد البروتينية الواردة والبولي فوسفات الموجودة في المنظفات المستخدمة في المنازل والأسمدة الفوسفاتية، كما يمكن أن تصل أيضاً كميات كبيرة من السيليكات ذات المنشأ البشري إلى المياه الشاطئية عبر مياه الصرف (Owili, 2003). كما أن محتوى المغذيات في الرسوبيات والمياه المسامية يكون مرتفعاً قرب نقاط الصرف الصحي مما يسبب انتشاراً كبيراً لهذه الشوارد إلى طبقات المياه العليا، ويجعل عمليات إعادة إنتاج المغذيات من الرسوبيات مصدر ثانوي للمغذيات في مناطق الصرف الصحي (Onodera *et al.*, 2017).

أظهرت الشوارد المغذية سلوك مزج محافظ مع ملوحة المياه، وارتبطت معها بعلاقة ارتباط معنوية عكسية وفقاً لدراسة معاملات ارتباط بيرسون بين تراكيز الشوارد المغذية وملوحة المياه (الجدول 1)، يعود ذلك إلى انخفاض تراكيز هذه الشوارد وازدياد نسبة الملوحة كلما ابتعدنا عن فوهة مصب الصرف باتجاه المياه البحرية. وبالتالي تشكل مدخلات الصرف الصحي مصدر مهم للمغذيات اللاعضوية المنحلة في المنطقة المدروسة وتؤثر بشكل كبير على توزيع المغذيات فيها، مما يشير إلى سيطرة عملية التمديد الفيزيائية على العمليات الكيميائية أو البيولوجية في المنطقة المدروسة (El Sayed, 2002a). يتوافق ذلك مع الدراسة التي أجريت على مصب صرف صحي غربي اليابان التي أظهرت أن عامل التمديد بواسطة المزج مع مياه البحر هو عامل أساس في تخفيض DIN إلا أنه لا يمكن إهمال تأثير استهلاك الآزوت من قبل العوالق النباتية (Saito *et al.*, 2018).

الجدول (1): علاقات الارتباط بين الملوحة والكلوروفيل a والمغذيات اللاعضوية المنحلة في منطقة مصب الصرف الصحي في أفياميا.

	S	Chl a	NO ₃ ⁻	NO ₂ ⁻	NH ₄ ⁺	PO ₄ ⁻³	SiO ₃ ⁻²	DIN
S	1							
Chl a	-.211	1						
NO ₃ ⁻	-.463 ^{**}	.077	1					
NO ₂ ⁻	-.470 ^{**}	.316 [~]	.217	1				

NH_4^+	-.699**	.284	.328	.677**	1			
PO_4^{-3}	-.745**	.304	.336	.672**	.992**	1		
SiO_3^{-2}	-.710**	.324	.293	.722**	.873**	.883**	1	
DIN	-.737**	.273	.535**	.660**	.974**	.969**	.852**	1

** Correlation is significant at the 0.01 level (2-tailed).

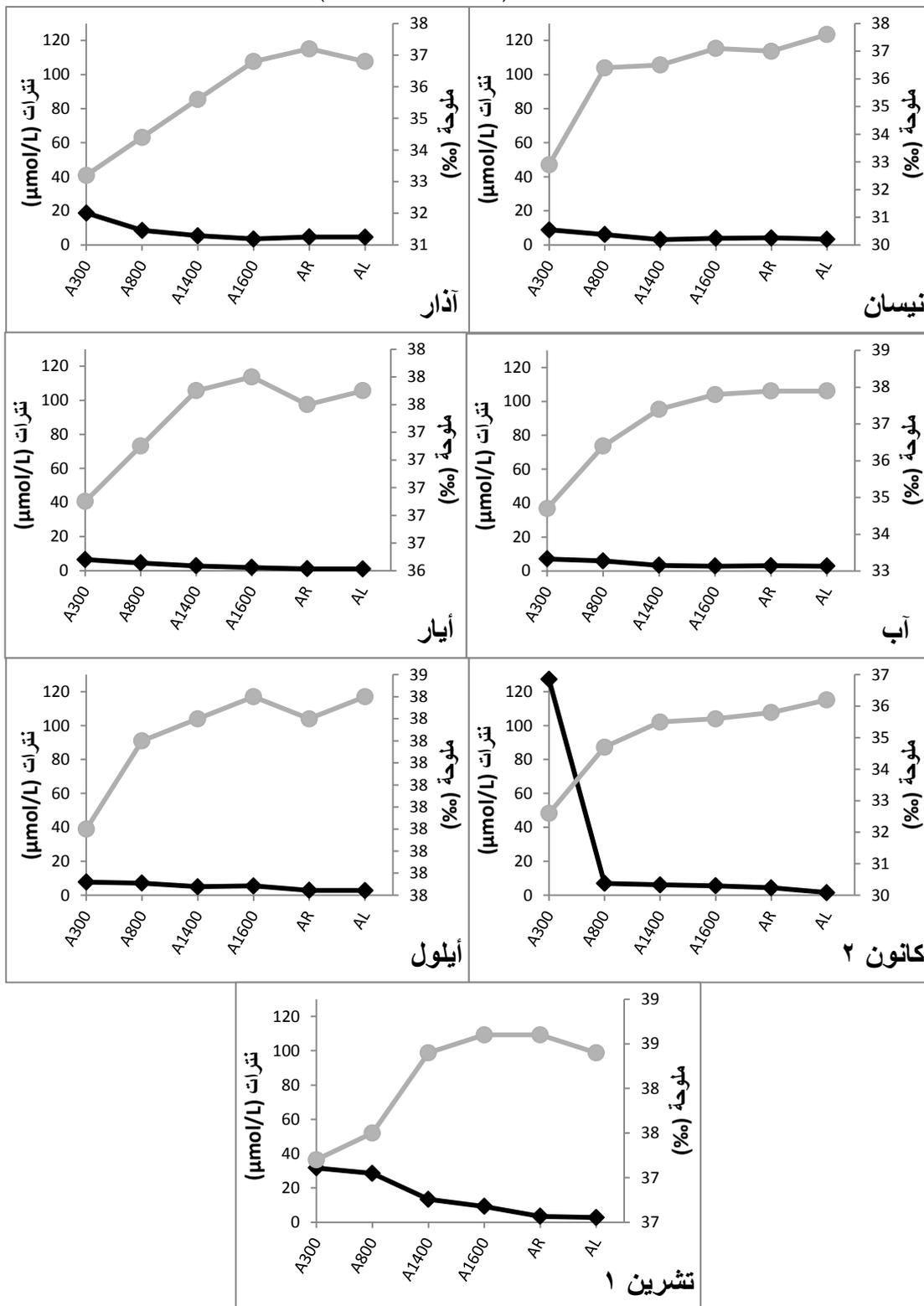
* Correlation is significant at the 0.05 level (2-tailed).

في حين أظهرت بعض الأبحاث سلوك مختلف لهذه الشوارد، حيث بينت الدراسة التي جرت على ساحل جنوب البرازيل أن المحطة الأبعد عن مصب الصرف سجلت التراكيز الأعلى من المغذيات، مما يشير إلى أن قدرة التنقية الذاتية self-depuration للمياه أقل من مدخلات المغذيات، كما أن المغذيات المنحلة ذات المنشأ البشري فيها لا تتخرب في عمليات الإنتاج الأولي المكانية. حيث فسر ارتفاع تركيز النتريت والنترات بوجود واحدة أو أكثر من العمليات البيوكيميائية والفيزيائية في المنطقة الفاصلة بين المحطة الأقرب والأبعد عن المصب كالمدخلات الإضافية ذات المنشأ البشري، وعمليات تشكل النترات nitrification الناتجة عن غنى الوسط بالأمونيا والأوكسجين وإعادة تمعدن المادة العضوية الناتجة من مصدر بشري، كما دعمت تراكيز السيليكا المرتفعة أيضاً في المحطة الأبعد فرضية وجود مدخلات طبيعية أو بشرية أخرى كتسرب المياه الجوفية في تلك المنطقة (Santos et al., 2008).

تظهر الأشكال (2, 3, 4, 5, 6) تدرجاً في تراكيز الشوارد المغذية متوافقاً مع تدرج الملوحة بدأ أكثر وضوحاً خلال أشهر آذار وكانون الثاني، حيث تمتاز هذه الأشهر بجزارة مياه الصرف الصحي نتيجة الهطولات المطرية (Broadhead et al. 2013) إذ امتد تدرج الملوحة وما رافقه من تدرج في تركيز الشوارد المغذية إلى أكثر من 1.5 كم عن المصريف. في حين امتازت أشهر الجفاف آب وأيلول بتدرج أقل امتداداً في تركيز الشوارد المغذية بسبب انخفاض جزارة مياه الصرف.

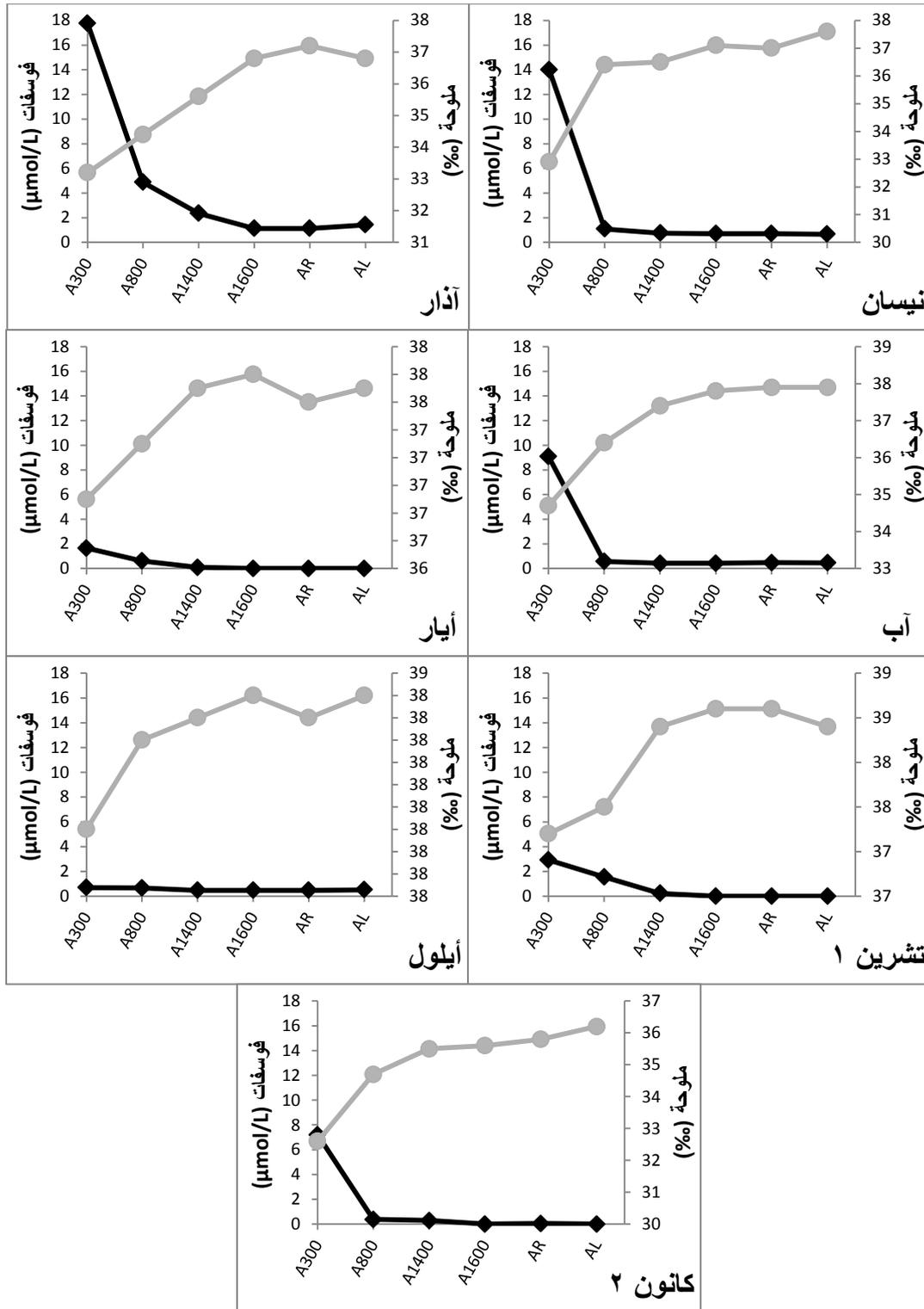
أظهرت دراسة التغيرات المكانية لتراكيز المغذيات في منطقة مصب الصرف الصحي في أفاميا أن تراكيز الشوارد المغذية في معظم الطلعات سجلت فارقاً واضحاً بين تركيز المحطتين A_{300} و A_{800} (الأشكال 2, 3, 4, 5, 6)، خصوصاً في الأشهر التي تمتاز بزيادة تدفق مياه الصرف الصحي نتيجة الهطولات المطرية، حيث سُجلت أكبر الفروق لتراكيز كل من النتريت والأمونيوم والفوسفات والسيليكا بين المحطتين المذكورتين في بداية شهر آذار، أما بالنسبة للنترات فسُجل الفارق الأكبر بين المحطتين خلال شهر كانون الثاني. تعود هذه الفروق في التراكيز لوجود رصيف تابع للميناء على يمين فوهة الصرف ويمتد حوالي 400 m داخل البحر بشكل موازي لامتداد مياه الصرف (الشكل 1)، مما يقلل من مزج مياه الصرف مع المياه البحرية ضمن هذه المسافة التي تقع ضمنها المحطة A_{300} والتي شكلت عتبة بدأت بعدها تراكيز شوارد المغذيات بالانخفاض، في حين تقع بقية المحطات خارج نطاق هذا الرصيف مما يسمح بانتشار أكبر لمياه الصرف ويؤمن خلط جيد لهذه المياه مع المياه البحرية الأوفر بتراكيز المغذيات، إضافة إلى أن ازدياد البعد عن فوهة الصرف يقلل من تأثيرها بمياه الصرف الغنية بالمغذيات. امتد تدرج تراكيز الشوارد المغذية حتى 1600 متر من نقطة المصب وصولاً إلى المياه البحرية. كانت تراكيز المغذيات في المحطة A_{1600} والمحطتين A_R و A_L الواقعتين على بعد 500 m يمين ويسار هذه المحطة متقاربة بشكل كبير في معظم فترة الدراسة، لكون التراكيز في هذه المحطات تقع ضمن مجال التراكيز في المناطق البحرية المفتوحة على البحر والبعيدة عن مصادر التلوث مما يشير إلى أن منطقة التأثير (Impact zone) لمصب الصرف الصحي المدروس تصل إلى مسافة 1.5 كم تقريباً عن نقطة الصرف، ويمكن أن يزداد امتداد هذه المنطقة في فترات الهطولات المطرية (Onodera et al.,

(2017) كما يتعلق امتداد منطقة تأثير مصب الصرف الصحي بمد والجزر والاختلافات في درجة الحرارة بين المياه المتدفقة من المصريف ومياه البحر (Saito et al. 2018).



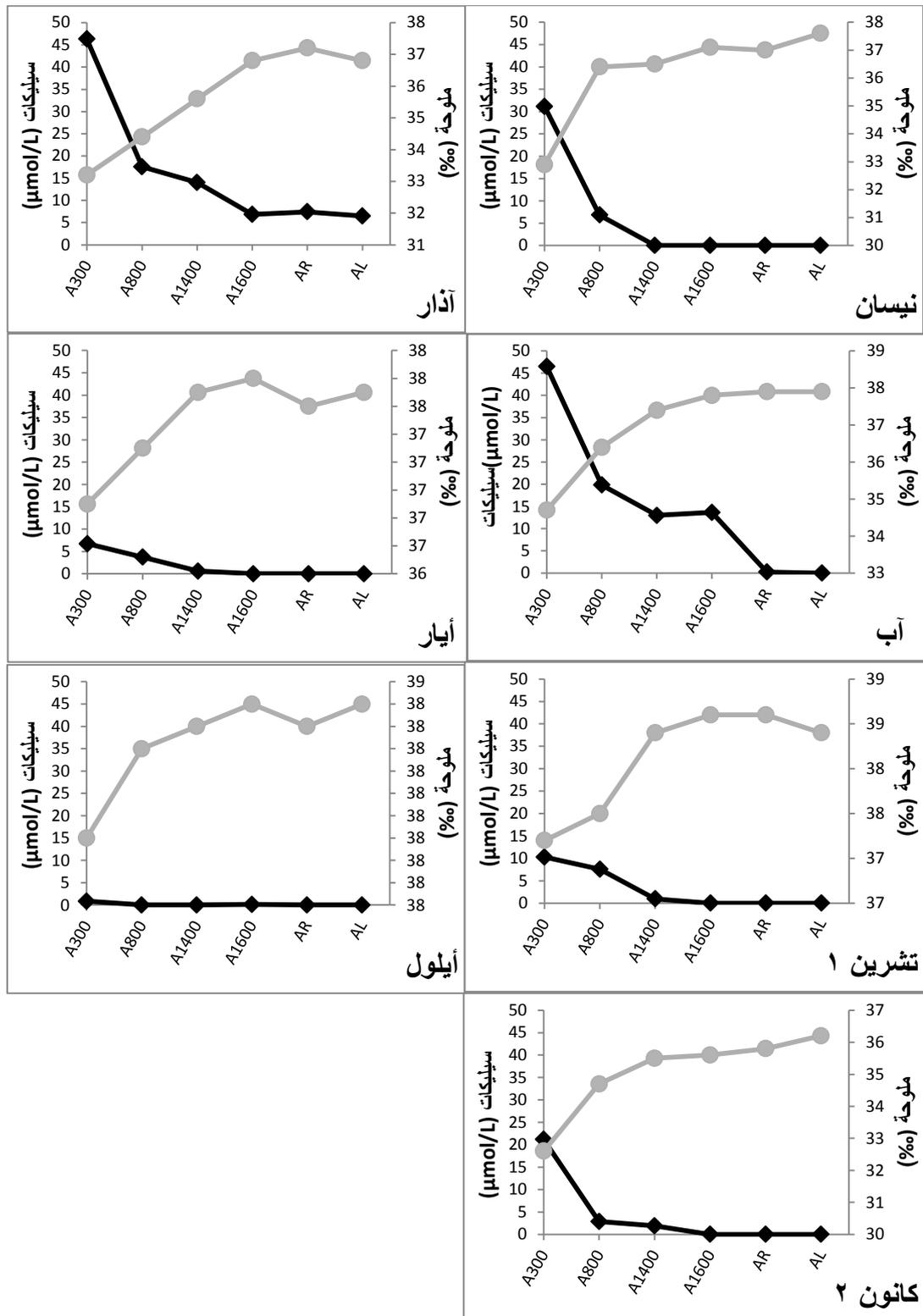
الشكل (2): تغيرات تركيز شوارد النترات (µmol/l) ونسبة ملوحة المياه تبعاً للبعد عن مصب الصرف الصحي في أقاليم

● ملوحة —◆ نترات



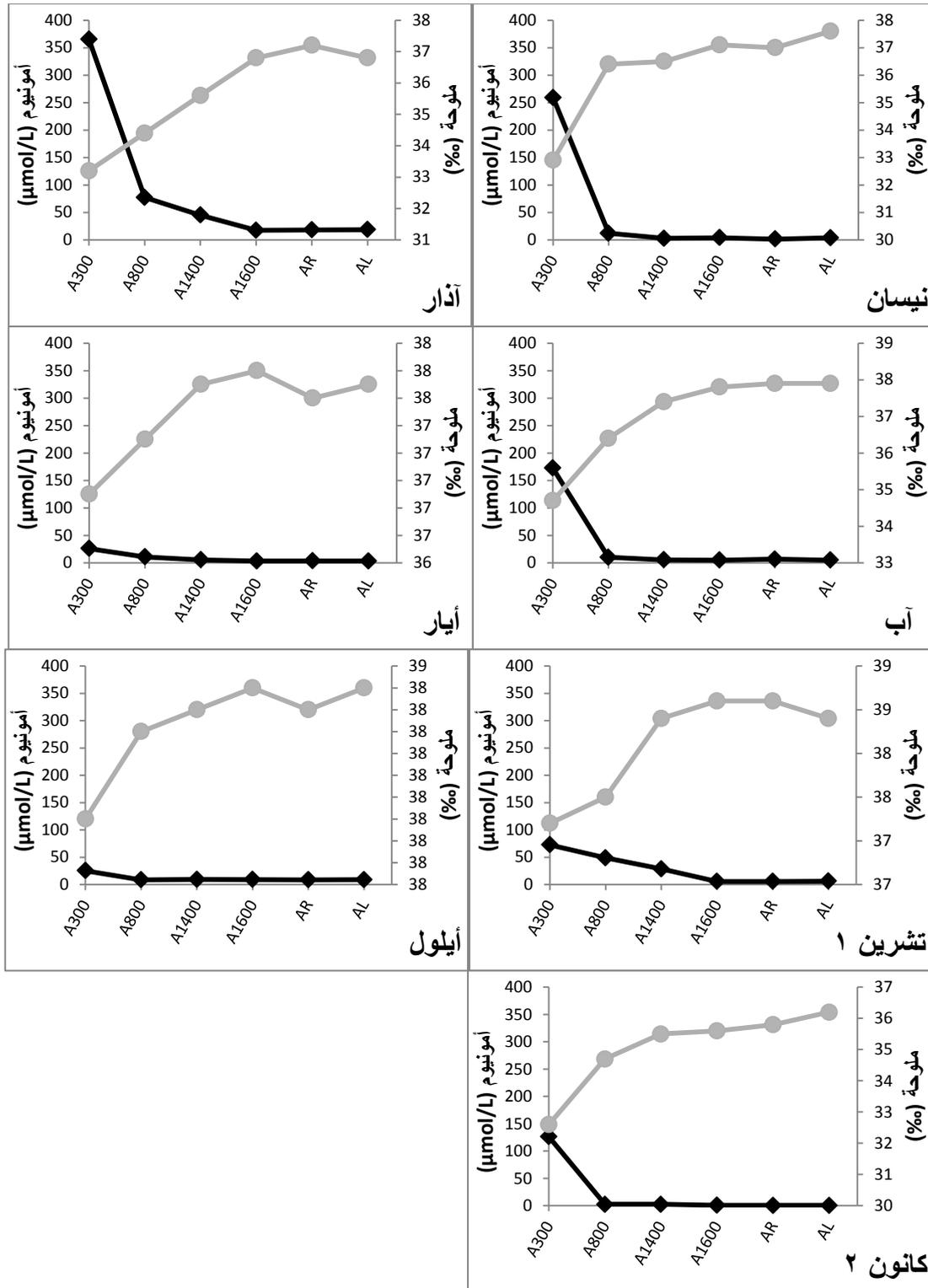
الشكل (3): تغيرات تركيز شوارد الفوسفات ($\mu\text{mol/l}$) ونسبة ملوحة المياه تبعاً للبعد عن مصب الصرف الصحي في أفاميا

● ملوحة (●) — فوسفات (◆)



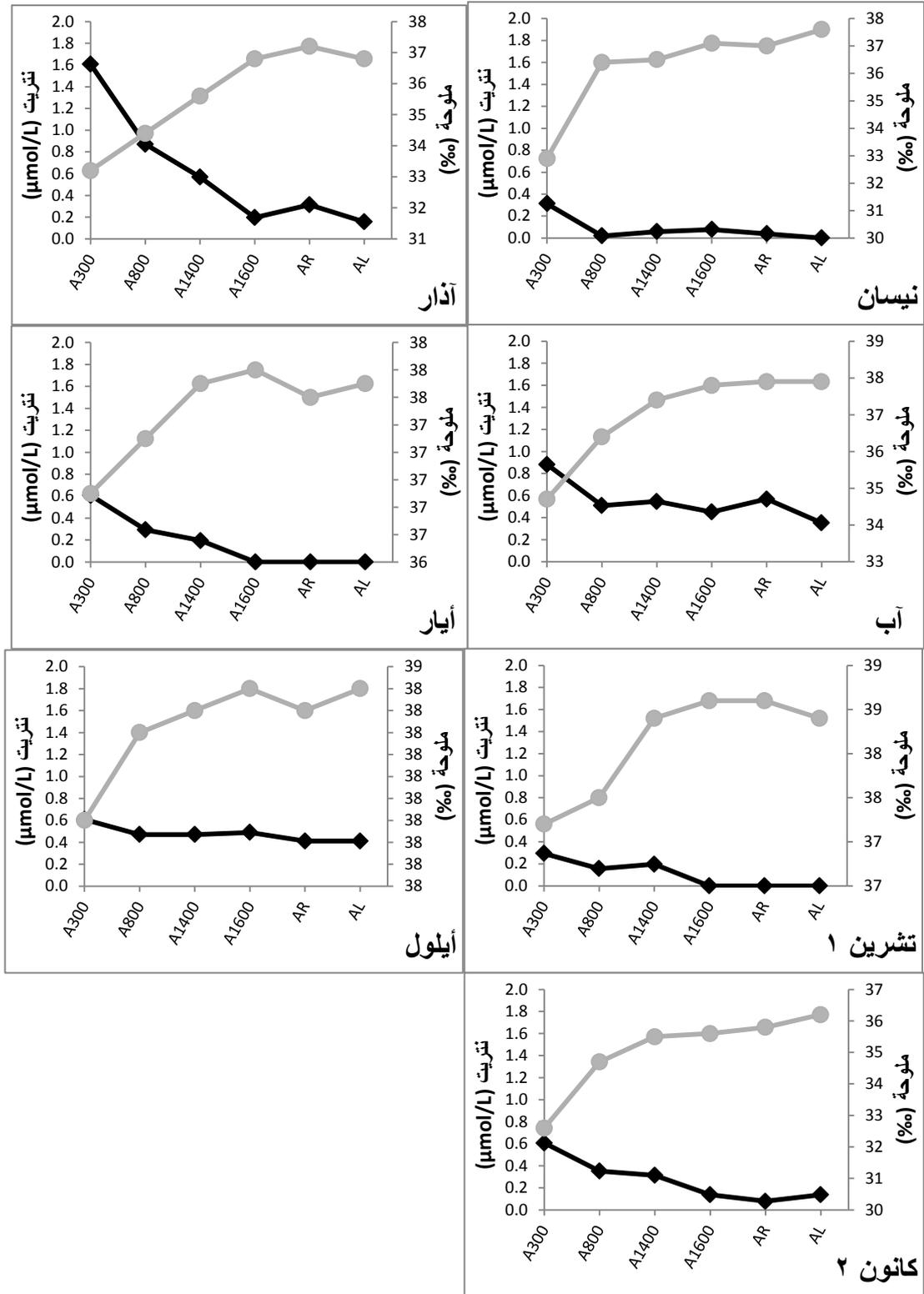
الشكل (4): تغيرات تركيز شوارد السليكات ($\mu\text{mol/l}$) ونسبة ملوحة المياه تبعاً للبعد عن مصب الصرف الصحي في أقاميا

● سليكات — ملوحة



الشكل (5): تغيرات تركيز شوارد الأمونيوم ($\mu\text{mol/l}$) ونسبة ملوحة المياه تبعاً للبعد عن مصب الصرف الصحي في أفاميا

● ملوحة (%) ● أمونيوم

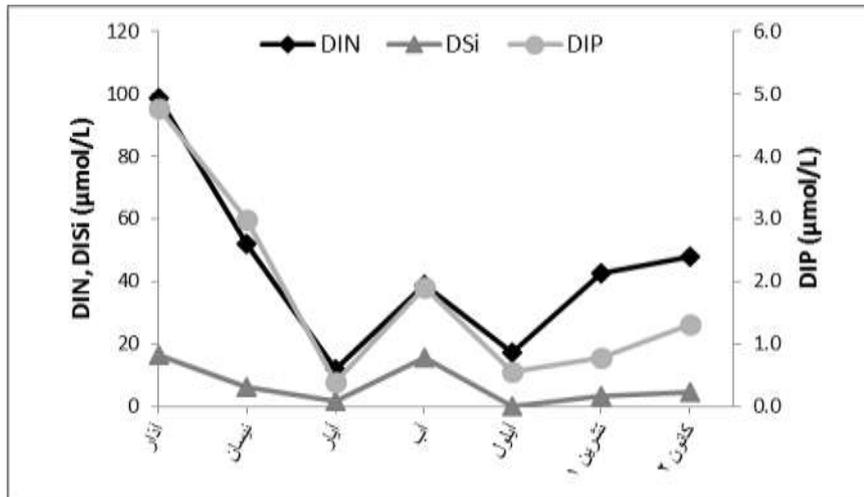


الشكل (6): تغيرات تركيز شوارد النتريت ($\mu\text{mol/l}$) ونسبة ملوحة المياه تبعاً للبعد عن مصب الصرف الصحي في أقاميا

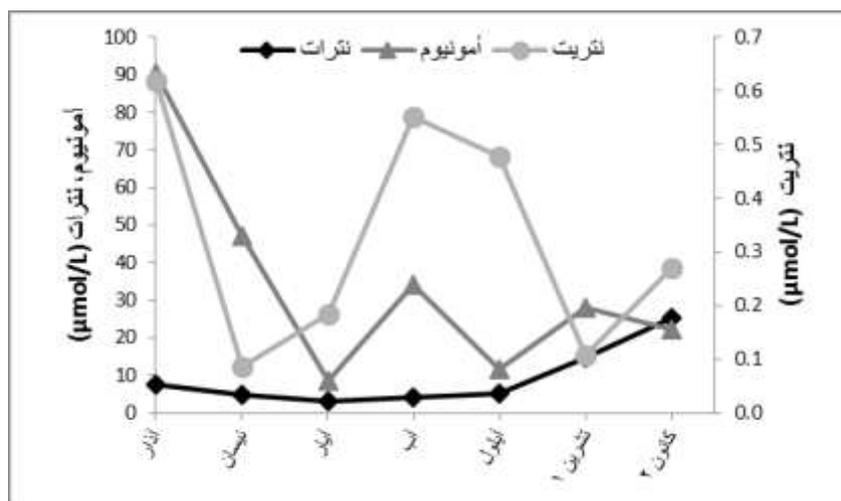
● ملوحة ● نترات

أوضحت دراسة جرت على منطقة من الشاطئ جنوب مدينة اللاذقية معرضة لمياه صرف صحي أن مياه الصرف تسبب ارتفاعاً بتراكيز الآزوت والفوسفور اللاعضوية في المياه المدروسة، بحيث تكون شوارد الأمونيوم أعظمية في المياه الأقرب إلى مصب الصرف ومع الابتعاد عنه ومع مرور الزمن تتأكسد شوارد الأمونيوم إلى نترات ومن ثم إلى نترات (نور الدين، 2000)، يتوافق ذلك مع نتائج هذا البحث، حيث لوحظ عند تحديد المعدلات السنوية لنسبة الأمونيوم من الآزوت اللاعضوي الكلي في المحطات المدروسة، أن نسبته تكون أعلى في المحطة الأقرب من المصريف وتتناقص كلما ابتعدنا عنه، حيث بلغ المعدل السنوي لنسبة الأمونيوم من الآزوت اللاعضوي الكلي 52%، 59%، 61%، 80% في المحطات A₃₀₀، A₈₀₀، A₁₄₀₀، A₁₆₀₀ على التوالي، بينما ازدادت نسبة النترات في الآزوت الكلي المنحل من المحطة الأقرب من المصب إلى المحطة الأبعد مسجلة 19%، 37%، 38%، 46% في المحطات A₃₀₀، A₈₀₀، A₁₄₀₀، A₁₆₀₀ على التوالي.

نلاحظ من الأشكال (7، 8) أن معدلات تراكيز الشوارد المغذية كانت مرتفعة شتاءً ويستمر ذلك بسبب انخفاض الاستهلاك البيولوجي من جهة لأن إنتاج العوالق النباتية يكون في حدوده الدنيا (Balls, 1994; Owili, 2003) وازدياد الهطولات المطرية التي تحدث في مثل هذه الفترة من العام من جهة أخرى والتي تؤدي إلى ازدياد مدخلات الصرف الصحي (Broadhead et al. 2013). كما يشكل جرف مياه الأمطار للأسمدة الزراعية من الأراضي المزروعة مساهمة كبيرة في دعم تراكيز المغذيات في مياه الصرف الصحي (Bere, 2005; Masere et al.;) (2012; Norah et al., 2015)، نتيجة لغنى هذه الأسمدة بعنصري الآزوت والفوسفور والتي يتمتع عدد كبير من أنواعها بانحلالية مائية عالية (Manahan, 1993)، كما أن مياه الأمطار بحد ذاتها غنية بالآزوت أكثر من الفوسفور والسيليكا (Yin et al., 2000)، حيث أظهرت الدراسة التي نفذت على ساحل البحر الكاربيبي ليورتوريكو أن ازدياد تراكيز النترات على طول تيار الصرف الصحي المتدفق انسجمت مع ازدياد تدفق التيار نتيجة الهطولات المطرية (Nieves et al., 2014).



الشكل (7): المعدلات الشهرية لتراكيز الآزوت والفوسفور والسيليسيوم اللاعضوي المنحل في منطقة مصب الصرف الصحي في أفاميا



الشكل (8): المعدلات الشهرية لتراكيز النترات والنترت والأمونيوم في منطقة مصب الصرف الصحي في أفاميا

انخفض المعدل الشهري لتراكيز النترات في الفترة الممتدة من نيسان حتى أيلول (الشكل 8) متوافقاً مع ارتفاع تركيز الكلوروفيل a خلال هذه الفترة نتيجة نمو العوالق النباتية، إذ لم يتجاوز المعدل الشهري لتراكيز النترات خلال هذه الفترة $5.176 \mu\text{mol/L}$ ، وكذلك انخفض المعدل الشهري لتراكيز الفوسفات بشكل كبير في شهري أيار وأيلول (الشكل 7) مسجلاً $0.393 \mu\text{mol/L}$ و $0.547 \mu\text{mol/L}$ على التوالي بما يتوافق مع الذروة الربيعية والخريفية للعوالق النباتية المستهلكة للشوارد المغذية في البحر المتوسط والمناطق المعتدلة عموماً (جولاق، 2013; Bougis, 1974). ازدادت تراكيز الفوسفات صيفاً على الرغم من انخفاض غزارة مياه الصرف في هذا الشهر، يمكن أن يعزى ذلك لعمليات إعادة تمعدن المواد العضوية لأن الفوسفات يعاد تمعدنه بسرعة أكبر من الآزوت (Clark et al., 2009; Yoshimura et al., 1999)، إضافة إلى النشاطات السياحية في المناطق المحيطة صيفاً، تساهم مياه الصرف المنزلية في زيادة تراكيز مياه الصرف الصحي، وهي غنية بالفوسفات الناتجة عن المنظفات (Young-Jin Suh and Rousseaux, 2001). رُصد أيضاً انخفاض تركيز شوارد السيليكات في شهري أيار وأيلول (الشكل 7) بسبب الاستهلاك المباشر للسيليكات من قبل العوالق النباتية البانية للدرع السيلييسي أثناء نموها (Tréguer and De La Rocha, 2012). سُجل ارتفاع ملحوظ في تركيز السيليكات صيفاً ربما يعود ذلك إلى انحلال الهياكل السيلييسية المترافقة مع إعادة تمعدن المادة العضوية. انخفضت معدلات الشهرية لتراكيز الأمونيوم بشكل كبير في شهري أيار وأيلول (الشكل 8) إذ بلغت على التوالي $8.686 \mu\text{mol/L}$ و $11.675 \mu\text{mol/L}$ ، قد يعود ذلك إلى إمكانية تمثيل شوارد الأمونيوم من قبل العوالق النباتية أثناء نموها (Glibert et al.; 2016)، رصد أيضاً ارتفاع ملحوظ في المعدل الشهري لتراكيز الأمونيوم و DIN بشكل عام خلال شهر آب بسبب الحرارة المرتفعة التي قد تسرع من تفكك المادة العضوية (saito et al., 2018)، إذ يعتبر الأمونيوم أول أشكال الآزوت اللاعضوي الذي ينتج من تحلل المواد الآزوتية العضوية (Wada and Hattori, 1991) وإعادة تمعدن الآزوت العضوي وإرجاع النترات (El Sayed, 2002b). لم تبد شوارد النترت سلوكاً واضحاً خلال فترة الدراسة، حيث يعتبر النترت مرحلة انتقالية بين الأمونيوم والنترات، حيث تنشط عملية تشكل النترات nitrification عند وجود مستويات عالية من الأوكسجين المنحل فتتأكسد الأمونيا بسرعة إلى نترت كمركب وسطي ثم إلى نترات (Farawati, 2010). نلاحظ من الشكل (8) أن انخفاض تركيز النترت في شهر تشرين الأول (0.108 $\mu\text{mol/L}$) رافقه ارتفاع تركيز النترات (14.792 $\mu\text{mol/L}$)، يمكن تفسير ذلك بأكسدة النترت إلى نترات.

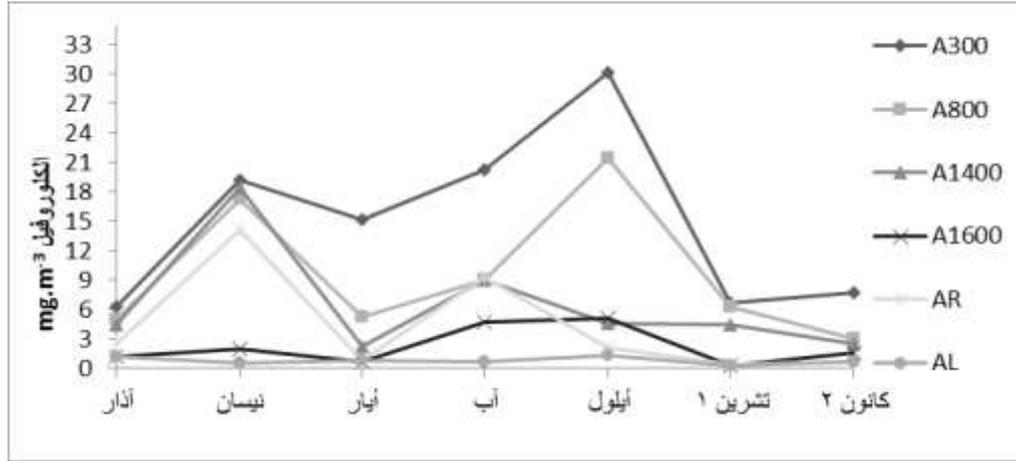
أظهرت دراسة معاملات ارتباط بيرسون (الجدول 1)، وجود علاقة معنوية طردية قوية بين تراكيز كل من DIN و PO_4^{-3} و SiO_3^{-2} مما يشير إلى الأصل المشترك لهذه الشوارد وأو اتباعها لدورات متشابهة كالتمثيل (عمليات التركيب الضوئي) وإعادة الانتاج عن طريق عملية إعادة التمعدن (Yuan et al.; 2018)، بينما كانت علاقة ارتباط النترات مع النتريت وارتباط الأمونيوم مع النتريت معنوية أقل أهمية يعود ذلك إلى الدورة السنوية للنظام البيئي المدروس، حيث تؤدي كل من الطبيعة المؤكسدة لمياه البحر والبكتريا المنترته إلى أكسدة شوارد الأمونيوم إلى شوارد النتريت ثم إلى النترات.

بالمقارنة أظهرت دراسة جرت على منطقة من ساحل آيسلندا معرضة لمياه الصرف الصحي علاقة ضعيفة بين الشوارد المغذية، مما يشير إلى أن مدخلات المغذيات إلى المنطقة ناتجة عن مصادر متعددة للصرف الصحي تختلف بقوتها ونسبتها مما ينتج عنه توزيع غير واضح للمغذيات، حيث تميزت منطقة الدراسة بوجود العديد من المصانع التي تطلق نفاياتها في نظام الصرف الصحي (Owili, 2003).

بلغ المعدل السنوي للنسبة DIN/DIP في منطقة الصرف الصحي خلال فترة الدراسة 31، وكانت هذه النسبة في معظم العينات أكبر من نسبة ريدفيلد (N/P=16)، حيث تراوحت هذه النسبة بين 178 و 8 وكانت أكبر من 16 في 85% من العينات، كذلك كانت المعدلات الشهرية لهذه النسبة أكبر من نسبة ريدفيلد في جميع أشهر الدراسة باستثناء شهر نيسان، مما يشير إلى غنى مياه الصرف بالآزوت أكثر من الفوسفور، إذ بينت دراسة (Saito et al., 2018) على ساحل جنوب البرازيل المعرض لمياه الصرف الصحي، أن نسبة DIN/DIP في المحطة غير المعرضة لمياه الصرف كانت أصغر من ريدفيلد بعكس المحطات المعرضة لمياه الصرف. كذلك أظهرت دراسة (Burford et al., 2012) التي جرت على منطقة معرضة لمياه الصرف الصحي على ساحل اليونان، أن معدلات الانتاج الأولي في العمود المائي كانت محدودة بالآزوت في المحطة غير المعرضة لمياه الصرف الصحي، أما المحطات المعرضة لمياه الصرف فقد أشبعت بالآزوت فزادت فيها معدلات الانتاج الأولي وتراكيز الكلوروفيل a.

بلغ المعدل السنوي للنسبة Si/DIN في مياه منطقة مصب الصرف الصحي في أفاميا 0.188، حيث تراوحت بين 0 و 1.6 وكانت أصغر من 1 في 93% من العينات، كذلك كانت معدلاتها الشهرية أصغر من واحد في جميع أشهر الاعتيان، مما يشير إلى عوز للسيليكات في المنطقة البحرية المقابلة للصرف الصحي المدروس، حيث لُحظ انخفاض حاد جداً لشوارد السيليكات في محطات متعددة خلال أشهر مختلفة على مدار العام، وبالتالي كانت شوارد السيليكات عاملاً محدداً لنمو المشطورات في هذه المنطقة طوال فترة الدراسة بسبب انخفاض تراكيزها نسبة لتراكيز الآزوت اللاعضوي المنحل.

تراوح تركيز الكلوروفيل a بين ($0.306 - 30.180 \text{ mg.m}^{-3}$) وبمعدل سنوي لتراكيزها 6.273 mg.m^{-3} (الشكل 9). رصد التركيز الأعظمي في المحطة A₃₀₀ في شهر أيلول 2017 متوافقاً مع الذروة الخريفية، وأخفض تركيز في المحطة A_L في شهر تشرين الأول 2017 (الشكل 9). تميزت المحطة A₃₀₀ بتراكيز مرتفعة للكلوروفيل a على مدار العام ثم بدأت هذه التراكيز بالانخفاض تدريجياً بالابتعاد عن نقطة المصب في معظم أشهر العام متوافقة مع تدرج تراكيز المغذيات في تلك المحطات، لأن مغذيات الصرف الصحي تحفز نمو العوالق النباتية، ويتعلق مدى الاستجابة بكمية المغذيات المتدفقة من المصرف وبمعدل تمديد مياه الصرف (Burford et al., 2012).



الشكل (9): تغير تركيز الكلوروفيل a (mg.m^{-3}) خلال أشهر الدراسة في مياه منطقة مصب الصرف الصحي في أفاميا

أظهرت التغيرات الزمانية للكلوروفيل a انخفاضاً واضحاً في تراكيزها خلال أشهر الشتاء (الشكل 9)، حيث بلغ المعدل الشهري لتراكيزه في آذار وكانون الثاني 3.412 و 2.693 mg.m^{-3} على التوالي، وذلك بسبب انخفاض درجة الحرارة والشدة الضوئية وعدم توفر الاستقرار الديناميكي الضروري لنمو العوالق النباتية. سجلت تراكيز الكلوروفيل a خلال فترة الدراسة ارتفاعاً عاماً في معدلاتها الشهرية امتد من شهر نيسان حتى نهاية أيلول (الشكل 9)، توافق ذلك مع العديد من الدراسات التي جرت على مناطق دائمة التزويد بالمغذيات والتي أثبتت أن مثل هذه المناطق تتميز بارتفاع تراكيز الكلوروفيل فيها خلال فترة الجفاف (Sabater *et al.*, 2008, Betro *et al.*, 2010, Domingues *et al.*, 2011, Tovar- Sánchez *et al.*, 2016).

حيث سجلت معدلاتها قفزة هامة في نهاية شهر أيلول (10.759 mg.m^{-3}) بالتزامن مع الذروة الخريفية التي تحدث نتيجة لتحلل الكائنات الحية وتخمرها وتفسخها، إضافة لتوفر الشروط البيئية المثلى ككثافة الضوء والحرارة الملائمة، حيث أن استهلاك الأنواع اللاعضوية من الأزوت والفوسفور من قبل العوالق النباتية سينتج عنه إنتاج كميات كبيرة من المادة العضوية الطحلبية في المنطقة الساحلية المجاورة لمصبات الصرف الصحي (El Sayed, 2002a; El Sayed, 2002b).

انخفضت تراكيز المغذيات بشكل واضح خلال شهر أيار لأن العوالق النباتية تستهلك المغذيات خلال الربيع وبراءق ذلك ازدياد تركيز الكلوروفيل a (Farawati, 2010)، إلا أن ذلك لم ينعكس على نتائج الكلوروفيل في هذا الموقع حيث انخفض معدل تراكيزه بشكل كبير في شهر أيار مسجلاً القيمة 4.146 mg.m^{-3} ، قد يعود ذلك إلى الأحوال الجوية التي كانت سائدة يوم الاعتيان، والتي تميزت برياح قوية وأمواج مرتفعة أدت إلى ازدياد عمليات المزج وانخفاض الاستقرار الديناميكي للمياه مما أدى إلى انخفاض واضح في تراكيز الكلوروفيل لأن عدم استقرار الأحوال المناخية والشروط المحيطة يؤدي إلى هلاك العوالق النباتية وانتشارها إلى مسافات بعيدة (نور الدين، 2000).

على الرغم من أن ارتفاع الكتلة الحيوية للعوالق النباتية يتزامن عادة مع انخفاض تراكيز المغذيات نتيجة عمليات التركيب الضوئي للعوالق التي تستهلك المغذيات من الوسط، إلا أن هذه العلاقة العكسية لم تظهر من خلال الدراسة الإحصائية (الجدول 1)، ربما يعود سبب ذلك إلى أن تراكيز الكلوروفيل a تتغير سريعاً نتيجة لعاملين هما: هلاك العوالق النباتية بسبب عدم استقرار الأحوال المناخية والشروط المحيطة بالإضافة إلى استهلاك هذه العوالق من قبل

العوالق الحيوانية والسابحات العاشبة التي تليها في السلسلة الغذائية البحرية (عمران، 1995). إضافة إلى اعتبار مناطق مصبات الصرف الصحي مناطق دائمة التزويد بالمغذيات. يمكننا اعتماداً على النتائج هذا البحث اقتراح نموذجاً للعلاقة بين العوالق النباتية والمغذيات في مناطق تصريف مياه الصرف الصحي، حيث يكون نمو العوالق النباتية بطيئاً خلال فصل الشتاء، وتراكم المغذيات مرتفعة بعد ازهار الخريف. وتكون الانتاجية مرتفعة في الربيع، وتُحدّد بتوافر المغذيات التي تعتمد على التوازن بين الاستهلاك والتجديد. هذا التوازن سيتأثر حتماً ببعض الخصائص الفيزيائية مثل مورفولوجيا الساحل وقياس الأعماق والتيارات المحلية ودوران المياه، كما أن للمصادر الخارجية للموقع تأثيراً هاماً أيضاً (Farawati, 2010).

الاستنتاجات والتوصيات:

1. سيطر الأمونيوم على تراكيز الأزوت اللاعضوي المنحل في المنطقة المدروسة خلال معظم أشهر الدراسة بسبب غنى مياه الصرف الصحي بشوارد الأمونيوم.
2. سُجّلت أعلى التراكيز للشوارد المغذية المدروسة في النقطة الأقرب للمصب A₃₀₀ التي سجلت فارقاً واضحاً في التراكيز عن المحطة التالية نتيجة لجغرافية المنطقة المدروسة.
3. أظهرت دراسة علاقة الارتباط وجود علاقة ارتباط معنوية عكسية بين تراكيز الشوارد المغذية وملوحة المياه.
4. شكّلت مياه الصرف الصحي المصدر الرئيس للمغذيات في المنطقة المدروسة.
5. أظهرت تراكيز الشوارد المغذية تدرجاً واضحاً خلال الأشهر التي تمتاز بهطولات مطرية مرتفعة متوافقاً مع تدرج الملوحة، بينما امتازت أشهر الجفاف بتدرج أقل امتداداً.
6. كان المعدل السنوي لنسبة الأمونيوم من الأزوت اللاعضوي الكلي أعلى في المحطة الأقرب من المصرف وتناقص كلما ابتعدنا عنه، بعكس المعدل السنوي للنترات.
7. سجلت تراكيز الكلوروفيل a خلال فترة الدراسة ارتفاعاً عاماً في معدلاتها الشهرية امتد من شهر نيسان حتى نهاية أيلول، ترافق بانخفاض واضح في تراكيز شوارد النترات والفسفات والسيليكات. في حين ازدادت تراكيز هذه الشوارد في الشتاء الذي امتاز بانخفاض تراكيز الكلوروفيل a.
8. أظهرت الدراسة وجود علاقة معنوية طردية قوية بين تراكيز كل من DIN و PO_4^{-3} و SiO_3^{-2} مما يشير إلى الأصل المشترك لهذه الشوارد وأو اتباعها لدورات متشابهة.
9. تتطلب عملية الوقوف على تغيرات تراكيز هذه الشوارد والعوامل الأخرى المدروسة ضرورة استمرار تقصي هذه الشوارد لتحديد تغيراتها الزمانية والمكانية بما يسمح بإنشاء بنك معلومات طويل الأمد للمياه البحرية السورية.
10. تطبيق هذه الدراسة على مناطق مصبات الصرف الصحي الأخرى لمعرفة مدى قدرتها على إمداد مياه البحر بالشوارد المغذية الضرورية لبناء القاعدة الأساسية في السلسلة الغذائية.

المراجع :

1. Nour Al-Din, Saif Al-Din. Study of some hydro chemical properties of the coastal waters of the city of Lattakia. Tishreen University Journal for Studies and Scientific Research - Basic Science Series. Syria, Volume 23, Number 10, 2001, 85-73.
2. Gulak, Samar, Karawi, Hazem, Darwish, Fayrouz. A study of the distribution of nutrients in different types of coastal waters and their effect on the hydro-chemical properties of water. Master's thesis, Tishreen University, Syria, 2013, 103
3. Imran, Mona. Investigation of the reality of inorganic nitrogen ions in the waters of the Syrian coast. Master's thesis, Tishreen University, Syria, 1995,92.
4. AL-FARAWATI, R. *Environmental Conditions of the Coastal Waters of Southern Corinche, Jeddah, Eastern Red Sea: Physico-chemical Approach*. Australian Journal of Basic and Applied Sciences, 4(8), 2010, 3324-3337.
5. BALLS, P. W. *Nutrient inputs to estuaries from nine Scottish East Coast rivers: influence of estuarine processes on inputs to the North Sea*. Estuarine Coastal Shelf Sci. 39, 1994, 329 – 352.
6. BAUMGARTEN, M. G. Z.; AZNAR, C. E.; ROCHA, J. M.; ALMEIDA, M. T.; KINAS, P. G. *Contaminação química das águas receptoras do principal efluente doméstico da cidade do Rio Grande (RS)*. Atlântica, 20, 1998, 35-54.
7. BERE, T. *The impact of Sewage Effluent and Natural Self-Purification in the Upper Chinyika river below Hatcliffe Sewage Works*. MSc thesis (Unpublished), University of Zimbabwe, 2005.
8. BERTO, D.; GIANI, M.; SAVELLI, F.; CENTANNI, E.; FERRARI, C. R.; PAVONI, B. Winter to spring variations of chromophoric dissolved organic matter in a temperate estuary (Pô River, northern Adriatic Sea). Marine Environmental Research 70(1), 2010, 73-81.
9. BOUGIS, P. *Ecologie du plankton marin 1-le phytoplankton*. Masson, Paris, 1974, 196.
10. BROADHEAD, A. T.; HORN, R.; LERNER, D. N. *Captured streams and springs in combined sewers: a review of the evidence, consequences and opportunities*. Water Res., 47, 2013, 4752–4766
11. BURFORD, M. A.; REVILL, A. T.; SMITH, J., CLEMENTSON, L. *Effect of sewage nutrients on algal production, biomass and pigments in tropical tidal creeks*. Marine Pollution Bulletin, 64, 2012, 2671–2680.
12. CLARK, L. L.; INGALL, E. D.; BENNER, R. *Marine organic phosphorus cycling: Novel insights from nuclear magnetic resonance*, Am. J. Sci., 2999, 1999, 724– 737.
13. CLOERN, J. E. *Our evolving conceptual model of the coastal eutrophication problem*. Mar. Ecol. Prog. Ser. 210, 2001, 233–253.
14. DANULAT, E.; MUNIZ, P.; GARCÍA-ALONSO, J.; YANNICELLI, B.; *Fist assessment of the highly contaminated harbour of Montevideo, Uruguay*. Mar Pollut Bull, 2002; 44-554-65.
15. DOMINGUES, R. B.; ANSELMO, T. P.; BARBOSA, A. B.; SOMMER, U.; GALVÃO, H. M. *Nutrient limitation of phytoplankton growth in the freshwater tidal zone of a turbid Mediterranean estuary*. Estuarine, Coastal and Shelf Science 91(2), 2011, 282-297.

16. EL SAYED, M. A. *Distribution and behavior of the dissolved species of nitrogen and phosphorus in two coastal Red Sea lagoons receiving domestic sewage*. Journal of King Abdulaziz University: Marine Sciences, 13, 2002a, 47-73.
17. EL SAYED, M. A. *Nitrogen and phosphorus in the effluent of a sewage treatment station on the eastern Red Sea coast: daily cycle, flux and impact on the coastal area*. International Journal of Environmental Studies, 59, 2002b, 73-94.
18. GLIBERT, P.; WILKERSON, F.; DUGDALE, R.; RAVEN, J.; DUPONT, C.; LEAVITT, P.; PARKER, A.; BURKHOLDER, J.; KANA, T. *Pluses and minuses of ammonium and nitrate uptake and assimilation by phytoplankton and implications for productivity and community composition, with emphasis on nitrogen-enriched conditions*. Limnol. Oceanogr., 61, 2016, 165–197.
19. GRASSHOFF, K.; KREMLING, K., EHRHARDT, M. *Methods of Seawater Analysis*. 3rd. ed., Wiley-VCH, New York, 1999, 634.
20. HUGHES, K. A.; THOMPSON, A. *Distribution of sewage pollution around a maritime Antarctic research station indicated by faecal coliforms, Clostridium perfringens and faecal sterol markers*. Environmental Pollution. 127, 2004, 315- 321.
21. JEFFREY, S. W.; HUMPHREY, G. F. *New spectrophotometric equations for determining chlorophylls a, b, c1, and c2 in higher plants, algae and natural phytoplankton*. Biochem. Physiol. Pflanz., Vol. 167, 1975, 191-194.
22. MANAHAN, S. E. *Fundamentals of environmental chemistry*. Lewis Publishers, Michigan, 1993, 884p.
23. MASERE, T. P.; MUNODAWAFA, A.; CHITATA, T. *Assessment of human impact on water quality along Manyame River*. International Journal of Development and Sustainability, Vol. 1, No. 3, 2012, pp. 754-765.
24. NHAPI, I.; TIRIVAROMBO, S. *Sewage discharges and nutrient levels in Marimba River, Zimbabwe*. WaterSA., 30 (1), 2004, 107-113.
25. NIEVES, D.; MCDOWELL, W.; POTTER, J.; MARTINEZ, G.; ZAYAS, J. *Effects of Sewage Effluents on Water Quality in Tropical Streams*. Journal of Environmental Quality, 2014.
26. NORAH, M.; SHUMIRAI, Z.; ZELMA, M.; UPENYU, M. *Impacts of Untreated Sewage Discharge on Water Quality of Middle Manyame River: A Case of Chinhoyi Town, Zimbabwe*. International Journal of Environmental Monitoring and Analysis, Vol. 3, No. 3, 2015, pp. 133-138.
27. ONODERA, S.; SAITO, M.; JIN, G.; TANIGUCHI, M. *Sewage water impacts on groundwater and coastal canals in Osaka city; high nutrient and flood impacts*. JpGU-AGU Joint Meeting 2017.
28. OWILI, M. *Assesment of Impact of Sewage Effluents on Coastal Water Quality in Hafnarfjordur*, Iceland Supervisor: Gudjon Atli Audunsson, PhD Icelandic Fisheries Laboratories, 2003.
29. RUSSO, R. C. *Development of Marine water quality criteria for the USA*. Marine Pollution Bulletin, 45, 2002, 84-91.
30. SABATER, S.; ARTIGAS, J.; DURÁN, C.; PARDOS, M.; ROMANÍ, A. M.; TORNÉS, E.; YLLA, I. 2008. *Longitudinal development of chlorophyll and phytoplankton assemblages in a regulated large river (the Ebro River)*. Science of the Total Environment 404(1), 2008, 196-206.

31. SAITO, M.; ONODERA, S.; JIN, G.; SHIMIZU, Y.; TANIGUCHI, M. *Nitrogen dynamics in a highly urbanized coastal area of western Japan: impact of sewage-derived loads*. Progress in Earth and Planetary Science, 5, 2018, 17.
32. SANTOS, I.; COSTA, R.; FREITAS, U.; FILLMANN, G. *Influence of Effluents from a Wastewater Treatment Plant on Nutrient Distribution in a Coastal Creek from Southern Brazil* Braz. arch. biol. technol., v.51, n.1, 2008, pp.153-162.
33. SHIRAJAVU, H. P. *Impact Assessment of Sewage Discharge on Underground Water Qualities around Municipal Sewage Treatment Plant (Mysore City, India)*. Int. J. Res. Chem. Environ., 1(2), 2011, 28-35.
34. SMITH, J.; BURFORD, M. A.; REVILL, A. T.; HAESE, R. R.; FORTUNE, J. *Effect of nutrient loading on biogeochemical processes in tropical tidal creeks*. Biogeochemistry, 108, 2012, 359–380.
35. SUH, Y.; ROUSSEAU, P. *An LCA of alternative wastewater sludge treatment scenarios*. Resource, Conservation and Recycling. Elsevier Science. 2001.
36. TOVAR-SÁNCHEZ, A.; BASTERRETXEA, G.; BEN OMAR, M.; JORDI, A.; SÁNCHEZ-QUILES, D.; MAKHANI, M.; MOUNA, D.; MUYA, C.; ANGLÈS, S. *Nutrients, trace metals and B-vitamin composition of the Moulouya River: A major North African river discharging into the Mediterranean Sea*. Estuarine, Coastal and Shelf Science 176, 2016, 47-57.
37. TRÉGUER, P.; DE LA ROCHA, C. *The world Ocean Silica Cycle*. Annu. Rev. Mar. Sci, Vol. 5, No. 5, 2012, 1- 5.
38. VOZVAYA, N. F. *Chemistry of water and microbiology*. Mir publishers, Moscow, second printing of English version, 1981, 347.
39. WADA, E.; HATTORI, A. *Nitrogen in the Sea: Forms, Abundance, and Rate Processes*. Boca Raton: CRS Press. 1991.
40. WELCH, E. B.; LINDELL, T. *Ecological effects of wastewater*. Cambridge University Press, London, United Kingdom. 1980.
41. YIN, K.; QIAN, P. Y.; CHEN, J. C.; HSIEH, D. P. H.; HARRISON, P. J. *Dynamics of nutrients and phytoplankton biomass in the Pearl River estuary and adjacent waters of Hong Kong during summer: preliminary evidence for phosphorus and silicon limitation*. Mar. Ecol. Prog. Ser., Vol.194, 2000, 295 – 305.
42. YOSHIMURA, T.; OGAWA, H.; IMAI, K.; ARAMAKI, T.; NOJIRI, Y.; NISHIOKA, J.; TSUDA, A. *Dynamics and elemental stoichiometry of carbon, nitrogen, and phosphorus in particulate and dissolved organic pools during a phytoplankton bloom induced by in situ iron enrichment in the western subarctic Pacific*. (SEEDS-II) Deep-Sea Research II, 56, 2009, 2863–2874.
43. YUAN, H.; SONG, J.; XING, J.; LI, X.; LI, N.; DUAN, L.; QU, B.; WANG, Q. *Spatial and seasonal variations, partitioning and fluxes of dissolved and particulate nutrients in Jiaozhou Bay*, Continental Shelf Research, Vol. 171, 2018, 140-149.