

تحديد نزر بعض العناصر المعدنية الثقيلة في الرسوبيات الشاطئية البحرية لمصب نهر الكبير الجنوبي

الدكتور عصام محمد *
الدكتور محمد ناصر **
الدكتور عماد حويجة **

(تاريخ الإيداع 30 / 8 / 2009. قُبل للنشر في 8 / 11 / 2009)

□ ملخص □

يتناول هذا البحث تحديد تركيز نزر ثلاث عناصر معدنية ثقيلة (Cd, Pb, Hg) في الرسوبيات البحرية الشاطئية لتسعة مواقع منتقاة انتقاءً شاقولياً أمام مصب النهر الكبير الجنوبي خلال الفترة الزمنية الممتدة من 5/7/2004 ولغاية 29/6/2005 باستخدام مطيافية الامتصاص الذري، وفق تقانة التذرية الكهروحرارية (ETA-AAS) وتقانة البخار البارد للزئبق (Hg-cold vapor)، وأظهرت النتائج وجود تراكم لنزر العناصر المعدنية الثقيلة في الرسوبيات الشاطئية البحرية في كافة المواقع المدروسة تراوحت معدلاتها الوسطية ما بين (3.46-16.60 µg/g dry wt.) و (nd-0.085 µg/g dry wt.) و (nd-0.096 µg/g dry wt.) لكل من العناصر Pb و Cd و Hg على الترتيب، كما أظهرت النتائج بأن تراكيز عنصر الرصاص في جميع المواقع المدروسة كانت أعلى من تراكيز عنصرَي (Cd, Hg). قيم تراكيز عنصر الكاديوم كانت متقاربة في العينات المدروسة لكافة المواقع المدروسة خلال مجمل فترة الدراسة، كما لوحظ انخفاض في تراكيز نزر عنصر الزئبق في صيف 2004 ما بين المواقع المدروسة، وارتفاع في تراكيزه في بقية الفصول. تشير دراسة علاقات الارتباط ما بين تراكيز نزر العناصر المعدنية الثقيلة المدروسة إلى وجود علاقة ارتباط غير واضحة ما بين هذه العناصر في رسوبيات المواقع المدروسة.

الكلمات المفتاحية: مطيافية الامتصاص الذري - نزر - Cd, Pb, Hg - الرسوبيات البحرية - النهر الكبير الجنوبي.

* أستاذ - قسم الكيمياء - كلية العلوم - جامعة تشرين - اللاذقية - سورية.
** أستاذ مساعد - قسم الكيمياء - كلية العلوم - جامعة تشرين - اللاذقية - سورية.

Determination of The Trace of Some Heavy Metals (Cd, Pb, Hg) in Marine Shore Sediments of Alkabeer Aljnouby River Estuary

Dr. Issam Mohamad*
Dr. Imad Hwejih**
Dr. Mohammad Nasser**

(Received 30 / 8 / 2009. Accepted 8 / 11 / 2009)

□ ABSTRACT □

This study aims to determine of concentration of three trace heavy metals (Cd, Pb, Hg) in the marine shore sediments collected from nine sites of Alkabeer Aljnouby river estuary during the period (5/7/2004-29/6/2005), using cold vapor technique for the determination of Hg and (ETA-AAS) for Cd & Pb .Results revealed that the medians accumulation in the marine shore sediments at all studied sites ranged between (3.46-16.60 $\mu\text{g/g}$ dry wt.), (nd-0.085 $\mu\text{g/g}$ dry wt.) and (nd-0.096 $\mu\text{g/g}$ dry wt.) for Pb, Cd, Hg respectively. The results showed that the concentrations of Pb at all studied sites were higher than the concentrations of Cd and Hg. The concentrations of Cd values in the sediment samples were related nearby at all studied sites during the study period, while the concentrations of Hg were decreased in summer 2004 and increased in other seasons. The study of relationships between the values of concentration of the studied element concentrations in the sediment samples indicates no obvious correlation between the studied sites.

Key words: Trace Cd , Pb , Hg, Marine sediments, Atomic absorption spectrometry, Alkabeer Aljnouby river.

*Professor, Department of Chemistry , Faculty of Science, Tishreen University, Lattakia, Syria.

**Associate Professor, Department of Chemistry , Faculty of Science, Tishreen University, Lattakia, Syria.

مقدمة:

يُعد □ تلوث البيئة البحرية بالعناصر المعدنية الثقيلة من المشاكل الرئيسية التي لقيت اهتماماً كبيراً في أوساط عديدة من دول العالم ، إذ تُشكل هذه العناصر ، بنسب متفاوتة، تأثيرات سامة على مختلف الكائنات الحية، لما تتمتع به من خواص تراكمية داخل أنسجة الكائن الحي [1] ، وعلى الرغم من تعدد مصادرها الطبيعية في البيئة، فقد شكلت النشاطات البشرية المختلفة، المصدر الواسع النطاق لإنتشارها، كون نقل هذه الملوثات يتم إلى البيئة البحرية عن طريق الغلاف الجوي، والمياه السطحية، ومخارج الصرف الصحي والصناعي، حيث تمثل الرسوبيات مستقرها النهائي [2] ، وتُصنف بعض المعادن مثل الزنك، والنحاس، والحديد، والماغنيزيوم من المُغذيات الأساسية الدقيقة، في حين أن بعضها الآخر مثل الزئبق، والكاديوم، والرصاص لا توجد ضرورة لتواجدها ولو بكميات قليلة في جسم الكائن الحي [3]

تكون تراكيز بعض المعادن الثقيلة في الرسوبيات أعلى بثلاث مرات من تراكيز المعادن نفسها في الماء المحيط، وخصوصاً في الرسوبيات الناعمة التي تلعب دوراً مهماً كعامل انتقال لهذه العناصر في العمود المائي [4] . يُعد □ عنصر الزئبق من العناصر الأشد سُميةً في البيئة البحرية، والمسؤول عن حالات التسمم البشري القاتلة نتيجة تناولهم لكائنات حية بحرية ملوثة بهذا العنصر، لذلك تعتمد معظم برامج مراقبة البيئة على تحديد معدلات وجوده في البيئة البحرية باعتباره عنصراً أساسياً ملوثاً لها [5].

يعود المصدر المهم للزئبق في الرسوبيات الشاطئية إلى ما تنقله مياه الأنهار، حيث تعد مصباتها المواقع الأكثر تفضيلاً لتجمع الزئبق [6].

تشمل خطط وبرامج الرصد للبيئة البحرية عمليات التحليل الكيميائي للرسوبيات والأحياء، التي تأخذ دور البديل لتراكيز المواد الملوثة في المياه البحرية ، وتشير الدراسات إلى وجود تراكيز ملحوظة للزئبق الكلي والعضوي في الرسوبيات والمياه الشاطئية ، إلى جانب ذلك، بينت دراسات أخرى تواجد الزئبق العضوي بأعلى نسبة في أنسجة وأعضاء الأسماك، نظراً لقدرتها على مثيلة (Methylation) الزئبق اللاعضوي داخل أجسامه [7,8,9] .

تُعد □ خاصة التطاير التي يتمتع بها عنصر الكاديوم من أهم العوامل المؤدية إلى تسربه عبر الهواء الجوي، والناجمة بالدرجة الأولى عن عمليات تكرير المعادن، وعلى وجه الخصوص، عنصري الزنك والنحاس، وتُعد □ عملية حرق النفايات من المساهمات البشرية المهمة في عملية انبعاث الكاديوم، وإصدار ما يقارب (1350 ton/year) إلى الغلاف الجوي، وتجدر الإشارة إلى أن حوالي 25-30% فقط من الكاديوم الناتج عن الأنشطة البشرية والمنبعث إلى الجو يجد طريقة ما للانتقال مباشرة إلى البحر [10] .

يعود المصدر الأساس للرصاص في البيئة البحرية إلى دخول كميات كبيرة منه ناتجة عن النشاطات الصناعية والمدنية، وهو يسبب بذلك اضطراباً وقلقاً ملحوظاً حتى في المحيطات المفتوحة، ونظراً لاستخداماته المتعددة، فإنه يوجد في الهواء والغبار والتربة والمياه، كما يعد الجو الممر الرئيس لدخول ملوثات الرصاص إلى البيئة البحرية عموماً وليس فقط إلى الأحواض المغلقة [11]، وقد أشارت بعض الدراسات إلى ظهور تلوث واضح بعنصر الرصاص في البيئة البحرية من خلال بعض المؤشرات الهامة (رسوبيات-أحياء)، حيث لوحظ ارتفاع تراكيزه ضمن الرسوبيات والأحياء البحرية للعديد من الشواطئ ناتجة عن مساهمة الكثير من الأنشطة البشرية المختلفة ومياه الأنهار التي تحتوي على مخلفات مياه الصرف الصحي والتفريغات الصناعية المتعددة [12]. وانطلاقاً من هذا الهدف عمدنا إلى اختيار منطقة

مصب النهر الكبير الجنوبي، وهو النهر الحدودي الفاصل بين لبنان وسوريا وفق الخارطة المرفقة، كمنطقة مشتركة للدراسة بغية تبيان تأثير الملوثات القارية في مياه البحر والرسوبيات في تلك المنطقة.

أهمية البحث وأهدافه:

يهدف البحث إلى تحديد تركيز نزر ثلاث عناصر معدنية ثقيلة (Cd, Pb, Hg) في الرسوبيات البحرية الشاطئية لتسعة مواقع منتقاة انتقاءً شاقولياً أمام مصب النهر الكبير الجنوبي خلال الفترة الزمنية الممتدة من 5/7/2004 ولغاية 29/6/2005 باستخدام مطيافية الامتصاص الذري وفق تقانة التذرية الكهروحرارية (ETA-AAS) وتقانة البخار البارد للزئبق (Hg-cold vapor) من أجل معرفة مصدر هذه الملوثات في البيئة البحرية، حيث أشارت بعض الدراسات إلى ظهور ثلوث واضح بعنصر الرصاص في البيئة البحرية من خلال بعض المؤشرات الهامة (رسوبيات-أحياء) ولوحظ ارتفاع تراكيزه ضمن الرسوبيات والأحياء البحرية للعديد من الشواطئ، ناتجة عن مساهمة الكثير من الأنشطة البشرية المختلفة ومياه الأنهار، التي تحتوي على مخلفات مياه الصرف الصحي والتفريغات الصناعية المتعددة.

طرائق البحث ومواده:

1- مناطق الاعتيان :

حددت تسعة مواقع للدراسة شملت (مصب النهر (موقع واحد)، مقابل المصب (أربعة مواقع)، يمين المصب (موقعين)، يسار المصب (موقعين)) وفق الإحداثيات الموضحة في الجدول (1) والشكل (1) وذلك على النحو الآتي:

أ- موقع واحد من مصب النهر (L/S₁).

ب- أربعة مواقع لمصب النهر (L/S₂، L/S₃، L/S₄ ، L/S₅) على امتداد 2، 500m، 1km، 300m داخل البحر على التوالي).

ج- موقعان على يسار المصب من الجانب اللبناني (L/S₆، L/S₇) على بعد 1 km و 2 km من الشاطئ).

د- موقعان على يمين المصب من الجانب السوري (L/S₈، L/S₉) على بعد 1 km و 2 km من الشاطئ).

الجدول (1): إحداثيات المواقع التسعة المنتقاة للدراسة على مصب النهر الكبير الجنوبي

المواقع	الإحداثيات		العمق (m)	البعد عن الشاطئ (m)	ملاحظات
	خط العرض	خط الطول			
L/S ₁	E035° 58.633`	N34° 38.049`	3	-50	Inside river
L/S ₂	E035° 58.301`	N34° 37.942`	4	300	Facing river mouth
L/S ₃	E035° 58.061`	N34° 37.887`	10	500	Facing river mouth
L/S ₄	E035° 57.762`	N34° 37.912`	13.5	1000	Facing river mouth

L/S ₅	E035° 57.134`	N34° 37.858`	13	2000	Facing river mouth
L/S ₆	E035° 57.931`	N34° 37.525`	14.5	2000	South of river(Leb. Sector)
L/S ₇	E035° 58.353`	N34° 37.508`	7	1000	South of river(Leb. Sector)
L/S ₈	E035° 58.072`	N34° 38.311`	6.5	1000	North of river(Syrian Sector)
L/S ₉	E035° 58.705`	N34° 38.385`	12	2000	North of river(Syrian Sector)

تمّ القيام بأربع جولات اعتيان في 5/7/2004 و 3/12/2004 (صيف وخريف 2004)، و 14/3/2005 و 29/6/2005 (شتاء وربيع 2005)، وبفاصل زمني مدته ثلاثة أشهر، جمعت خلالها عينات رسوبية بحرية من المناطق المدروسة بغية تحديد نزر العناصر المعدنية الثقيلة في العينات الرسوبية. جرى الاعتيان من المواقع قليلة العمق باستخدام أنبوب خاص من البولي فينيل كلوريد (P.V.C) ، حيث تمّ غرز الأنبوب غرزاً شاقولياً حتى عمق 20 cm ، وأخذت الطبقة السطحية من محتوى الأنبوب حتى العمق 5 cm ، أما العينات من المواقع العميقة فجمعت بوساطة حاضن (كراب) Van veen grab، وضعت العينات بعد ذلك في أكياس مصنعة من مادة البولي ايثيلين (Poly Ethylene PE) وحفظت في صندوق مبرد بالتلج . نقلت بعد ذلك إلى المخبر وحفظت في الجمادة عند الدرجة 20 °C - لوقت الاستخلاص والتحليل.



الشكل (1) : مخطط المواقع المنتقاة على مصب نهر الكبير الجنوبي

2- تحضير العينات والتحليل:

هضمت العينات الرسوبية (Dry-Digestion Method) وفقاً للطريقة المتبعة في مخابر الوكالة الدولية للطاقة الذرية IAEA International atomic Energy Agency [13-14]، وذلك بوضع العينات ضمن عبوات نظيفة من التفلون، ثم أضيف إليها الماء الملكي وحمض الفلور، وتركت بعد ذلك لمدة ساعة على الأقل في درجة حرارة الغرفة، أغلقت بإحكام وتوضع لمدة ساعتين ونصف في حمام مائي. أخذت في الوقت نفسه أنابيب بولي بروبيلين سعة 50ml ووضعت فيها 2.7g من حمض البور و 20ml ماء ثنائي التقطير. بردت عبوات التفلون، ونقلت محتوياتها إلى أنابيب البولي بروبيلين، ثم شطفت مرات عدة بماء ثنائي التقطير، واضيفت نواتج الغسالة إلى أنابيب البولي بروبيلين. مددت بعد ذلك بماء ثنائي التقطير حتى إشارة التدرج، أما بالنسبة لتحديد الزئبق فلقد استخدم حمض آزوت خاص لتحديد الزئبق عند تهضيم العينة وتركت العبوات لمدة ساعة عند درجة حرارة المختبر. بعد ذلك أغلقت بإحكام ووضعت في حمام مائي عند الدرجة 90°C لمدة ثلاث ساعات، ثم نقلت لتبرد تحت ساحة غازات. أخذت في الوقت نفسه أنابيب بولي بروبيلين سعة 50ml، وضغ فيها 1ml من $K_2Cr_2O_7$ (10% W:V) و 20ml ماء ثنائي التقطير. بردت عبوات التفلون، ونقلت محتوياتها إلى أنابيب البولي بروبيلين، ثم شطفت مرات عدة بماء ثنائي التقطير، وأضيف في كل مرة نواتج الغسالة إلى أنابيب البولي بروبيلين. بعد ذلك مددت بماء ثنائي التقطير حتى إشارة التدرج.

تم تحديد العناصر المعدنية الثقيلة المدروسة الأثر باستخدام جهاز امتصاص ذري ماركة UNICAM موديل 969Z، واستخدمت تقانة التذرية الكهروحرارية (ETA-AAS) لفرن غرافيت موديل UNICAM-GF 90 Plus Furnace لتحديد عنصرى (Cd, Pb) الأثر مما استدعى دراسة المنحنيات الحرارية بغية تحديد درجتي حرارة الترميد والتذير المثلئ قبل إجراء التحليل وذلك من خلال رسم المنحني البياني الممثل لتغيرات الامتصاصية كتابع لدرجة حرارة الترميد أو التذير، $A = f(T_{ashing})$ أو $A = f(A_{tomization})$. ويوضح الجدول (2) الشروط الحرارية المستخدمة لتحديد نزر عنصرى (Cd, Pb) ويبين الجدول (3) الشروط التقنية المستخدمة لتحديد نزر عنصر (Hg) في العينات الرسوبية المدروسة، والذي جرى قياسه باستخدام جهاز البخار البارد للزئبق موديل UNICAM-Vapor System VP 90 باستخدام ملغمة ذهب نوع UNICAM-Gold Amalgamation-Hg 90.

الجدول (2): الشروط الحرارية المثلئ المستخدمة لتحديد نزر العناصر المدروسة بتقانة التذرية الكهروحرارية (ETA-AAS)

element	wavelength (nm)	Heating mode	temperature (°C)	Hold (sec.)	Ramp (°C/sec.)	Gas type	Gas flow (l/min)
Cd	228.8	التجفيف	90	5.0	5	آرغون	0.2
			110	20.0	5	آرغون	0.2
		الترميد	400	30.0	100	آرغون	0.2
		التذير	1400	3.0	0	آرغون	Gas stop
		التنظيف	2300	3.0	0	آرغون	0.2
Pb	283.3	التجفيف	90	5.0	5	آرغون	0.2

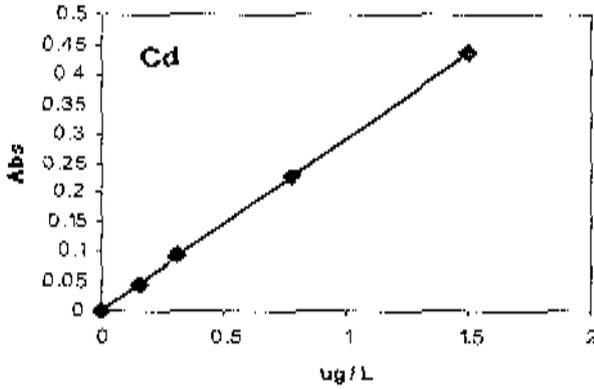
		110	20.0	5	أرغون	0.2
	الترميد	500	30.0	100	أرغون	0.2
	التذير	2000	3.0	0	أرغون	Gas stop
	التنظيف	2600	3.0	0	أرغون	0.2

الجدول (3): الشروط الآلية المستخدمة لتحديد نزع عنصر الزئبق بتقانة البخار البارد/ بدون لهب (ملغمة-Au).

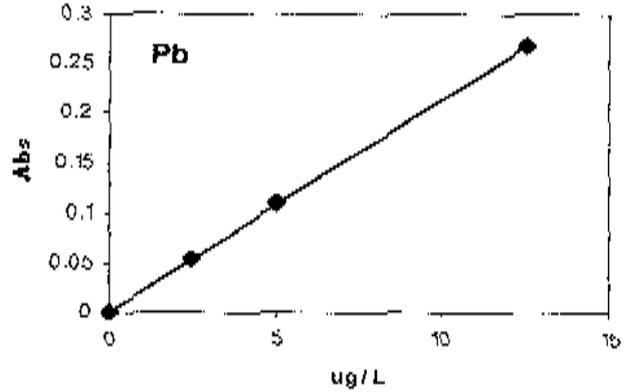
element	Wavelength (nm)	Gas type	System mode
Hg	253.7	أرغون	تقانة البخار البارد / بدون لهب ملغمة - Au

توضح الأشكال (2, 3, 4) المنحنيات العيارية المستخدمة لتحديد نزر تركيز العناصر (Pb, Cd, Hg) في

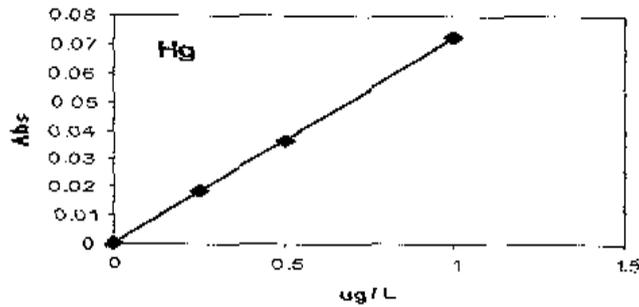
العينات الرسوبية.



الشكل (3): المنحني العياري لتحديد نزر تركيز عنصر الكاديوم في العينات الرسوبية المدروسة



الشكل (2): المنحني العياري لتحديد نزر تركيز عنصر الرصاص في العينات الرسوبية المدروسة



الشكل (4): المنحني العياري لتحديد نزر تركيز عنصر الزئبق في العينات الرسوبية المدروسة

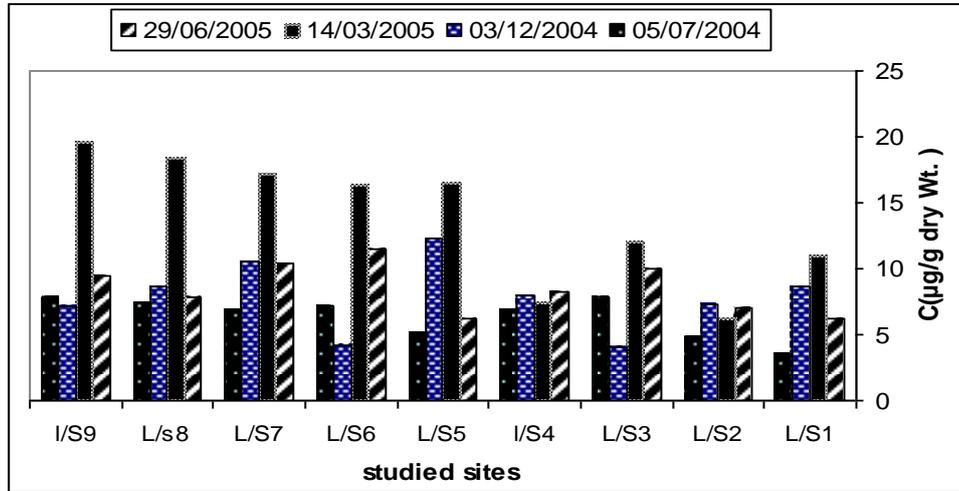
النتائج والمناقشة:

1- عنصر الرصاص Pb:

يوضح الجدول (4) والشكل (5) تراكيز نزر الرصاص في الرسوبيات البحرية للمواقع المدروسة على مصب نهر الكبير الجنوبي.

الجدول (4): تراكيز نزر عنصر Pb ($\mu\text{g/g dry wt.}$) في الرسوبيات البحرية للمواقع المدروسة على مصب نهر الكبير الجنوبي.

5/7/2004	3/12/2004	14/3/2005	29/6/2005	تاريخ الاعتيان المواقع المدروسة
Pb				
3.46	8.70	11.00	6.26	L/S1
4.84	7.28	6.17	7.03	L/S2
7.81	4.03	12.00	10.00	L/S3
6.95	8.02	7.50	8.27	L/S4
5.14	12.24	16.50	6.23	L/S5
7.20	4.22	16.30	11.42	L/S6
6.89	10.58	17.10	10.43	L/S7
7.48	8.70	18.40	7.90	L/S8
7.88	7.18	19.60	9.43	L/S9



الشكل (5): تغيرات تراكيز نزر عنصر الرصاص Pb ($\mu\text{g/g dry wt.}$) في الرسوبيات البحرية للمواقع المدروسة على مصب نهر الكبير الجنوبي.

أظهرت النتائج تواجد عنصر الرصاص بتراكيز مرتفعة في عينات الرسوبيات البحرية في جميع المواقع المدروسة، بالمقارنة مع تراكيز عنصرَي (Cd, Hg) الجدول (4) والشكل (5)، وتراوح تراكيزهما بين $6.23-11.42 \mu\text{g/g}$ في (بداية تموز) نهاية ربيع وبداية صيف 2004 وبمتوسط قدره $8.55 \mu\text{g/g}$ ، و $6.17-19.60 \mu\text{g/g}$ في (منتصف كانون أول) نهاية خريف وبداية شتاء 2004 وبمتوسط قدره $13.84 \mu\text{g/g}$ ، و

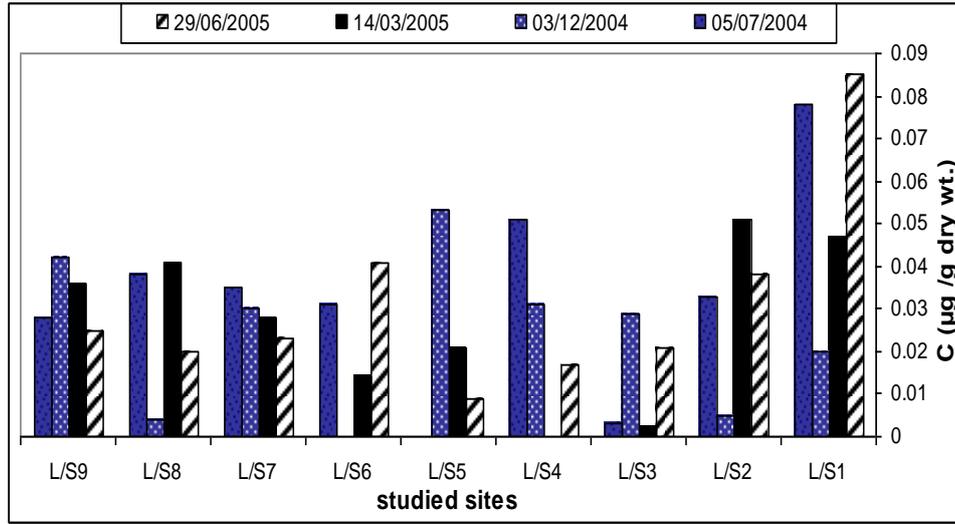
و (4.03-12.24 $\mu\text{g/g}$) في (منتصف آذار) نهاية شتاء وبداية ربيع 2005 وبمتوسط قدره 7.88 $\mu\text{g/g}$ ، و (3.46-7.88 $\mu\text{g/g}$) في (أواخر حزيران) نهاية ربيع وبداية صيف 2005 وبمتوسط قدره 6.41 $\mu\text{g/g}$. يشير الجدول (4) والشكل (5) إلى وجود ارتفاع ملحوظ في متوسط تراكيز نزر عنصر الرصاص في شتاء 2004 بالمقارنة مع الفصول الأخرى، التي بدت متوسطات تراكيز نزر عنصر الرصاص فيها متقاربة. وتجدر الإشارة إلى أن ارتفاع تراكيز نزر هذا العنصر في فصل الشتاء تعود بالدرجة الأولى إلى عمليات احتراق الوقود الناجمة عن عمليات النقل الكثيفة، حيث يجري تساقطه في بادئ الأمر مع مياه الأمطار على اليابسة ليتم نقله فيما بعد مع مياه السيول إلى النهر ومنه إلى مياه البحر.

2- عنصر الكاديوم Cd :

تميز عنصر الكاديوم بالتقارب الواضح في تراكيزه في العينات الرسوبية المدروسة ضمن المواقع كافة خلال مُجمل فترة الدراسة انظر الجدول (5) والشكل (6)، فلقد تراوحت تراكيزه ما بين (0.009-0.085 $\mu\text{g/g}$) في (بداية تموز) نهاية ربيع وبداية صيف 2004 وبمتوسط قدره 0.031 $\mu\text{g/g}$ ، و (nd-0.051 $\mu\text{g/g}$) في (منتصف كانون أول) نهاية خريف وبداية شتاء 2004 وبمتوسط قدره 0.027 $\mu\text{g/g}$ ، و (nd-0.053 $\mu\text{g/g}$) في (منتصف آذار) نهاية شتاء وبداية ربيع 2005 وبمتوسط قدره 0.024 $\mu\text{g/g}$ ، و (nd-0.078 $\mu\text{g/g}$) في (أواخر حزيران) نهاية ربيع وبداية صيف 2005 وبمتوسط قدره 0.033 $\mu\text{g/g}$.

الجدول (5): تراكيز نزر عنصر Cd ($\mu\text{g/g dry wt.}$) في الرسوبيات البحرية للمواقع المدروسة على مصب نهر الكبير الجنوبي.

5/7/2004	3/12/2004	14/3/2005	29/6/2005	تاريخ الاعتيان المواقع المدروسة
Cd				
0.078	0.020	0.047	0.085	L/S1
0.033	0.005	0.051	0.038	L/S2
0.003	0.029	0.002	0.021	L/S3
0.051	0.031	nd	0.017	L/S4
nd	0.053	0.021	0.009	L/S5
0.031	nd	0.014	0.041	L/S6
0.035	0.030	0.028	0.023	L/S7
0.038	0.004	0.041	0.020	L/S8
0.028	0.042	0.036	0.025	L/S9



الشكل (6): تغيرات تركيز نزر عنصر الكاديوم (Cd) في الرسوبيات البحرية للمواقع المدروسة على مصب نهر الكبير الجنوبي.

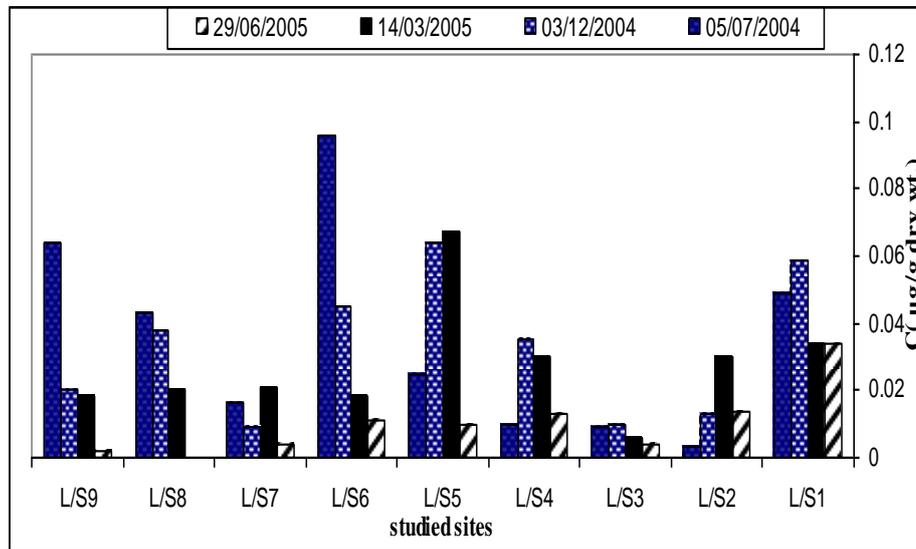
تُشير النتائج التي تم الحصول عليها إلى وجود تقارب في متوسطات تراكيز نزر هذا العنصر خلال مراحل الدراسة، كما لوحظ ظهور أعلى التراكيز في المواقع L/S₁ (0.085 µg/g), L/S₂ (0.051 µg/g) في صيف وشتاء 2004 و L/S₃ (0.053 µg/g), L/S₄ (0.051 µg/g) في ربيع وصيف 2005 على التوالي. يعود سبب انتقال نزر هذا العنصر إلى مياه البحر في المواقع المدروسة كما هو متوقع إلى مختلف الأنشطة البشرية، سواء ما يُقل منها بواسطة الهواء الجوي، أو عبر المُسطحات المائية (مياه الأنهار والسيول)، ومياه الصرف الصحي، نتيجة الأنشطة البشرية المختلفة (عمليات حرق النفايات، والإطارات، وحمأة الصرف الصحي، والأخشاب المطلية بطلاء يحتوي على الكاديوم، والغابات بسبب تواجد نزر هذا العنصر بمقادير ضئيلة في لحاء الأشجار)، ومخلفات التعدين والاستخلاص ومعالجة المعادن مثل Cu, Zn, Pb، وأعمال صيانة قوارب الصيد، والتي تشمل مواد الدهان بصورة خاصة. وتجدر الإشارة إلى أن الكاديوم يتحرر مع الغازات المُحتركة من عوادم السيارات ومع غبار ودخان المصانع على شكل ذريرات دقيقة جداً، يمكن لها أن تنتشر على مساحات واسعة نظراً لخاصة التطاير السريع التي يتمتع بها. إلى جانب ذلك ونظراً لتواجد الكاديوم في السماد الفوسفاتي المُستخدم، لذلك فإن التصريف الانسيابي السطحي للمياه في الأراضي الزراعية المحيطة بالنهر سوف تؤدي إلى نقل نزر هذا العنصر إلى مياه النهر ومن ثم إلى مياه البحر.

3- عنصر الزئبق Hg:

يوضح الجدول (6) والشكل (7) تراكيز نزر عنصر الزئبق في الرسوبيات البحرية للمواقع المدروسة على مصب نهر الكبير الجنوبي.

الجدول (6): تراكيز نزر عنصر Hg ($\mu\text{g/g dry wt.}$) في الرسوبيات البحرية للمواقع المدروسة على مصب نهر الكبير الجنوبي.

5/7/2004	3/12/2004	14/3/2005	29/6/2005	تاريخ الاعتيان المواقع المدروسة
Hg				
0.049	0.059	0.034	0.034	L/S1
0.003	0.013	0.030	0.014	L/S2
0.009	0.010	0.006	0.004	L/S3
0.010	0.035	0.030	0.013	L/S4
0.025	0.064	0.067	0.010	L/S5
0.096	0.045	0.018	0.011	L/S6
0.016	0.009	0.021	0.004	L/S7
0.043	0.038	0.020	nd	L/S8
0.064	0.020	0.018	0.002	L/S9



الشكل (7): تحديد تراكيز نزر عنصر الزئبق Hg ($\mu\text{g/g dry wt.}$) في الرسوبيات البحرية للمواقع المدروسة على مصب نهر الكبير الجنوبي.

تراوحت تراكيز نزر عنصر الزئبق ما بين ($0.034 - \text{nd}$ $\mu\text{g/g}$) في (بداية تموز) نهاية ربيع وبداية صيف 2004 وبمتوسط قدره $0.0102 \mu\text{g/g}$ ، و ($0.006 - 0.067 \mu\text{g/g}$) في (منتصف كانون أول) نهاية خريف وبداية شتاء 2004 وبمتوسط قدره $0.027 \mu\text{g/g}$ ، و ($0.009 - 0.064 \mu\text{g/g}$) في (منتصف آذار) نهاية شتاء وبداية ربيع 2005 وبمتوسط قدره $0.034 \mu\text{g/g}$ ، و ($0.003 - 0.096 \mu\text{g/g}$) في (أواخر حزيران) نهاية ربيع وبداية صيف 2005 وبمتوسط قدره $0.035 \mu\text{g/g}$. ولوحظ انخفاض تراكيزه عموماً انخفاضاً مشابهاً، لانخفاض الحاصل في تراكيز عنصر الكاديوم مع تباين في تراكيز هذا العنصر من فصل لآخر، وتراوحت تراكيزه ما بين nd في الموقع L/S8 (شمال المصب من الجهة السورية) في صيف 2004 و $0.096 \mu\text{g/g}$ في الموقع L/S6 (جنوب المصب من الجهة اللبنانية) في صيف 2005.

لُوحظ انخفاض في تراكيز نزر عنصر الزئبق في صيف 2004 ما بين المواقع المدروسة، وارتفاع إلى تقارب في بقية الفصول، وسجلت أعلى القيم بشكل عام داخل مياه النهر باستثناء ثلاث قيم فقط موزعة على ثلاثة مواقع وعلى ثلاثة فصول مختلفة (شتاء 2004 وربيع وصيف 2005).

الجدول(7): مُعاملات الارتباط (معاملات ارتباط بيرسون) لتراكيز نزر عنصر الرصاص (Pb(µg/g dry wt.))

بين المواقع في الرسوبيات البحرية للمواقع المدروسة.

	L/S ₁	L/S ₂	L/S ₃	L/S ₄	L/S ₅	L/S ₆	L/S ₇	L/S ₈
L/S ₂	0.536							
L/S ₃	0.235	-0.242						
L/S ₄	0.351	0.957	-0.127					
L/S ₅	0.962	0.323	0.191	0.098				
L/S ₆	0.481	-0.077	0.965	-0.023	0.432			
L/S ₇	0.926	0.309	0.579	0.190	0.894	0.772		
L/S ₈	0.809	-0.017	0.635	-0.149	0.862	0.792	0.943	
L/S ₉	0.712	-0.076	0.792	-0.147	0.739	0.907	0.916	0.975

■ معادلة الارتباط لتراكيز نزر الرصاص الأثر (Pb(µg/g dry wt.)) في الرسوبيات البحرية للمواقع

المدروسة بين الموقع L/S₁ وبقيّة المواقع وبمعامل ارتباط =1.

$$L/S_1 = 1.59 L/S_2 + 0.62 L/S_3 - 1.18 L/S_4 + 0.82 L/S_5 - 0.16 L/S_6 - 0.41 L/S_7 - 0.25 L/S_8 + 0.17 L/S_9$$

وجدنا من الحسابات أن القيم في المواقع L/S₄, L/S₅, L/S₆, L/S₇, L/S₈, L/S₉ لها ارتباط قوي مع بقيّة

المواقع لذا من المناسب كتابة معادلة الارتباط بالشكل: $L/S_1 = 63.7 - 7.16 L/S_2 - 0.709 L/S_3$

والمعامل ارتباط يساوي الواحد حيث تم استبعاد المواقع L/S₄, L/S₅, L/S₆, L/S₇, L/S₈, L/S₉.

الجدول(8): مُعاملات الارتباط (معاملات ارتباط بيرسون) لتراكيز نزر عنصر الكاديوم (Cd(µg/g dry wt.))

بين المواقع في الرسوبيات البحرية للمواقع المدروسة.

	L/S ₁	L/S ₂	L/S ₃	L/S ₄	L/S ₅	L/S ₆	L/S ₇	L/S ₈
L/S ₂	0.573							
L/S ₃	-0.390	-0.773						
L/S ₄	0.180	-0.525	0.055					
L/S ₅	-0.942	-0.711	0.673	-0.172				
L/S ₆	0.990	0.535	-0.275	0.127	-0.889			
L/S ₇	-0.155	-0.263	-0.406	0.730	-0.064	-0.274		
L/S ₈	0.484	0.854	-0.989	-0.132	-0.740	0.381	0.277	
L/S ₉	-0.997	-0.533	0.315	-0.174	0.911	-0.998	0.209	-0.415

■ معادلة الارتباط لتراكيز نزر عنصر الكاديوم (Cd (µg/g dry wt.)) في الرسوبيات البحرية للمواقع المدروسة بين

الموقع L/S₁ وبقيّة المواقع وبمعامل ارتباط =1.

$$L/S_1 = 0.56 L/S_2 - 3.03 L/S_3 - 0.72 L/S_4 - 0.61 L/S_5 + 2.34 L/S_6 + 3.93 L/S_7 - 3.76 L/S_8 + 1.35 L/S_9$$

وجدنا من الحسابات أن القيم في المواقع L/S₅, L/S₆, L/S₇, L/S₈, L/S₉ لها ارتباط قوي مع بقيّة المواقع لذا

من المناسب كتابة معادلة الارتباط بالشكل:

$$L/S_1 = -0.131 + 3.38 L/S_2 + 2.75 L/S_3 + 1.75 L/S_4$$

والمعامل ارتباط يساوي الواحد حيث تم استبعاد المواقع L/S₅, L/S₆, L/S₇, L/S₈, L/S₉.

الجدول(9): مُعاملات الارتباط (معاملات ارتباط بيرسون) لتراكيز نزر عنصر الزئبق ($\mu\text{g/g dry wt.}$) بين المواقع في الرسوبيات البحرية للمواقع المدروسة.

	L/S ₁	L/S ₂	L/S ₃	L/S ₄	L/S ₅	L/S ₆	L/S ₇	L/S ₈
L/S ₂	-0.561							
L/S ₃	0.939	-0.455						
L/S ₄	0.319	0.597	0.333					
L/S ₅	0.302	0.596	0.441	0.929				
L/S ₆	0.611	-0.761	0.733	-0.365	-0.140			
L/S ₇	-0.127	0.402	0.218	0.205	0.544	0.274		
L/S ₈	0.816	-0.447	0.960	0.191	0.394	0.844	0.427	
L/S ₉	0.559	-0.632	0.737	-0.285	-0.013	0.983	0.443	0.876

▪ معادلة الارتباط لتراكيز نزر عنصر الزئبق ($\mu\text{g/g dry wt.}$) في الرسوبيات البحرية للمواقع المدروسة بين الموقع L/S₁ وبقية المواقع ومُعامل ارتباط = 1.

$$L/S_1 = 4.25L/S_2 + 0.92L/S_3 + 7.29L/S_4 - 1.75L/S_5 - 0.69L/S_6 + 3.88L/S_7 - 2.83L/S_8 + 2.35L/S_9$$

وجدنا من الحسابات أن القيم في المواقع L/S₅, L/S₆, L/S₇, L/S₈, L/S₉ لها ارتباط قوي مع بقية المواقع لذا من المناسب كتابة معادلة الارتباط بالشكل:

$$L/S_1 = 0.0323 - 0.936 L/S_2 + 1.37 L/S_3 + 0.72L/S_4$$

وبمعامل ارتباط يساوي الواحد حيث تم \square استبعاد المواقع L/S₅, L/S₆, L/S₇, L/S₈, L/S₉.

▪ أظهر التحليل للمواقع L/S₁, L/S₂, L/S₃, L/S₄, L/S₅, L/S₆, L/S₇, L/S₈, L/S₉ أنه لا توجد فروق معنوية بين متوسطات قيم الرصاص Pb بين المواقع المدروسة.

<i>F crit</i>		<i>F</i>	<i>Pb</i>
2.305313	>	0.7110971	

▪ أظهر التحليل للمواقع L/S₁, L/S₂, L/S₃, L/S₄, L/S₅, L/S₆, L/S₇, L/S₈, L/S₉ أنه لا توجد فروق معنوية بين متوسطات قيم الكاديوم Cd بين المواقع المدروسة.

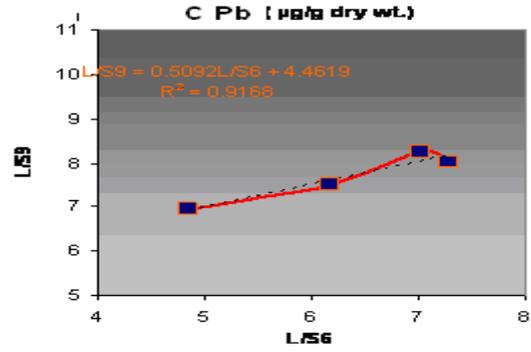
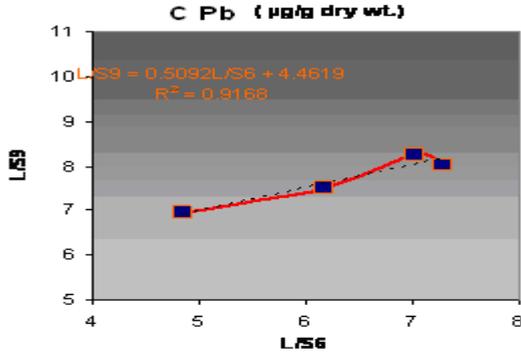
<i>F crit</i>		<i>F</i>	<i>Cd</i>
2.305313	>	1.731135	

▪ أظهر التحليل للمواقع L/S₁, L/S₂, L/S₃, L/S₄, L/S₅, L/S₆, L/S₇, L/S₈, L/S₉ أنه لا توجد فروق معنوية بين متوسطات قيم الزئبق Hg بين المواقع المدروسة.

<i>F crit</i>		<i>F</i>	<i>Hg</i>
2.305313	>	1.761921	

▪ نحصل على المعادلات الآتية من أجل تراكيز نزر عنصر الرصاص ($\mu\text{g/g dry wt.}$) Pb حيث R هو مُعامل الارتباط.

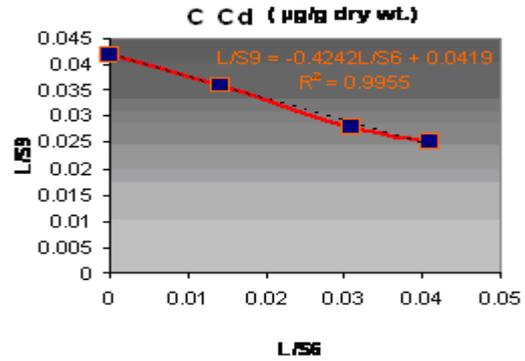
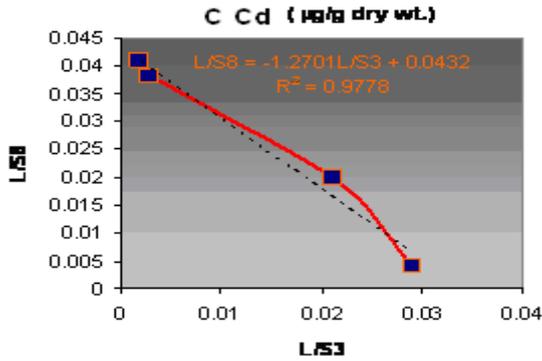
$$\begin{aligned} L/S_4 &= 0.5092 L/S_2 + 4.461 & R &= 0.957 \\ L/S_6 &= -2.78 + 1.49 L/S_3 & R &= 0.965 \\ L/S_7 &= 1.97 + 0.551 L/S_5 + 0.384 L/S_6 & R &= 0.99 \\ L/S_8 &= 1.17 L/S_5 + 0.867 L/S_6 - 0.818 L/S_7 & R &= 0.99 \\ L/S_9 &= -0.557 + 0.407 L/S_6 - 0.151 L/S_7 + 0.875 L/S_8 & R &= 0.99 \end{aligned}$$



■ نحصل على المعادلات الآتية من أجل تراكيز نزر عنصر الكاديوم Cd(µg/g dry wt.) حيث R هو

مُعامل الارتباط.

$$\begin{aligned} L/S_2 &= 0.0471 - 1.12 L/S_3 & R &= -0.77 \\ L/S_5 &= 0.0314 - 0.57 L/S_2 + 0.53 L/S_3 & R &= 0.737 \\ L/S_6 &= 0.0360 - 0.697 L/S_5 & R &= -0.89 \\ L/S_7 &= 0.0248 + 0.168 L/S_4 & R &= 0.73 \\ L/S_8 &= 0.0432 - 1.27 L/S_3 & R &= -0.989 \\ L/S_9 &= 0.0264 + 0.304 L/S_5 & R &= 0.91 \\ L/S_9 &= 0.0419 - 0.424 L/S_6 & R &= -0.99 \\ L/S_9 &= 0.0401 + 0.0387 L/S_5 - 0.380 L/S_6 & R &= 0.99 \end{aligned}$$

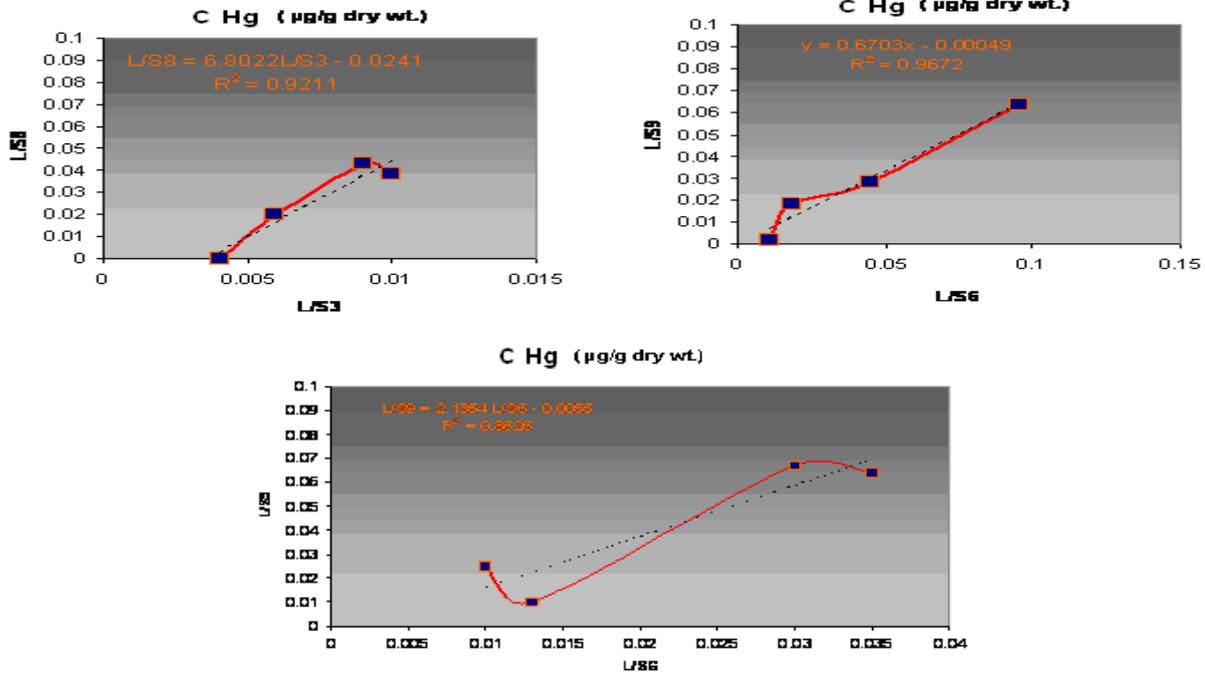


■ نحصل على المعادلات الآتية من أجل تراكيز نزر عنصر الزئبق Hg(µg/g dry wt.) حيث R هو مُعامل

الارتباط.

$$\begin{aligned} L/S_5 &= -0.0055 + 2.14 L/S_4 & R &= 0.929 \\ L/S_6 &= 0.0819 - 2.63 L/S_2 & R &= -0.761 \\ L/S_6 &= -0.0319 + 10.3 L/S_3 & R &= 0.733 \\ L/S_6 &= 0.0209 - 1.86 L/S_2 + 6.83 L/S_3 & R &= 0.88 \\ L/S_8 &= -0.0241 + 6.80 L/S_3 & R &= 0.96 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} L/S_8 &= 0.0071 + 0.427 L/S_6 & R &= 0.844 \\ L/S_8 &= -0.0192 + 0.154 L/S_6 + 5.23 L/S_3 & R &= 0.98 \\ L/S_9 &= -0.0230 + 7.03 L/S_3 & R &= 0.737 \\ L/S_9 &= -0.00049 + 0.670 L/S_6 & R &= 0.98 \\ L/S_9 &= -0.0018 + 1.18 L/S_8 & R &= 0.88 \\ L/S_9 &= 0.0222 + 1.27 L/S_8 + 0.458 L/S_6 - 6.31 L/S_3 & R &= 0.99 \end{aligned}$$



الاستنتاجات والتوصيات:

- 1- أظهرت النتائج وجود تراكم لنزر العناصر المعدنية الثقيلة في الرسوبيات الشاطئية البحرية في كافة المواقع المدروسة، وتراوحت معدلاتها الوسطية ما بين (3.46-16.60 µg/g dry wt.) و (nd-0.085 µg/g dry wt.) و (nd-0.096 µg/g dry wt.) لكل من العناصر Pb و Cd و Hg على الترتيب.
- 2- أظهرت النتائج تواجد عنصر الرصاص بتراكيز مرتفعة في عينات الرسوبيات البحرية في جميع المواقع المدروسة، بالمقارنة مع تراكيز عنصر (Cd, Hg).
- 3- أظهرت النتائج تقارب تراكيز عنصر الكاديوم في العينات الرسوبية المدروسة في كافة المواقع خلال مُجمل فترة الدراسة.
- 4- لوحظ انخفاض في تراكيز نزر عنصر الزئبق في جميع المواقع المدروسة في صيف 2005، وارتفاع في تراكيزه في شتاء 2004 وربيع 2005 في المواقع L/S₁, L/S₂, L/S₃, L/S₄, L/S₅، وانخفاض في تراكيزه في المواقع L/S₆, L/S₇, L/S₈, L/S₉، وسجلت أعلى القيم عموماً داخل مياه النهر باستثناء ثلاث قيم فقط موزعة على ثلاثة مواقع وعلى ثلاثة فصول مختلفة (شتاء 2004 وربيع وصيف 2005).

5- أشارت دراسة علاقات الارتباط ما بين نزر العناصر المعدنية الثقيلة المدروسة إلى وجود علاقة ارتباط ايجابية ما بين هذه العناصر في رسوبيات الموقع L/S1 وبقية المواقع، مما يدل على أنها ناجمة عن مصادر التلوث ذاتها.

6- أظهرت مقارنة النتائج التي حصلنا عليها مع نتائج بعض الدراسات التي أجريت على حوض المتوسط المبينة في الجدول (10) بأن تراكيز العناصر المدروسة في رسوبيات مصب نهر الكبير الجنوبي أخفض من التراكيز الملاحظة على شاطئ اسبانيا ومتقاربة مع التراكيز الملاحظة على شاطئ بانياس في سورية.

الجدول (10) تراكيز نزر العناصر المدروسة في رسوبيات بعض المناطق على شواطئ المتوسط

العنصر	Pb	Cd	Hg	reference
المنطقة				
Syria, coast of Banias	1.9-10.1	0.04-0.05	-	[15]
Espain- شاطئ غاليسييه	9.8-28.6	0.013-0.48		[16]

المراجع:

- 1- EVANS, W. D.; DODOO, K. D.; HANSONN, J. P. *Trace element concentrations in fish livers: Implications of variations with fish size in pollution monitoring*. Marine Pollution Bulletin, 26,6, 1993, 329-334.
- 2-BAKER, J. E.; POSTERR, D. L.; CLARK, C. A.; CHURCH, T. M.; SCUDLARKK, J. R.; ONDOV, J. M.; DICKHUT, R. M.; CUTTERR, G. *Loading of atmospheric trace elements and organic contaminations to the Chesapeake Bay. In atmospheric deposition of contaminants to the Great Lakes and coastal water*. ed. J. E. Baker, SETAC Press, Pensacola, 1997,171-194.
- 3- Environmental Protection Agency. *Maximum contaminant level goals and national primary drinking water regulation for lead and copper*. Final Rule. Federal Register, 56, 110, 1991, 26460-26564.
- 4- BALKIS, N. ; TOPCUOĞLU, S.; GÜVEN, K. C. ; ÖZTÜRK, B.; TOPALOĞLU, B.; KIRBASOĞLU, Ç. ; AKSU, A. *Heavy metals in shallow sediment from the Black Sea, Marmara Sea and Aegean Sea regions of Turkey Karadeniz, Marmara Denizi ve Ege Denizi siğ sedimentlerinde ağır metallar*, J. Black Sea/Mediterranean Environment,13,147, 153, 2007,147-15.
- 5- BEIRAS, R.; FERNANDEZ, N.; GONZALEZ, J. J.; BESADA, V.; SCHULTZE, F. *Mercury concentration in sea water, sediments, and wild mussels from the coast of Galicia (NW Spain)*". Marine Pollution Bulletin 44, 2002, 340-349.
- 6- VEECK, L. ; SILVA-FILHO, E. V. ; WASSERMAN, J.C. ; SELLA, S. M. ; SANTOS, I.R. ; LACERDA, L.D. *Mercury distribution in sediments of a sub-tropical coastal Lagoon, sepetiba bay, se Brazil*. / Geochimica Brasiliensis, 21,1, 2007,050 – 057.
- 7- O'CONNOR, T. P. *Mussle watch results from 1986 to 1996*". Marine Pollution Bulletin, 37, 1-2, 1998,14-19.

- 8- KOT,S.F.; GREEN-RUIZ,C.; PAEZ-OSUNA,F.; SHUMILIN,N.E.; RODRIGUES-MEZA,D. *Distribution of mercury in sediments from La Paz Lagoon, peninsula of Baja California, Mexico*. Bull. Environ. Contam. Toxicol., 63, 1999,45-51.
- 9- KNAUER,G.A.; MARTINE,H.J. *Mercury in a marine Pelagic food chain*. Limnol. Oceanogr., 17, 1972, 327.
- 10- NRIAGU,J.O. *Production, uses and properties of cadmium*. In J.O. Nriagu(Ed.), *Cadmium in the Environment*, Vol.1, Wiley-Inter-Science, NY., 1980, 35-70.
- 11- ANNIBALDI, A. ; TRUZZI, C. ; IIIUMINATI, S. ; SCARPONI, G. *Recent sudden decrease of lead in Adriatic coastal seawater during the years 2000-2004 in parallel with the phasing out of leaded gasoline in Italy*. MarineChemistry, Vol.113, issues 3-4,2009, 238-249.
- 12- FANT,L.M.; NYMAN,M.; HELLE,E.; RUDBÄCK,E. *Mercury, Cadmium, Lead and Selenium in ringed seals from the Baltic Sea and from Svalbard*. Environ. Poll., 111, 2001,493-501.
- 13-AZEMARD, S.; COGUERY, M. *Standard operating procedures for trace metals determination*. Training course on the analysis of trace metals in biological and sediment samples for MED-POL., IAEA-MESL, 1997, 52.
- 14-DE MORA, S. J.; WYSE, E. J.; CASSI, R.; AZEMARD, S. *Training work shop on the analysis of trace metals in biological and sediment samples for MED-POL laboratory workbook*. IAEA-MESL, 2002, 32.
- 15- MOHAMMAD, I.; ALAEDIN, F.; MAHFOUD, H. *A Contribution to the determination of some heavy metallic elements (Cd, Pb,Zn,Cu,Cr) in tidal sediments of Baniyas City using atomic absorbtion spectrometry (ASS)*.Tishreen University journal for studies and scientific research,Basic Science Series,Vol. 25, № 14, 2003,139-164.
- 16- BERMEJO, B. P.; BARCIELA, A. M. C. ; MOREDA, P. J. ; GONZÁLES, S. C. ; BERMEJO, B. A. *Determination of trace metals As,Cd, Hg, Pb, and Sn) in marine sediment slurry sample by electrothermal atomic absorbtion spectrometry using palladium as ashemical modifier*. Spectrochimica Acta B 51, 1996,1235-1244.