Studying the Effect of some Biotic and Abiotic factors on organic and Inorganic Mercury Concentrations in the new Coastal Sediments of Latakia City

Dr. Hussam Eddin Laika *
Dr. Badr AL Ali **
Ola SHakohi ***

(Received 12/12/2021. Accepted 24/3/2022)

\square ABSTRACT \square

The aim of this research was to determine the concentrations of (organic -total) mercury in new marine sediment by using atomic absorption spectrophotometer (Flame-AAS technology) in different sites of Lattakia city coastal during the summer of 2020 and winter of 2021 and its relationship to some hydrochemical factors (temperature, salinity and pH) and the density of bacteria.

The results showed that highest values of mercury concentrations (both organic and inorganic) were recorded in the sites affected by different human activities (St1: Apamea, St3: Sakiyat Moussa, St4: Sports City, St5: estuary of the North Kabir River) en comparison to the High Institute of Marine Research site which is relatively far from the sources of pollution: St2.

The results showed that the change in mercury concentrations was related to the abundance of bacteria on the one hand, and to hydrochemical factors on the other. Total elemental mercury concentrations ranged between (1719-563 $\mu g/kg$) in summer and (1269-365 $\mu g/kg$) in winter, and organic mercury concentrations ranged between (1350-438 $\mu g/kg$) in summer and (294-10 $\mu g/kg$) in winter.

The results showed a clear influence of biological factors (general count of bacteria) on total mercury concentrations in general, and organic mercury in particular.

Key words: New coastal sediments, mercury (organic and total) and pollution.

_

^{*} Associate professor –High Institute of Marine Research- Tishreen University- Lattakia- Syria hussamlaika18@gmail.com

^{**} Associate professor –High Institute of Marine Research- Tishreen University- Lattakia- Syria badralali2011@gmail.com

^{***}postgraduate Student-High Institute of Marine Research- Tishreen University- Lattakia- Syria ola.m.s.h.a.k.o.h.i@gmail.com

دراسة تأثير بعض العوامل الحيوية واللاحيوية على تراكيز الزئبق (الكلي والعضوي) في الرسوبيات الشاطئية الحديثة لمدينة اللاذقية

د. حسام الدين لايقه **
د. بدر العلي **
علا شكوجي ***

(تاريخ الإيداع 12 / 12 / 2021. قبل للنشر في 24 / 3 / 2022)

🗆 ملخّص 🗆

هدف هذا البحث إلى تحديد تراكيز الزئبق (الكلي -العضوي) في الرسوبيات البحرية الحديثة باستخدام تقانة الامتصاص الذري (البخار البارد) في عدة مواقع من مدينة اللاذقية في فصلي الصيف 2020 والشتاء 2021 ومدى تأثرها ببعض العوامل الهيدروكيميائية للمياه (درجة حرارة، ملوحة وpH) وبكثافة الجراثيم.

سجلت أعلى القيم لتراكيز الزئبق (العضوي والكلي) في المواقع المتأثرة بالأنشطة البشرية المختلفة (St1:افاميا، St3: ساقية موسى، St4: المدينة الرياضية St5: مصب نهر الكبير الشمالي) مقارنة مع موقع المعهد العالي للبحوث البحرية البعيد نسبياً عن مصادر التلوث St2.

أظهرت النتائج ارتباط تغير تراكيز الزئبق بغزارة الجراثيم من جهة، وبالعوامل الهيدروكيميائية من جهة أخرى. تراوحت تراكيز عنصر الزئبق الكلي بين (563µg/kg-1719) صيفاً و(1269-365µg/kg) في فصل الشتاء، وتراوحت تراكيز الزئبق العضوي بين (438µg/kg) في فصل الصيف و (294-10µg/kg) في الشتاء.

أظهرت النتائج تأثير واضح للعوامل الحيوية (التعداد العام للجراثيم) على تراكيز الزئبق الكلي بشكل عام وعلى الزئيق العضوي بشكل خاص.

الكلمات المفتاحية: الرسوبيات الشاطئية الحديثة، الزئبق (الكلي -العضوي)، التلوث.

-

[&]quot;استاذ مساعد - قسم الكيمياء البحرية - المعهد العالمي للبحوث البحرية - جامعة تشرين - اللاذقية - سورية.badralali2011@gmail.com**استاذ مساعد - قسم البيولوجيا البحرية - المعهد العالمي للبحوث البحرية -جامعة تشرين - اللاذقية - سورية.

^{***} طالبة ماجستير - قسم الكيمياء البحرية -المعهد العالى للبحوث البحرية -جامعة تشرين - اللاذقية - سوريةms.h.a.k.o.h.i@gmail.com

مقدمة:

يحدث التلوث الكيميائي في البيئة البحرية نتيجة ازدياد النشاطات البشرية المختلفة الصناعية والزراعية (مخلفات المصانع، التعدين، صناعة الطلاء والسيارات، عمليات احتراق الوقود، مياه الصرف الصحي والأسمدة وما تحتويه من هذه الملوثات، هذا بالإضافة إلى مصادره الطبيعية (تفتت الصخور، البراكين والعواصف الغبارية) (, Heba et al.,) تتنقل العناصر المعدنية الثقيلة إلى البيئة بشكل عام، والبحرية بشكل خاص من مصادر مختلفة (2004; Souza et al., 2016; Tijjani and Ahmad, 2016).

تتصدر العناصر المعدنية الثقيلة (Heavy metals) قائمة الملوثات لآثارها السلبية على البيئة بسبب سميتها، وعدم Eangher, 1992; Gisbert et al., 2003;) قابليتها للتحلل، وانتقالها عبر السلسلة الغذائية وصولاً إلى الإنسان (2014; Samaniego et al., 2020).

أثبتت الدراسات أن انتقال وتراكم العناصر المعدنية الثقيلة في الرسوبيات البحرية يشكّل خطراً على الكائنات الحية، Bryan and Langston, 1992; Buggy and Tobin, 2008;) حيث يؤدي ذلك إلى خلل في الوظائف الحيوية (Purdy et al., 2016). فعلى سبيل المثال، يؤدي تراكم عنصر الرصاص بتراكيز عالية إلى ارتفاع ضغط الدم، تلف في خلايا المخ وضمور في أنسجة الكلية عند الأنسان (Goyer,1993)، في حين يسبب الزئبق ولو بتراكيز منخفضة تأثيرات سامة كتلف في خلايا المخ والكلى والرئتين، بما في ذلك مرض الزهري وداء ميناماتا (وهو مرض تسممي عصبي يحدث نتيجة تتاول أطعمة بحرية ملوثة بمركبات ميتيل الزئبق) (Curtis et al., 2019).

يتواجد عنصر الزئبق في الأوساط البيئية المختلفة (الغلاف الجوي، الرسوبيات والمياه) نتيجة للنشاطات البشرية المختلفة، وقد زادت تراكيزه في البيئة من اثنين إلى أربعة أضعاف منذ بداية الثورة الصناعية حتى الآن (2021). يدخل الزئبق بشكله اللاعضوي +Hg² في البيئة البحرية بدورة معقدة تحصل خلالها عملية المتيلة الحيوية (biomethylation) وفيها يتحوُّل الزئبق اللاعضوي إلى ميتيل الزئبق بواسطة بكتريا المرجعة

الكبريتات (SRB: Sulfate Reduction Bacteria) ويتراكم في الرسوبيات، حيث يتطلب ذلك وجود مواد عضوية وكبريتات في ظروف لا هوائية (1985 Compeau et al. 1985). يمكن لميتيل الزئبق المتشكل في الرسوبيات أن يتحرر إلى الطور المائي من خلال عملية إعادة التعليق في الماء وهذا يؤدي لدخوله إلى السلسلة الغذائية وحصول عملية التراكم الحيوي (Khaled et al., 2017) (Biomagnification).

يعد ميتيل الزئبق CH₃Hg من أخطر المركبات على صحة الكائنات الحية، فعند وصوله إلى داخل الجسم تقوم المعدة والأمعاء بامتصاصه بمعدل أعلى من امتصاص مركبات الزئبق الأخرى، ثم ينتقل إلى مجرى الدم ومنه إلى المخ ويتحرك في جميع انسجة الجسم (Clarkson et al., 2007; Siedlewicz et al., 2020). تعد هذه العملية غاية في الخطورة من الناحية البيئية لأن ميتيل الزئبق أكثر سمية من الزئبق اللاعضوي وتحتاج الكائنات

الحية الى وقت طويل للتخلص منه بسبب قابليته العالية للذوبان والتراكم في الدهون مقارنة مع الزئبق اللاعضوي (Chalkidis et al., 2020).

إن تقصى تراكيز الملوثات بشكل عام والعناصر المعدنية الثقيلة بشكل خاص وتطوير الطرق المختلفة للكشف عنها وتحديدها للوقوف عند الأثر البيئي السلبي الناتج عنها ووضع الحلول المناسبة للحد من تأثيرها خاصة في المنطقة البحرية الشاطئية وذلك نتيجة النشاطات البشرية المختلفة فيها، الأمر الذي يدفع الباحثين إلى إجراء الدراسات والأبحاث

بشكل مستمر لتقييم تراكيزها وتحديد جودة النظام البيئي البحري (, Helen et al., 2016; Tijjani and Ahmad).

أهمية البحث وأهدافه:

تكمن أهمية هذا البحث في تحديد تراكيز الزئبق (الكلي -العضوي) في الرسوبيات البحرية الشاطئية الحديثة لمواقع مختلفة من شاطئ مدينة اللاذقية والمتأثرة بمصادر وأنشطة بشرية مختلفة وعلاقته بالعوامل الحيوية (البكتريا) واللاحيوية (العوامل الهيدروكيميائية) وذلك نظراً لخطورة هذا العنصر من جهة، ولقلة الدراسات التي تتاولته في الساحل السوري من جهة أخرى.

وتهدف هذه الدراسة إلى:

- A. تحدید تراکیز الزئبق (الکلي -العضوي) في الرسوبیات البحریة الشاطئیة الحدیثة في مواقع مختلفة من شاطئ مدینة اللاذقیة.
 - B. دراسة تأثير العوامل الهيدروكيميائية (الملوحة، الحرارة وقيمة pH) للمياه على تراكيز الزئبق في الرسوبيات.
 - C. دراسة تأثير كثافة البكتريا على تراكيز الزئبق (العضوى والكلي).
 - D. دراسة العلاقة بين كمية المادة العضوية وتراكيز الزئبق في الرسوبيات البحرية الشاطئية الحديثة المدروسة.

مواد وطرائق البحث:

1- مواقع الدراسة:

أجريت الدراسة في خمسة مواقع من شاطئ مدينة اللاذقية (مصب نهر الكبير الشمالي، منطقة أفاميا، المدينة الرياضية، منطقة المعهد العالي للبحوث البحرية، ساقية موسى)، تختلف هذه المواقع عن بعضها البعض بخصائصها البيئية وطبيعة تلوثها ونوعية الأنشطة البشرية فيها (الشكل 1).

مصب نهر الكبير الشمالي:

يعد نهر الكبير الشمالي من أكبر الأنهار وأطولها في المنطقة الساحلية، ويبلغ تصريفه السنوي حوالي 183 مليون متر مكعب. يعتمد النهر في تغذيته على الهطولات المطرية (التي تصل إلى 1000 mm/y) وعلى روافده من أنهار أخرى، ويتميز حوض النهر بكثافة الغطاء النباتي نتيجة للكميات الكبيرة من المغذيات المستخدمة في الأراضي الزراعية، إضافة لمخلفات الصرف الصحي والصناعي التي تصب فيه مباشرة دون معالجة (الشكل 1).

منطقة أفاميا:

تعد منطقة مفتوحة وعرضة للتيارات البحرية ذات طابع صخري عميق، حيث تتعرض هذه المنطقة إلى مصادر تلوث مختلفة كالصرف الصحي لمدينة اللاذقية. إضافة لكونها قريبة من المرفأ التجاري مما يجعلها عرضة إلى التلوث بالمواد الناتجة عن حركة النقل والملاحة البحرية (الشكل1)

المدينة الرياضية:

ذات شاطئ مفتوح يمتاز بأنه صخري على شكل مصاطب وتتتاوب معه مساحات شاطئية رملية (الشكل 1).

منطقة البحوث البحرية:

تقع منطقة المعهد العالي للبحوث البحرية في الشاطئ الأزرق، وتعد منطقة مفتوحة وعرضة للتيارات بشكل مستمر وهي بعيدة نسبياً عن التأثر المباشر بمصادر التلوث البرية المختلفة (الشكل 1).





الشكل (1): يمثل مواقع الدراسة من شاطئ مدينة اللاذقية

جمعت عينات الرسوبيات البحرية الحديثة اللازمة لهذا البحث في فصلي صيف 2020 وشتاء 2021، حيث تم أخذ ثلاث عينات من كل موقع من المواقع المدروسة والمتأثرة بمصادر وأنشطة بشرية مختلفة (الجدول 1). حفظت العينات الرسوبية التي تم جمعها في أكياس من النايلون ونقلها إلى مختبرات المعهد العالي للبحوث البحرية للقيام بالتحاليل اللازمة. كما تم إجراء القياسات الحقلية لبعض العوامل الهيدروكيميائية (كالملوحة و PH ودرجة الحرارة) باستخدام جهاز (WTW) موديل Malti340i.

جدول (1): يمثل مواقع أخذ العينات ورموز محطات المواقع من شاطئ مدينة اللاذقية

رمز المحطات	صفات المواقع	موقع الاعتيان
St1	مصب صرف صحي ومنطقة شبه مغلقة	
St11	قليلة العمق	افاميا
St12	ئىيە العمق	
St2	منطقة بعيدة نسبياً عن مصادر التلوث	
St21	قليلة العمق	بحوث بحرية
S22		
St3	مصب مياه صرف صحي زراعي شبه	
St31	مغلقة تشكل خليج	ساقية موسى
St32		
St4	منطقة عرضة للتيارات البحرية معرضة	
St41	للتلوث بشكل غير مباشر تشكل منطقة	مدينة رياضية
St42	مفتوحة	
St5	مصب مياه صرف صحي و صناعي	
St51	وزراعي قليل العمق	نهر الكبير الشمالي
St52		

2-الأجهزة والأدوات المستخدمة:

- جهاز امتصاص ذري (Atomic Absorption Spectrophotometer: AAS) موديل 220 المتوفر في مخابر المعهد العالى للبحوث البحرية.
 - فرن تجفیف مارکة Bleu M.
 - جهاز قياس الـ pH، درجة الحرارة وملوحة المياه البحرية (WTW) موديل Malti340i.
 - Astell AMB240BT (UK) أوتوغلاف
 - حاضنة (USA) Dryall.
 - غرفة العزل جرثومي.
 - أدوات مخبريه وزجاجية مختلفة.
 - ميزان تحليلي حساس g 0.0001.

3-المواد الكيميائية المستخدمة:

- ✓ حمض الآزوت المركز (HNO₃) عالى النقاوة (57%) من شركة
- ✓ حمض كلور الماء المركز (HCl) عالى النقاوة (37%) من شركة Panreac.
- √ حمض فلور الهيدروجين (HF) عالى النقاوة (40%) من شركة Che-LAB.
 - √ حمض البوريك (H₃BO₃) عالى النقاوة (Merk).
- √ بيروفوسفات الصوديوم (Sodium Hexametaphosphate) عالية النقاوة.
 - √ محاليل قياسية للعنصر المدروس (Merck 1000 mg\l).

4-العمل المخبري:

3-4-1 تحديد نسبة الرطوية في العينات الرسويية:

تم أخذ وزن معين من العينة الرسوبية الرطبة والمتجانسة المدروسة في جفنة صغيرة، ثم وضعت في فرن تجفيف عند درجة حرارة °105 لمدة 24 ساعة للتخلص من الرطوبة وتم التأكد من جفاف العينة من خلال الوزن عدة مرات حتى ثبات الوزن تماماً، ثم حسبت نسبة الرطوبة (Heiri et al., 2001).

النسبة المئوية للرطوبة = (وزن العينة الرطبة- وزن العينة الجافة)/ وزن العينة الجافة × 100

3-4-4 تحديد كمية المادة العضوية في العينات الرسوبية:

تم تقدير كمية المادة العضوية في العينات الرسوبية وفق الطريقة المطبقة من قبلBen-Dorand Banin (1989) لمدة والتي تعتمد على مبدأ فرق الوزن، وذلك بحرق العينة الرسوبية باستخدام مرمدة عند درجة حرارة عالية (550°C) لمدة أربع ساعات حتى تمام الترميد. تترك العينة لتبرد في درجة حرارة الغرفة ليتثنى بعد ذلك تحديد النسبة المئوية للمادة العضوية من العلاقة:

النسبة المئوية المادة العضوية= (وزن العينة الجافة - وزن العينة بعد الترميد)/ وزن العينة الجافة× 100

3-4-3 تهضيم العينات الرسوبية:

تم تجفيف عينات الرسوبيات البحرية الشاطئية الحديثة عند درجة حرارة 105°C لمدة 24 ساعة حتى ثبات الوزن، ثم أخذ 79 (وزن جاف) من كل عينة ووضعت في أنابيب من البولي ايتلين لتهضيم العينات وفق الطرق المرجعية المتبعة عالمياً في مخابر الوكالة الدولية لهيئة الطاقة الذرية (IAEA, 2006). تعتمد هذه الطريقة على مبدأ تهضيم العينات

باستخدام مزيج من الماء الملكي المكون من حمض كلور الماء وحمض الآزوت عالي النقاوة وذلك بنسبة (1:3 على التوالي). تترك العينات لمدة ساعة بدرجة حرارة الغرفة ويتم إغلاق أنابيب البولي ايتلين بلطف (إغلاق غير كامل)، ثم توضع في حمام مائي عند درجة الغليان لمدة أربع ساعات حتى تمام عملية التهضيم. ثم يضاف لكل أنبوب 6ml من حمض الفور لإتمام عملية تهضيم العينات بشكل كامل، ثم يضاف 2g من حمض البوريك (التخلص من المعقدات التي يمكن أن تؤثر على عملية تحديد العناصر). تبرد العينات إلى درجة حرارة الغرفة وتمدد بماء مقطر.

3-4-4 تحديد تراكيز الزئبق الكلى المدروسة:

تم تحديد تركيز الزئبق في الرسوبيات الشاطئية الحديثة للمناطق المدروسة باستخدام جهاز الامتصاص الذري (Varian 220) موديل (Atomic Absorption Spectrophotometer) المتوفر في المعهد العالي للبحوث البحرية والذي يعمل بتقانة البخار البارد وهذا يتعلق بتراكيز العناصر المعدنية المدروسة. استخدمت سلسلة محاليل عيارية للعناصر المدروسة من نترات الزئبق وبتركيز 1000ppm ماركة Merck لمعايرة جهاز الامتصاص الذري، ثم أجريت القياسات ضمن المجالات الخطية لمنحنيات معايرة سلسلة المحاليل العيارية.

3-4-5-تحديد تركيز الزئبق (العضوي):

أَخذ (500 ml) من العينة ثم ضُبط pH عند القيمة 4 ونقلت إلى قمع الاستخلاص وأضيف لها 8ml

من محلول (1%) APDC و 25ml كلوروفورم وحرّك القمع بشكل جيد لعدة دقائق ثم ترك حتى تمام انفصال الطورين العضوي والمائي بعدها أُخذ الطور العضوي (الكلوروفورم) وجرى تبخيره حتى الجفاف. ثم أُضيف للعينة 25ml من حمض الآزوت المركز وسُخنت قليلاً لإعادة حل البقايا واكمل الحجم بالماء الثنائي التقطير حتى 25ml .

3-4-4 - التحاليل الجرثومية:

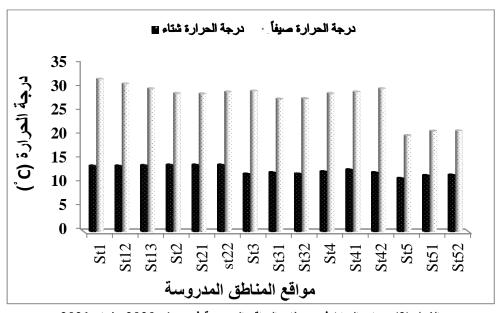
تم تحديد غزارة الجراثيم (التعداد الكلي للجراثيم) في الرسوبيات البحرية باستخدام طريقة الأطباق المصبوبة حسب طريقة APHA (2005)، أخذت كمية من الرسوبيات وتم تمديدها بالماء المقطر، ثم أخذ حجم معين من السائل الطافي بعد المزج جيداً وتم وضعها في وسط طبق بتري ثم أضيف وسط plate count Agar بعد تحضيره وتعقيمه بالأوتوكلاف بدرجة حرارة °212 لمدة 12 دقيقة وتبريده إلى درجة بين °45–50، وحركت الأطباق ليتم مزج العينة مع وسط الزرع بشكل متجانس ثم حضنت الأطباق عند درجة حرارة °37 لمدة من 24 إلى 48 ساعة، ثم تم تعداد المستعمرات النامية مقدرة بعدد المستعمرات النامية في 1009 من الرسوبيات (CFU/1009).

النتائج والمناقشة:

4-1- درجة حرارة المياه البحرية:

أظهرت النتائج تغيرات زمانية ومكانية لدرجة حرارة المياه البحرية خلال الفترة الممتدة بين صيف 2020 وشتاء 2021 مع تسجيل أعلى درجة حرارة صيفاً في موقع أفاميا St1 (32.03C°) وأقل قيمة سجلت في محطات موقع مصب نهر الكبير الشمالي St5 (11.2C°) في فصل الشتاء (الشكل 2). أثر طبيعة الموقع الجغرافي للمحطات والمواقع المدروسة (منطقة مغلقة أو شبه مغلقة أو مفتوحة) وجود مصادر خارجية (مصب ساقية موسى (مياه صرف صحي) أو مياه عذبة (مصب نهر الكبير الشمالي) على التغيرات المكانية لدرجة الحرارة وهذا متوافق مع دراسة (2019; Chen et al., 2020).

تقاربت قيم درجات الحرارة في محطات المواقع الواحد خلال كل فصل، ويمكن أن يعزى هذا التقارب إلى تأثير التيارات البحرية وحركة الكتل المائية وسرعة تدفق المياه النهرية ومياه الصرف الصحي وهذا متوافق مع العديد من الدراسات (Fatema et al., 2014; Picado et al., 2020).

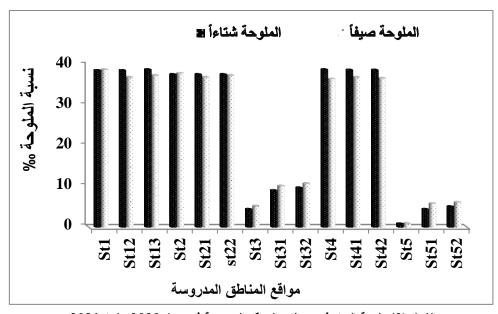


الشكل (2) درجات الحرارة في محطات المواقع المدروسة في صيف 2020 وشتاء 2021 St1: أفاميا، St2: المعهد العالى للبحوث البحرية، St3: ساقية موسى، St4: المدينة الرياضية، St5: مصب نهر الكبير الشمالي

4-2- ملوحة المياه البحرية:

أظهرت نتائج الدراسة أن الملوحة للمياه في المواقع المدرسة تراوحت بين (%8.9-0.89). حيث سجلت أعلى قيمة (%38.9) في المواقع (\$3T1-ST4) منطقة افاميا , منطقة المدينة الرياضية خلال فصل الصيف وأدنى قيمة سجلت (%8.9) في (\$3T5) نهر الكبير الشمالي , سجلت أعلى قيمة (%38.9) خلال فصل الشتاء وأدنى قيمة سجلت (%8.9) في (\$3T5) نهر الكبير الشمالي كما في (الشكل 3).

نتأثر قيم الملوحة بعدة عوامل أهمها طبيعة الموقع وحركة وسرعة تدفق المياه النهرية ودرجات الحرارة، حيث لوحظ ارتفاع واضح في نسب الملوحة للعينات المائية في محطات مواقع أفاميا والمدينة الرياضية والمعهد العالي للبحوث البحرية، ويعود سبب ذلك إلى أن المياه البحرية في هذه المواقع غير متأثرة بالمياه العذبة بل بحركة الكتل المائية والتيارات البحرية وبالتي تكون ملوحتها مرتفعة مقارنة مع بقية المواقع وذلك بسبب عمليات التبخر صيف 2020 وقلة مياه الأمطار شتاء 2021. سجلت أدنى نسبة للملوحة عند مصب نهر الكبير الشمالي (%89%) في فصل الشتاء (الشكل 3). أظهرت نسبة ملوحة المياه البحرية تغيرات مكانية بين محطات المواقع كل من ساقية موسى ومصب نهر الكبير الشمالي فكلما اتجهنا باتجاه المياه البحرية مبتعدين عن محطة المصب نتيجة التأثر بالتغيرات الفصلية لكل من غزارة وسرعة تدفق كل من مياه الصرف الصحي في الموقع الأول وسرعة تدفق المياه العذبة في الموقع الثاني وهذا متوافق مع الكثير من الدراسات (2019) (Al ali, 2019; Jameson et al., 2019; Lei et al., 2019).

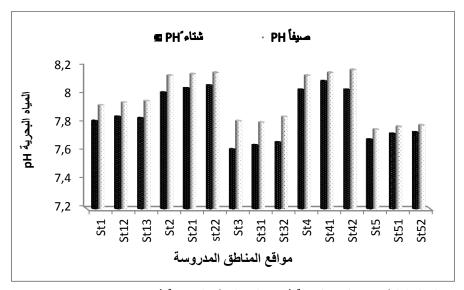


الشكل (3) ملوحة المياه في محطات المواقع المدروسة في صيف2020 وشتاء2021 St1: أفاميا، St2: المعهد العالى للبحوث البحرية، St3: ساقية موسى، St4: المدينة الرياضية، St5: مصب نهر الكبير الشمالى

3-4- قيم pH المياه البحرية:

بينت النتائج ارتفاع واضح لقيم pH صيفاً مقارنة مع فصل الشتاء في كافة المواقع المدروسة. أظهرت نتائج الدراسة أن pH قيم المياه البحرية في المواقع المدرسة تراوحت بين (7.62-8.18). حيث سجلت أعلى قيمة (8.18) في المواقع (ST2) منطقة البحوث البحرية خلال فصل الصيف وأدنى قيمة سجلت (7.62) في (ST3) ساقية موسى خلال فصل الشتاء. كما لوحظ تغيرات مكانية بين مواقع الدراسة في حين لوحظ وجود تقارب في القيم عند محطات موقعي البحوث البحرية والمدينة الرياضية، إذ تراوحت القيم بين 8.02 و 8.18 مع تسجيلها لقيم قريبة من قيم pH المياه البحرية (الشكل 4). لوحظ انخفاض قيم pH في موقع ساقية موسى وفي موقع أفاميا وفي موقع مصب نهر الكبير الشمالي، ويمكن أن يفسر ذلك نتيجة تأثر الموقعين الأول والثاني بمياه الصرف الصحي والموقع الثالث بمياه النهر.

أظهرت النتائج ارتفاع بسيط لقيم الـ pH صيفاً مقارنة مع الشتاء في جميع مواقع الدراسة، وذلك نتيجة للتأثير الواضح لكل من النشاطات البشرية المختلفة واختلاف المعدلات الفصلية للهطولات المطرية وتغير درجات حرارة المياه ونسب ملوحة المياه البحرية في تغير قيم الـ pH بين المواقع المدروسة (Chen et al., 2020).

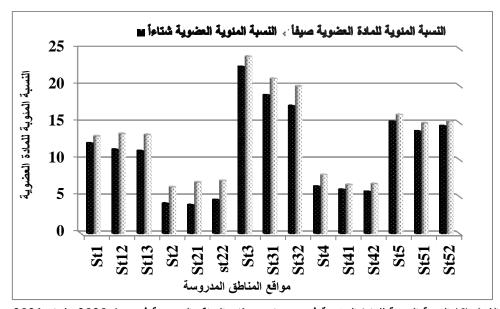


الشكل (4) قيم pH المياه البحرية في محطات المواقع المدروسة في صيف2020 وشتاء 2021 St1: أفاميا، St2: المعهد العالي للبحوث البحرية، St3: ساقية موسى، St4: المدينة الرياضية، St5: مصب نهر الكبير الشمالي

4-4-النسبة المنوية للمادة العضوية في الرسوبيات البحرية السطحية:

أظهرت نتائج الدراسة ارتفاع نسب المادة العضوية في رسوبيات المحطات ذات التأثر بمصادر الصرف الصحي والمياه العذبة بما تحمله من الملوثات العضوية ذلك بالانتقال من نقطة المصب باتجاه المياه البحرية لكل من أفاميا، مصب ساقية موسى ونهر الكبير الشمالي حيث أن العينات المأخوذة من المياه البحرية على بعد حوالي 5 أمتار على يسار ويمين المحطة الرئيسية وبالتالي تحدث فيها عمليات ترسيب تنتقل المواد العضوية من المياه القادمة من الصرف الصحي الى هذه المنطقة. سجلت أعلى نسبة مئوية للمادة العضوية (24.0%) في موقع مصب ساقية موسى (St3) في فصل الشتاء في منطقة المعهد العالي للبحوث St21 كما هو مبين في الشكل (5).

بشكل عام، لوحظ ارتفاع نسبة المادة العضوية في رسوبيات كافة محطات المواقع المدروسة صيفاً مقارنة مع فصل الشتاء. حيث تزداد نسبة مياه الصرف في مياه المصبات في فصل الصيف أما في فصل الشتاء تنخفض كمية المادة العضوية في الرسوبيات ويمكن أن يعزى ذلك إلى زيادة تدفقات مياه المصبات النهرية وقلة نسبة المادة العضوية في المياه مع زيادة الهطولات المطرية بالإضافة إلى إعادة تعلق الرسوبيات بسبب حركة الأمواج التي تعيد المادة العضوية المدمصة عليها إلى العمود المائي أو التي تشكلت على سطح الرسوبيات (Beldowski et al.,2018).

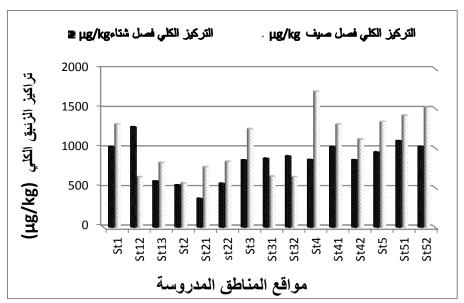


الشكل (6) النسبة المئوية للمادة العضوية في رسوبيات محطات المواقع المدروسة في صيف2020 وشتاء 2021. St1: المعهد العالي للبحوث البحرية، St3: ساقية موسى، St4: المدينة الرياضية، St2: مصب نهر الكبير الشمالي.

4-5-تراكيز الزئبق الكلي في الرسوبيات الشاطئية البحرية الحديثة: أظهرت النتائج تغيرات زمانية ومكانية واضحة لتراكيز الزئبق الكلي في الرسوبيات الشاطئية البحرية الحديثة في محطات الموقع الواحد، وبين المواقع المدروسة نتيجة اختلاف الأنشطة البشرية فيها (الشكل 7).

بشكل عام، لوحظ ارتفاع التراكيز في فصل الصيف مقارنة مع الشتاء في كافة المواقع المدروسة، مع تسجيل أقل القيم بشكل عام، لوحظ ارتفاع التراكيز في مصادر التعالي للبحوث البحرية (St2) كونها بعيدة نسبياً عن مصادر التاوث المباشر وأعلى القيم (1719.901 µg/kg) في رسوبيات موقع المدينة الرياضية في فصل الصيف.

بينت النتائج ارتفاع تراكيز الزئبق الكلي في أغلب المواقع المدروسة (St1 :افاميا، St3: ساقية موسى St5: المدينة الرياضية St5: مصب نهر الكبير الشمالي) مقارنة مع محطة البحوث البحرية (St2)، ويمكن أن يفسر ذلك بسبب تأثر محطات المواقع المدروسة بالأنشطة البشرية المختلفة (عمليات حرق الوقود الأحفوري، مياه صرف صحي وصناعي، المبيدات، الدهانات)، هذا بالإضافة إلى تأثير حركة واتجاه الكتل المائية البحرية وما تنقله من هذا العنصر. بشكل عام, يكون اتجاه التيارات البحرية جنوبية غربية بشكل كبير حيث تساهم هذه التيارات بنقل الزئبق وخاصة في المواقع البعيدة نسبياً عن مصادر التلوث (منطقة البحوث البحرية). ;2019 Neff 2002; Atabak et al., 2019).

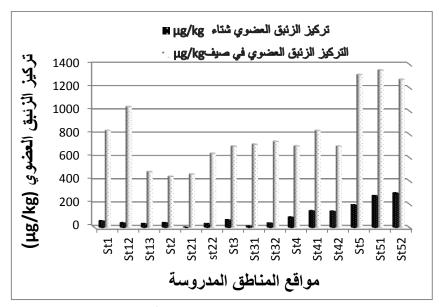


الشكل (7).التركيز الكلي للزئبق (µg/kg) في رسوبيات محطات المواقع المدروسة في صيف صيف2020 وشتاء 2021 الشمالي. St2:افاميا ، St2: المعهد العالي للبحوث البحرية، St3: ساقية موسى، St4: المدينة الرياضية، St5: مصب نهر الكبير الشمالي.

4-6-تراكيز الزئبق العضوي في الرسوبيات الشاطئية البحرية الحديثة:

نتأثر تراكيز الزئبق العضوي في البيئة البحرية بشكل عام والرسوبيات بشكل خاص بعدة عوامل منها الملوحة، PH، الحرارة، تركيز الأكسجين، كمية المياه المسامية في الرسوبيات، الأشكال التي يتواجد فيها الزئبق (Hg, Hg+2)، هذا بالإضافة إلى نسبة ميتيل الزئبق في الرسوبيات (Jones et al., 1996).

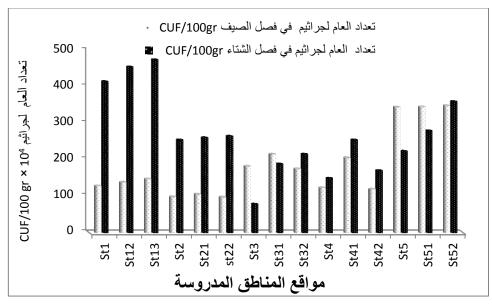
أظهرت النتائج المسجلة في الشكل (8) تغيرات زمانية ومكانية واضحة لتراكيز الزئبق العضوي في الرسوبيات الشاطئية البحرية الحديثة في الموقع الواحد من جهة، وبين المواقع المدروسة من جهة أخرى، ولوحظ أن القيم المسجلة في فصل الصيف أعلى مما هي عليه في فصل الشتاء في جميع المواقع المدروسة وهذا متوافق مع دراسة Chen وزملائه (2020). لوحظ أن أعلى القيم لتراكيز الزئبق العضوي سجلت في محطات موقع مصب نهر الكبير الشمالي (1350 (4020) صيفاً نتيجة ماتجرفه مياه النهر من ملوثات ونتيجة التغيرات الحاصلة بالملوحة عند الخلط اضافة لأرتفاع درجة الحرارة والاشعاع الشمسي اللازمان لعمل البكتريا التي تحول الزئبق اللاعضوي الى الزئبق عضوي , وكانت أقل القيم سجلت في موقع البحوث البحرية (408 .568) شتاءً المنطقة البعيدة نسبياً عن مصادر التلوث. يتواجد الزئبق في الطبيعة بشكل طبيعي بنسبة تصل من (4000–4000) طن الأمر الذي يساهم في انتقال تراكيز الى هذه المنطقة (النعيمي ,2020)



الشكل (8) التركيز الزئبق العضوي في محطات المواقع المدروسة فيصيف2020 و شتاء 2021 St1: أفاميا، St2: المعهد العالى للبحوث البحرية، St3: ساقية موسى، St4: المدينة الرياضية، St5: مصب نهر الكبير الشمالي

3-4-التعداد الكلى للجراثيم (Bacterial total count):

 $10^4 \times (950-158)$ CFU/100gr أظهرت النتائج أن قيم التعداد الكلي للجراثيم في العينات الرسوبية تراوحت بين CFU/100gr في رسوبيات محطة خلال فصل الشتاء (الشكل9). سجلت أعلى قيمة لكثافة الجراثيم $104 \times (950) \times (9$



الشكل (9) تعداد الجراثيم العامفي محطات المواقع المدروسة في صيف2020 شتاء2021 St2:أفاميا، St2: المعهد العالي للبحوث البحرية، St3: ساقية موسى، St4: المدينة الرياضية، St5: مصب نهر الكبير الشمالي

يمكن أن تعزى الغزارة العالية للبكتريا في رسوبيات المحطة St52 الواقعة إلى يسار مصب نهر الكبير الشمالي صيفاً بسبب تلقيه كميات ضخمة من مياه الصرف الصحي إضافة إلى تزايد مخلفات النشاط الزراعي والصناعي في المحطة وانخفاض تدفق مجرى النهر صيفاً، ويمكن أن يعزى ارتفاع الغزارة للتعداد العام للجراثيم شتاءً في رسوبيات المحطة St13 الواقعة إلى يسار موقع أفاميا لكون المنطقة شبه مغلقة وتشكل خليج إضافة إلى وجود مجاري صرف صحي الأنشطة البشرية العالية في المنطقة (Chen et al., 2020).

4-8-دراسة علاقة الارتباط بين تركيز الزئبق (الكلى-العضوي) والعوامل الحيوية:

إن دراسة التعداد العام للبكتريا تعتبر مؤشر عام للتلوث الميكروبي ويشمل كافة الجراثيم بما فيها الجراثيم المسؤولة عن تحويل الزئبق اللاعضوي إلى الشكل عضوي. عند دراسة علاقة الارتباط ما بين تركيز الزئبق (الكلي-العضوي) والتعداد الكلي للجراثيم في الرسوبيات البحرية خلال فصل الشتاء، أظهرت النتائج وجود ارتباط إيجابي بين التعداد الكلي للجراثيم والتركيز الكلي للزئبق وكان معامل بيرسون r = 0.163 الكافي المواقع, بينما كان هذا الأخير سلبياً r = 0.001 عند دراسة علاقة الارتباط ما بين تركيز الزئبق العضوي في فصل الشتاء والتعداد الكلي للجراثيم في الرسوبيات البحرية لكافة المواقع (الجدول 2).

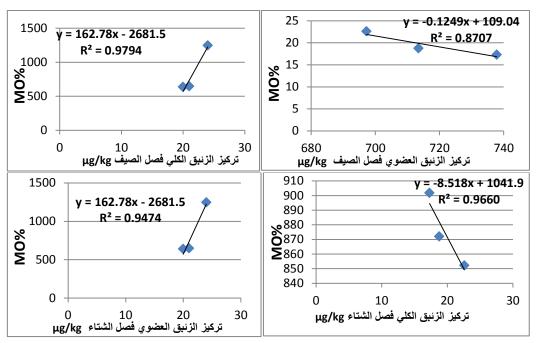
أما خلال فصل الصيف، كانت قيم معامل الارتباط بين تركيز الزئبق الكلي والتعداد الكلي للجراثيم جيداً وقيمته r = 0.86, أما معامل الارتباط ما بين تركيز الزئبق العضوي والتعداد الكلي للجراثيم بلغ r = 0.86 وهو يشير إلى ارتباط قوي. لوحظ عند دراسة معامل الارتباط أن قيم معاملات الارتباط التي تم الحصول عليها كانت خلال فصل الشتاء أدنى من تلك خلال فصل الصيف ويمكن أن يعزى ذلك إلى ارتفاع درجة الحرارة وارتفاع غزارة الجراثيم في فصل الصيف (Chen et al., 2020).

الجدول (2) يمثل الارتباط بين تركيز الزئبق (الكلى- العضوي) مع العوامل الحيوية (التعداد العام للجراثيم)

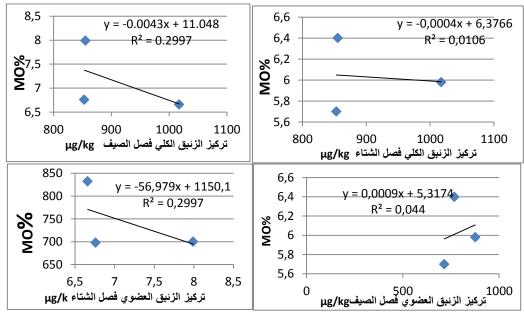
(1.1.1)				
تركيز الزئبق العضوي	تركيز الزئبق العضوي	تركيز الزئبق الكلي	تركيز الزئبق الكلي	
في فصل الشتاء	في فصل الصيف	في فصل الشتاء	في فصل الصيف	تعداد الجراثيم العام
-0.001	0.86	0.163	0.48	CUF/100gr

4-9- دراسة علاقة الارتباط بين تركيز الزئبق (الكلى-العضوي) ونسبة المادة العضوية في الرسوبيات البحرية:

أظهرت علاقات الأرتباط بين نسبة المادة العضوية وتراكيز كل من الزئبق الكلي والزئبق والزئبق العضوي في الرسوبيات البحرية الحديثة علاقة ارتباط قوية وواضحة في محطات موقع مصب ساقية موسى صيفاً وشتاءً (مصب صرف الصحي ونشاط زراعي) (الشكل 10)، وكانت القيم قريبة من بعضها ممايدل على عدم التاثر بحركة التيارات البحرية في في مصب ساقية موسى , مقارنة مع علاقات الأرتباط ذاتها في حين كانت هذه العلاقات ضعيفة في محطات موقع المدينة الرياضية (منطقة عرضة للتيارات البحرية معرضة للتلوث بشكل غير مباشر تشكل منطقة مفتوحة) والمتأثرة بحركة بالتيارات البحرية وماتحمله من ملوثات (الشكل 11).



الشكل (10) :علاقة الارتباط بين الزئبق (العضوي - الكلي) ونسبة المادة العضوية للرسوبياتش في مصب ساقية فصل الصيف 2021 وشتاء2020



الشكل (11) :علاقة الارتباط بين الزئبق العضوي والمادة العضوي في منطقة المدينة الرياضية فصل شتاء 2020 وصيف 2021

توافقت نتائج هذه الدراسة مع دراسات سابقة بينت أن هناك علاقة ارتباط جيدة ما بين المادة العضوية والزئبق العضوي في الرسوبيات البحرية خاصة في فصل الصيف, حيث يمكن للرواسب التي تحوي على نسبة عالية من المادة العضوية أن تعزز النشاط الحيوي وبالتالي عملية المتيلة التي تقوم بها الجراثيم والتي تعمل على تحويل الزئبق اللاعضوي إلى زئبق عضوي (Coulibaly et al., 2016; Lei et al., 2019; Chen et al., 2020).

الاستنتاجات والتوصيات:

الاستنتاجات:

- ✓ سجلت أعلى القيم لتراكيز الزئبق (العضوي واللاعضوي) في المواقع المتأثرة بالأنشطة البشرية المختلفة (St1 أفاميا، St3: ساقية موسى، St4: المدينة الرياضية، St5: مصب نهر الكبير الشمالي) مقارنة مع موقع المعهد العالى للبحوث البحرية البعيد نسبياً عن مصادر التلوث (St2).
 - ✔ أشارت نتائج الدراسة إلى ارتفاع تراكيز الزئبق العضوي في كافة محطات المواقع المدروسة صيفاً مقارنة مع فصل الشتاء.
 - ✓ أثرت كل من درجة حرارة، ملوحة وقيمة الـpH المياه البحرية على تراكيز الزئبق في الرسوبيات الحديثة.
 - ✓ أظهرت النتائج ارتفاع غزارة الجراثيم صيفاً مقارنة مع فصل الشتاء.
 - ✓ لوحظ وجود علاقات ارتباط إبجابية بين تركيز الزئبق (الكلى العضوي) والنسبة المئوية للمادة العضوية .
- ✓ بينت الدراسة الإحصائية وجود علاقة ارتباط جيدة ما بين التعداد العام للبكتريا وتركيز الزئبق الكلي، وعلاقة ارتباط قوية بين تعداد العام للجراثيم وتركيز الزئبق العضوى في فصل الصيف مقارنة مع فصل الشتاء .

التوصيات:

- إجراء مثل هذه الدراسات على مناطق أخرى من الشاطئ السوري المتأثر بالأنشطة البشرية .
- إجراء دراسات كيمياحيوية لتبيان أثر العناصر المعدنية الثقيلة على توزع البكتريا وبالعكس وماهي البكتريا التي تساهم في ذلك.
 - ٥ إجراء دراسة جيوكيميائية للرسوبيات من حيث الفرز الحبيبي ومحتواها من الزئبق (الكلي العضوي).
 - وضع برامج مراقبة صارمة للمصادر البرية لما لها دور في وصول الملوثات الى البيئة البحرية.

References:

- 1. AL ALI, B. Assessment of Bacterial Pollution Level of Coastal Water and Sediments along the Lattakia City Coast (Eastern Mediterranean Sea). Tishreen University Journal for Research and Scientific Studies, 2019Vol.41, No. 6,.
- 2. APHA. American Public Health Association, (APHA), Method APHA 9222B. Standard methods for the examination of water and waste water, 22nd edition. 2005.
- 3. ATABAK, M.; AZAD, M. A.; FRANTZEN, S.; BANK, S. M.; JOHNSEN, A. I.; TESSIER, E.; AMOUROUX, D.; MADSEN, L.; MAAGE, A.; TESSIER, E.; AMOUROUX, D.; MADSEN, L. And MAAGE, A. Spatial distribution of mercury in seawater, sediment, and seafood from the Hardanger fjord ecosystem, Norway. Science of The Total Environment Vol. 667, 2019. pp: 622-637.
- 4. BELDOWSKI, J., SZUBSKA, M., BEŁDOWSKA, M., JANKOWSKA, K., KOTLARSKA, E. and GRACA, B. *Seasonal changes of mercury speciation in the coastal sediments*. Journal of Soils and Sediments, Vol. 18, 2018, PP:3424-3436.
- 5. BEN-DOR, E. and BANIN, A. Determination of organic matter content in arid zone soils using a simple "loss on ignition" method. Journal of soil Sci. and plant Anal. VOL. 20, NO. 16, 1989, PP: 1675-1695.
- 6. BRYAN, G. W., and LANGSTON, W. J. Bioavailability, accumulation and effects of heavy metals in sediments with special reference to United Kingdom estuaries: a review. Environ Pollut. 1992, Vol. 76, PP: 89–131.

- 7. BUGGY, C. J., and TOBIN, J. M. Seasonal and spatial distribution of metals in surface sediment of anurban estuary. Environ. Pollut, Vol. 155, 2008, PP:308–319.
- 8. CHALKIDIS, A., JAMPAIAH, D., ARYANA, A., WOOD, C., HARTLEY, P., SABRI, Y., and BHARGAVA, S. *Mercury-bearing wastes: Sources, policies and treatment technologies for mercury recovery and safe disposal.* Journal of Environmental Management, Vol. 270, 2020, PP: 1-3.
- 9. CHEN, C. F., JU, Y. R., LIM, Y. C., CHEN, C. W., WU, C. H., LIN, Y. L. and DONG, C. D. *Dry and wet seasonal variation of total mercury, inorganic mercury, and methylmercury formation in estuary and harbor sediments*. Journal of Environmental Management, Vol. 253, 2020, PP: 109683.
- 10. CLARKSON, T.W., VYAS, J.B. AND BALLATORI, N. Mechanisms of mercury disposition in the body. Am. J. Ind. Med., 2007, Vol.50, pp: 757-764.
- 11. COMPEAU, G. C. and BARTHA, R. Sulfate-Reducing Bacteria: Principal Methylators of Mercury in Anoic Estuarine Sediment. Applied and Environmental Microbiology, Vol. 50, No. 2, 1985, PP: 498-502.
- 12. COULIBALY, M., BAMBA, D., ALFRED Y. N., ZORO, E. G. and RHAZI, M. *Some aspects of speciation and reactivity of mercury invarious matrices*. Comptes Rendus Chimie, Vol. 19, 2016, PP: 4-5.
- 13. CURTIS, A. N., BOURNE, K., BORSUK, M. E., BUCKMAN, K. L. and DEMIDENKO, E. *Effects of temperature, salinity, and sediment organic carbon on methylmercury bioaccumulation in an estuarine amphipod*. Science of the Total Environment, Vol. 687, 2019, pp: 907-916.
- 14. FATEMA, K., WAN MAZNAH, W. and ISA, M. M. Spatial And Temporal Variation of Physico-Chemical. Parameters in The Merbok Estuary, Kedah, Malaysia. Trop. Life Sci. Res. Vol. 25, 2014. pp: 1–19.
- 15. GISBERT, C., ROS, R., DE HARO, A., WALKER, D. J., PILAR BERNAL, M., SERRANO, R. and AVINO, J. N. A plant genetically modified that accumulates Pb is especially promising for phytoremediation. Biochem. Biophys. Res. Commun., Vol. 303, 2003, PP: 440 445
- 16. GOYER, R. A. *Lead Toxicity: Current Concerns*. Environmental Health Perspectives. VOL. 100, 1993, PP: 177-187.
- 17. HEBA, H.M.A., MAHEUB, A.R.S. and AL-SHAWAFI, N. *Oil pollution in Gulf of Aden, Arabian sea Coasts of Yemen.* Bull. Nat. Inst. Oceanogr. Fish. 2004, PP: 139-150.
- 18. HEIRI, O.; LOTTER, A. F.; LEMCKE, G. Loss on ignitions a method for estimating organic and carbonate content in sediments: reproducibility and comparability of results. Journal of paleolimnology Netherlands. VOL. 25. 2001, PP: 101-110.
- 19. HELEN, D., ; VAITHYANATHAN, C., ; and , RAMALINGOM, A. PILLAI. Assessment of Heavy Metal Contamination and Sediment Quality of Thengapattinam Estuary in Kanyakumari District, International Journal of Chemical and Physical Sciences. IJCPS. VOL. 5, 2016, PP: 12-19.
- 20. IAEA. LABORATORY PROCEDURE BOOK. Marine Environment Laboratory, Monaco. 2006, PP: 1-45.
- 21. JAMESON, S. C., STEVENS, K., BENNETT, R. C. and CARDOZA, N. J. T. Nicaragua: Pacific Coast. In World Seas, an Environmental Evaluation; Elsevier: Amsterdam, The Netherlands, 2019. PP: 743–757.
- 22. JONES, B. A., RAND, B., SEATTLE, L., DARELL, W. and SLOTTON, G. University of California, Davis. Mercury Effects, Sources and Control Measures San Francisco Estuary Institute. 1996. Page: 18.

- 23. KHALED, A., AHMED, A. H., ZEINAB, E. and LAILA, A. M. Health Risk Assessment of Some Heavy Metals in Water and Sediment at Marsa-Matrouh, Mediterranean Sea, Egypt. Journal of Environmental Protection, Vol.8, 2017, PP: 74-97.
- 24. LANGHER, S. B. The biogeochemical cycling of trace elements in water. Amer. Soc. *Limnol.* Oceanography, 1992, PP: 529–548.
- 25. LEI, P., ZHONG, H., DUAN, D. And PAN, K. A review on mercury biogeochemistry in mangrove sediments: Hotspots of methylmercury production. Science of the Total Environment, 2019, pp:146-147.
- 26. Neff, M. J., Mercury in the Ocean. 10.1016/B978-008043716-3/50007-5,2002.
- 27. PICADO, A., MENDES, J., RUELA, R., PINHEIRO, J. and DIAS, J. M. Physicochemical characterization of two Portuguese coastal systems: Ria de Alvor and Mira estuary. J. Mar. Sci. Eng. Vol. 8, 2020, page. 537.
- 28. POULAMI, J., ALOK, C. S., SUBHASH, C. S. And ANJANA, D. Heavy Metal Accumulation Potential of Some Wetland Plants Growing Naturally in the City of Kolkata, India. American Journal of Plant Sciences, 2016, PP: 2112-2137.
- 29. PURDY, S., BELLEMAN, C., and SACHS, J. Sources and transport of surface sediment and metals in B.C. fjord, Tahsis and Zeballos Inlets . University of Washington, Vol. 11, 2016, PP: 1-34.
- 30. SAMANIEGO, J., GIBAGA, C. R., TANCIONGCO, A. and RASTRULLO, R. Total Mercury in Soils and Sediments in the Vicinity of Abandoned Mercury Mine Area in Puerto Princesa City, Philippines. Applied Sciences, Vol. 10, No. 13, 2020, pp. 2-10.
- 31. SIEDLEWICZ, G., KOREJWO, E., SZUBSKA, M., GRABOWSKI, KWASIGROCH, U. and BELDOWSKI, J. Presence of mercury and methylmercury in Baltic Sea sediments, collected in ammunition dumpsites. Marine Environmental Research, Vol. 162, 2020, PP: 105-184.
- 32. SOUZA, A., OCASTRO, A. H. S., SILVA, N., BRAGA, E. A. S. and MILLHOME, M. A. L. the discharge of effluents and the contamination by toxic metals and organic matter in lake of semiarid northeast, brazil. HOLOS, Vol. 7, 2016, PP:1-2.
- 33. TIJJANI, R. B. and AHMAD, I. Heavy Metals Pollution and Ecological Risk Assessment in Surface Sediments of West coast of Peninsular Malaysia. International Journal of Environmental Science and Development, Vol. 7, No. 10, 2016, PP: 750-756.
- 34. YU, C., XIAO, W., XU, Y., SUN, X., LI, M., LIN, H., TONG, Y., XIE, H. And WANG, X. Spatial-temporal characteristics of mercury and methylmercury in marine sediment under the combined influences of river input and coastal currents. Chemosphere, Vol. 274, 2021, pp: 129728.