

دراسة تلوث تربة الأراضي الزراعية بالزئبق بمنطقة عزابة بالشرق الجزائري بعد وقف عملية التنجيم والاستخلاص

[٢٣]

مناد أحمد^١ - أمداح سعاد^١ - السعيد الحسيني محمود هلال^٢ - عبد الحميد جكون^٣

١- مختبر البيولوجيا والبيئة - كلية علوم الطبيعة والحياة - جامعة منتوري قسنطينة - الجزائر

البريد الإلكتروني menait@yahoo.fr

٢- قسم الميكروبيولوجيا والمناعة - كلية الصيدلة - جامعة الأزهر - القاهرة - مصر

٣- مختبر الوراثة والكيمياء الحيوية والتكنولوجيا الحيوية - كلية علوم الطبيعة والحياة - جامعة منتوري قسنطينة - الجزائر

الكلمات الدالة: الزئبق ، التلوث ، التربة

الموجز

وسعة تبادل كتيونية متوسطة ، وهي حامضية وتشد حموضتها بالمواقع المحاذية لبقايا المصنع. بين التحليل عن طريق الـ ACP أن الـ pH يمثل العامل الأكثر تأثيرا في تنظيم سلوك بقية خواص التربة ، وإن الزئبق الذي تراكم في الطبقة السطحية قد انخفض مع زيادة كل من العمق والبعد عن بقايا المصنع.

أظهر ارتباط Pearson أن ارتباط تركيز الزئبق كان عكسيا وعاليا جدا بالـ pH ($r = -0.88$) وعاليا بمحتوى الرمل ($r = 0.71$).

وعلى أساس محتوى الطين ونسبة المادة العضوية فقد أمكن تحديد الحد الأدنى المسموح به للزئبق في المنطقة المدروسة بـ $1.16 \mu\text{g/g}$. إن تربة المواقع المجاورة لبقايا المصنع والتي تجاوز بها تركيز الزئبق بالطبقة السطحية الحد الأدنى المسموح به فيمكن اعتبارها ملوثة ، بينما تعتبر باقي المواقع خارج مجال التلوث. وقد كان معدل تركيز الزئبق

بغرض تقييم وتحديد معدل وتوزيع الزئبق في التربة المحيطة بمصنع استخلاص الزئبق الموجود بمنطقة عزابة بالشرق الجزائري ولأول مرة بعد أن تم غلقه منذ ثلاث سنوات ، فقد تم تقدير الزئبق الكلي ودراسة الخواص الفيزيائية والكيميائية للتربة في ١٨ موقعا ، تم تقسيمها على أساس البعد عن المصنع إلى ٤ مجاميع: D1 (٨٧٠-٢٣٠٠ متر)، D2 (٢٦٠٠-٣٢٥٠ متر)، D3 (٤٥٠٠-٥٠٠٠ متر) ، D4 (٦٣٠٠-٦٨٥٠ متر) وهذا بكل من الطبقة السطحية (٢٠-٢٠ سم) والطبقة تحت السطحية (٢٠-٤٠ سم).

أوضح تصنيف التربة أنها طينية في خمسة مواقع وطينية رملية في ثلاثة مواقع وطينية سلتية في الباقي ، وتتميز بمحتوى منخفض من المادة العضوية

فيتحد في ظروف هذا التفاعل مع الأكسجين مكونا ثاني أكسيد الكبريت (SO_2) الذي يتطاير مع المخلفات الغازية الناتجة من التفاعل عبر مدخنة الفرن الحراري الخاص بعملية الصهر. وعلى أساس هذا التفاعل يتم الحصول على ٩٥% من الزئبق المعدني المتواجد ضمن صخور الـ HgS ، بينما تتلاشى ٥% على صورة مخلفات غازية وصلبة يتم تفريغها في المحيط المجاور.

إن هذا المصنع قد تم إقفاله منذ سنة ٢٠٠٤ إلا أن عملية التصنيع هذه والتي دامت لما يزيد عن الثلاثين سنة قد خلفت أثرا بيئية لا زالت تعاني منها هذه المنطقة والتي تعتبر من أهم المناطق الزراعية بالشرق الجزائري. وتهدف هذه الدراسة الأولية إلى إجراء تقييم أولي لتأثير التلوث بالزئبق على تربة الأراضي الزراعية المجاورة لبقايا المصنع بعد أن تم إقفاله.

٢- المواد وطرق العمل

١-٢ وصف منطقة الدراسة

تقع منطقة عزابة بولاية سكيكدة على بعد ٥٠٠ كيلومتر إلى الشرق من الجزائر العاصمة بين خطي عرض $36^{\circ} 08' 26''$ و $36^{\circ} 35' 15''$ شمالا وخطي طول $7^{\circ} 20'$ و $7^{\circ} 40'$ غربا، وتقع بقايا مصنع إسماعيل لاستخلاص الزئبق على هضبة Koudiat Ousfan (شكل ١) على بعد ٧ كيلومتر إلى الجنوب الغربي من مدينة عزابة و ٣ كيلومتر شمال مدينة السبت وعلى بعد ٢ كيلومتر من المجمع السكني مشنة الزاوية و ٥ كيلومتر من المجمع السكني رأس الماء. يسود المنطقة مناخ البحر الأبيض المتوسط الذي يتميز بفصل حار وجاف يمتد من شهر مايو إلى شهر سبتمبر وفصل بارد ورطب يمتد من شهر أكتوبر إلى شهر أبريل.

٢-٢ تحضير عينات التربة

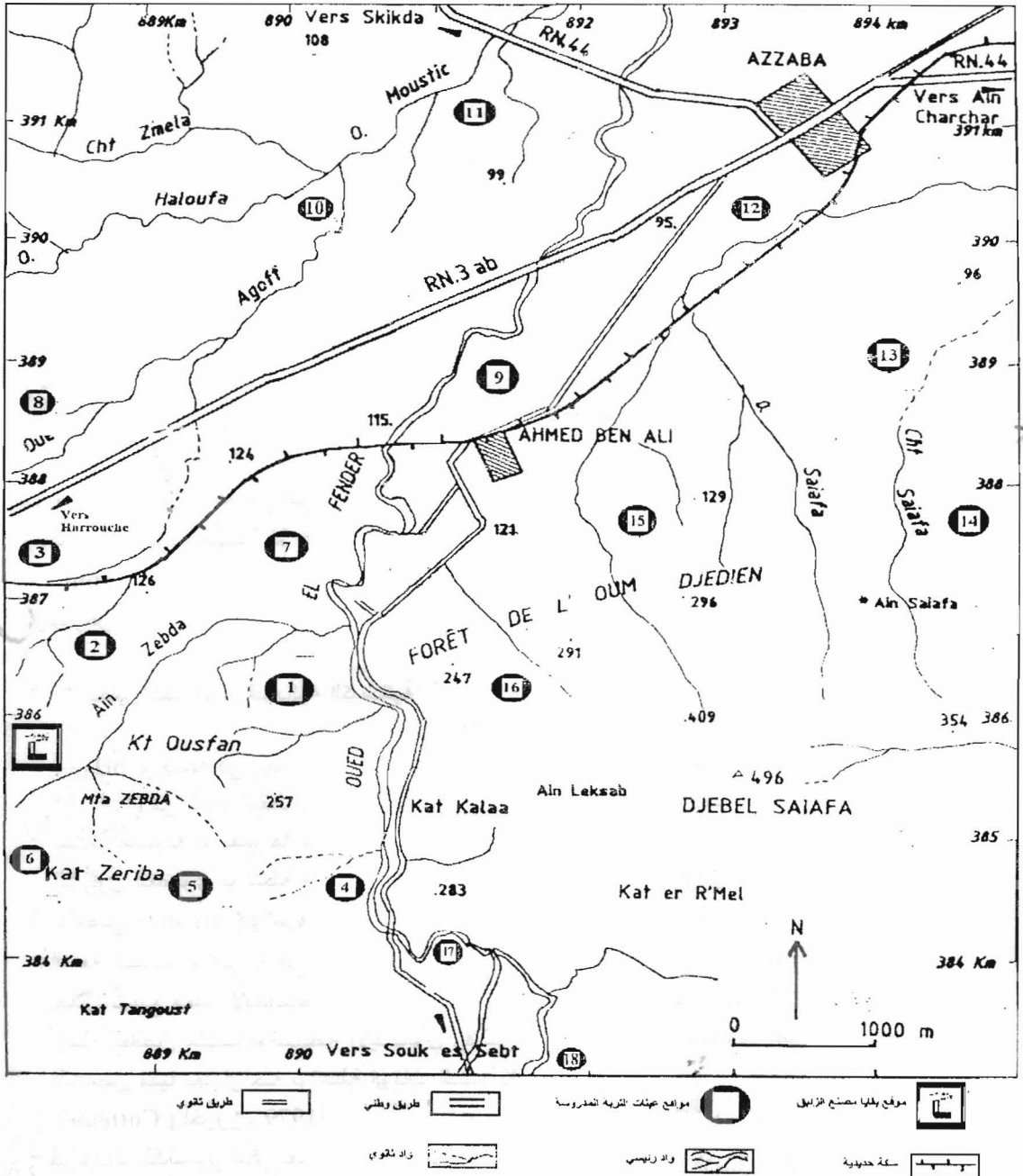
تم تحضير عينات التربة من الأراضي الزراعية المجاورة لمنطقة المصنع، وقد أمكن

الذائب في كل العينات المدروسة دون الحد الأدنى للقياس.

١- المقدمة

يمثل الزئبق أحد المعادن الثقيلة الشديدة السمية؛ وقد اعتبر ملوثا عاما نظرا لإمكانية تحركه لمسافات بعيدة عبر الجو وتراكمه الحيوي (Morrno-Jiménez وآخرون، 2006)، لذا أوليت دراسة سلوكيات الزئبق في المحيط العالمي اهتماما كبيرا منذ الثمانينات (Wang وآخرون، 2003). بعد انتشار الزئبق لمسافات معينة في الجو فإنه يعود ثانية إلى التربة من خلال الترسيب الرطب أو الجاف حيث أن أكثر من ٩٠% منه يدخل إلى النظام البيئي الأرضي وتصبح التربة الحاضن الأكبر للزئبق (Fitzgerald، 1995). يوجد الزئبق في الغلاف الجوي أساسا على صورتين رئيسيتين هما الزئبق المعدني (Hg^0) ومركبات الزئبق الثنائي التكافؤ وكل منها يكون في الحالة الغازية أو مرتبطا بالجسيمات (Lindqvist وآخرون، 1991). وعموما فإن الزئبق العضوي أكثر سمية بالنسبة للحياة من الصور غير العضوية، إلا أنه في بعض الظروف الخاصة فإن الصور غير العضوية يمكن أن تتحول إلى الصور العضوية (WHO، 1976) وأهمها تحول الزئبق من الصور غير العضوية إلى مثيل الزئبق الذي يمثل الصورة الأكثر خطورة والتي تكون وراء التسمم البشري الحاد والمزمع بسبب تميزها بمعدل التراكم الحيوي العالي الناتج عن قابلية ذوبانها بالأغشية الحيوية (WHO، 1976).

في الجزائر أقيم في السبعينات (١٩٧٥) مصنع لاستخلاص الزئبق بمنطقة عزابة بالشرق الجزائري والذي يتم استخراجها من مناجم كبريتيد الزئبق (HgS) الموجودة بالمنطقة. يتم الحصول على الزئبق المعدني من خلال أكسدة كبريتيد الزئبق هوائيا على درجة حرارة ٨٠٠ م حيث يتحول الزئبق إلى الصورة المعدنية الغازية التي يتم تكثيفها وتمييعها إلى الصورة السائلة عن طريق إمرارها في أنابيب تبريد ثم يجمع في قوارير خاصة للتسويق. أما الكبريت



شكل 1 مواقع أخذ عينات التربة المدروسة بمنطقة عزابة

- تم دراسة قوام التربة من خلال تقدير نسبة التوزيع الحجمي لكل من الطين والصلت باستخدام ماصة Robinson على أساس قانون ترسب حبيبات التربة لـ Stokes بعد أن يتم فصل الأجزاء من ٥٠ إلى ٢٠٠ μm بالمناخل ، وتوضح نتائج التحليل على مثلث القوام الأمريكي USDA (Mathieu و Pieltain، 1998).

٢-٤ تقدير الزئبق

تم تقدير الزئبق الذئبي في عينات التربة بطريقة الامتصاص الذري في غياب اللهب على أساس مبدأ Hatch و OTT (1968) وذلك باستخدام جهاز تحليل الزئبق من نوع Colman MAS50 حيث يكون التقدير على أساس أكسدة الزئبق بواسطة مؤكسد قوي (KMnO_4) في وسط عالي الحموضة إلى أيونات Hg^{2+} ثم يعاد اختزال هذه الأيونات (Hg^{2+}) عن طريق كلوريد القصديروز (SnCl_2) إلى الزئبق المعدني Hg^0 الذي يتبخر ويدخل إلى خلية الامتصاص حيث يمر على مصدر ضوئي ($\lambda = 253,8 \text{ nm}$). تقدر النفاذية (% T) ثم تحول إلى ما يقابلها من الامتصاصية (% A = 2 - log T) ، ويحدد تركيز الزئبق من المنحنى القياسي. وقد بلغ الحد الأدنى للقياس بهذه الطريقة (٠,٠٨ $\mu\text{g/g}$) ، وتم تقديره من خلال معدل المحلول القياسي (Blank) مضافا إليه ثلاثة أضعاف الانحراف المعياري (SD) للمحلول القياسي. وقد كان معامل التغير (CV) لمعدل ثلاث قياسات للمحلول القياسي أقل من ١٠ % .

التحليل الإحصائي

تم إجراء التحليل الإحصائي للخواص الفيزيائية والكيميائية للتربة وعلاقتها بمحتوى الزئبق الكلي بالاستعانة ببرنامج Statistica 6 في دراسة اختبار معامل الارتباط لـ Pearson، وتحليل التباين (ANOVA)، وتحليل المكونات الرئيسية (ACP)، والانحدار الخطي.

انتخاب ١٨ موقعا للدراسة يوضحها (الشكل ١). وقد قسمت هذه المواقع على أساس البعد عن مخلفات المصنع إلى أربعة مجموعات تضم كل منها المواقع المتماثلة البعد (الجدول ١). تشمل هذه المواقع أراضي تنتشر بها الزراعات المسقية وأراضي تنتشر بها حقول الزيتون وحقول الفاكهة. من كل حقل تم أخذ خمس (٥) عينات من التربة باستخدام أداة ثقب حديدية، وكل عينة تتكون من خمس تحت عينات أخذت ضمن متر مربع واحد وتخلط مع بعضها لتكون عينة واحدة وذلك على مستوى الطبقة السطحية (عمق ٠-٢٠ سم) والطبقة تحت السطحية (عمق ٢٠-٤٠ سم). وضعت كل عينة في كيس بلاستيكي ثم نقلت إلى المختبر لإجراء التحاليل في المختبر .

تم تجفيف التربة هوائيا على درجة حرارة الغرفة، وبعد هرس التربة قليلا تم غربلتها بمنخل ذو ثقب ٢ mm، وحفظ هذا الجزء الأخير في علب على درجة حرارة ٤ م° إلى غاية إجراء التحاليل.

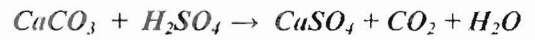
٢-٣ تحليل الخواص الفيزيائية الكيميائية

- $\text{pH}_{(1120)}$ تم قياسه في معلق التربة والمحضر بنسبة (١ : ٢,٥) في الماء المقطر.

- المادة العضوية تم تقديرها على أساس أكسدة الكربون العضوي بواسطة $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ في وسط حامضي (Cottenie وآخرون، 1979).

- السعة التبادلية الكاتيونية (س ت ك) تم تقديرها من خلال تشييع معقد الإدمصاص بأيونات NH_4^+ ثم غسل الفائض منها بواسطة الإيثانول وقدر المدمص منها بعد إزاحته بواسطة أيونات K^+ (Cottenie وآخرون، 1979).

- كربونات الكالسيوم أمكن تقديرها من خلال حساب كمية حمض الكبريتيك (H_2SO_4) التي تتفاعل مع CaCO_3 وفق التفاعل



إن H_2SO_4 الذي يضاف بفائض تعاد معايرته بواسطة NaOH (Cottenie وآخرون، 1979).

جدول رقم ١. توزيع المواقع على أساس البعد عن المصنع

الموقع	البعد (متر)	المجال (متر)
١	١٧٥٠	D ١ ٢٣٠٠-٨٧٠
٢	١١٠٠	
٣	١٥٠٠	
٤	٢٣٠٠	
٥	١٥٠٠	
٦	٨٧٠	
٧	٢٦٠٠	D ٢ ٣٢٥٠-٢٦٠٠
٨	٢٨٠٠	
١٦	٣٢٥٠	
١٧	٣٢٠٠	
١٠	٥٠٠٠	D ٣ ٥٠٠٠-٤٥٠٠
٩	٤٥٠٠	
١٥	٥٠٠٠	
١٨	٤٧٠٠	
١١	٦٣٠٠	D ٤ ٦٨٥٠-٦٣٠٠
١٢	٦٧٥٠	
١٣	٦٨٥٠	
١٤	٦٧٥٠	

٣- النتائج

٣-١ خصائص التربة

٣-١-١ القوام

(البعد D1) قد احتوت على نسبة أقل من السلت مقارنة بالباقي من المواقع (شكل B٣). أما محتوى الرمل فقد كان أكثر ارتفاعا في الموقع ذات التربة الطمية الطينية الرملية (٤,٥,٦) وشهد ارتفاعا مع زيادة العمق في جميع المواقع ماعدا المواقع ١٤، ١٥، ١٦، ١٨ (شكل A٤). كما أن نسبته كانت عالية بالمواقع القريبة من المصنع ثم تنخفض لتظل ثابتة مع زيادة البعد (شكل B٤).

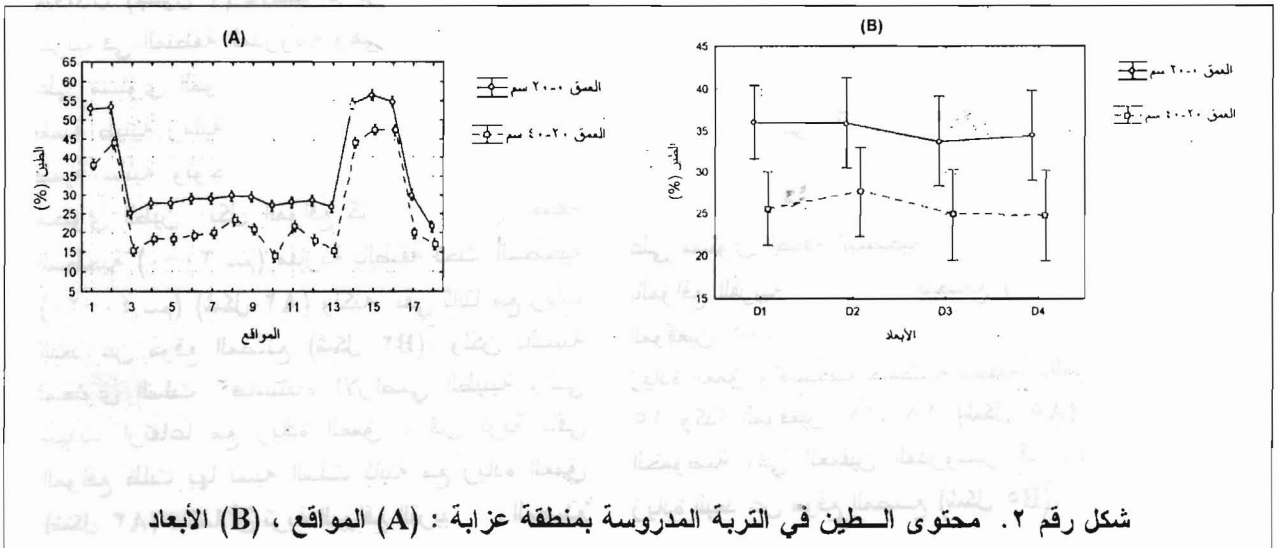
٣-١-٢ الحموضة

تميزت تربة المنطفة المدروسة بأنها حامضية على مستوى الطبقة السطحية، وكانت أكثر حموضة بالمواقع القريبة ١-٦ من المصنع (البعد D1) وكذا الموقعين ١٥، ١٦؛ إلا أن هذه الحموضة خفت مع زيادة العمق وأصبحت حامضية مخففة بالمواقع ٧-١٥ وكذا الموقعين ١٧، ١٨ (شكل A٥). كما أن الحموضة وفي العمقين المدروسين قد ارتفعت مع زيادة البعد عن موقع المصنع (شكل B٥).

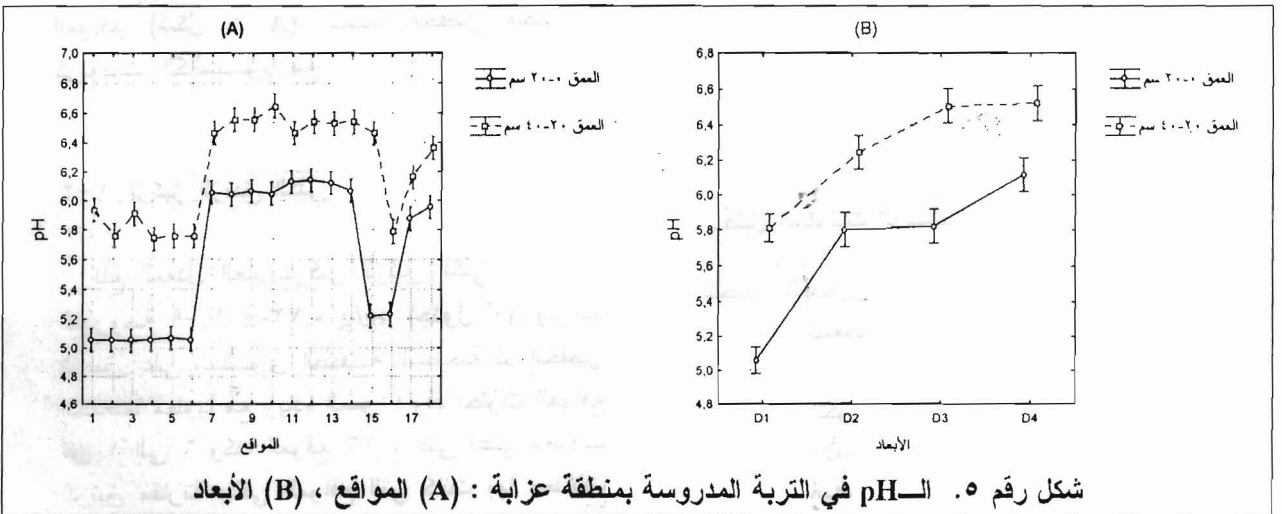
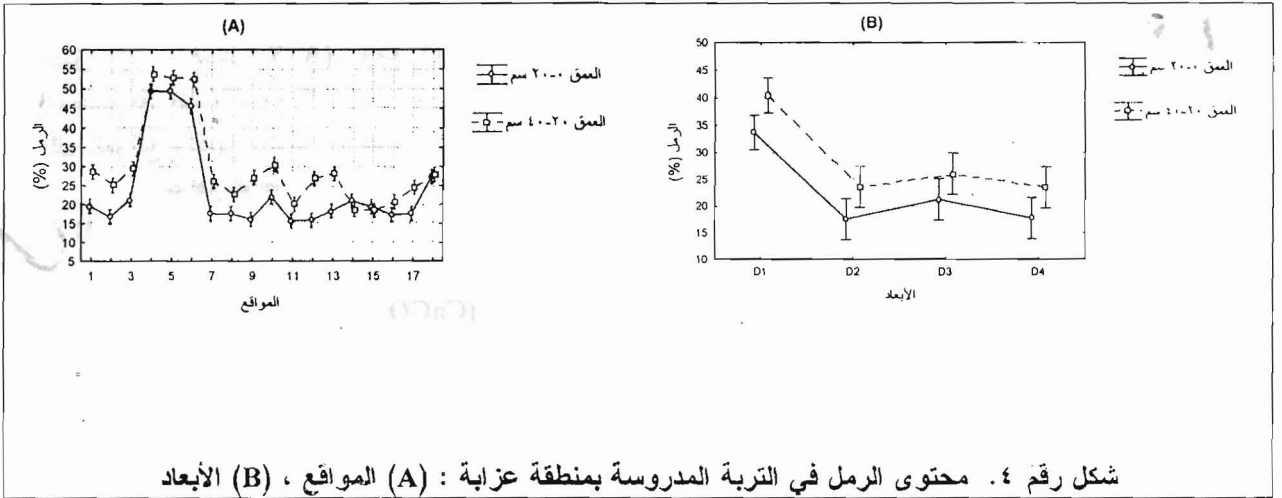
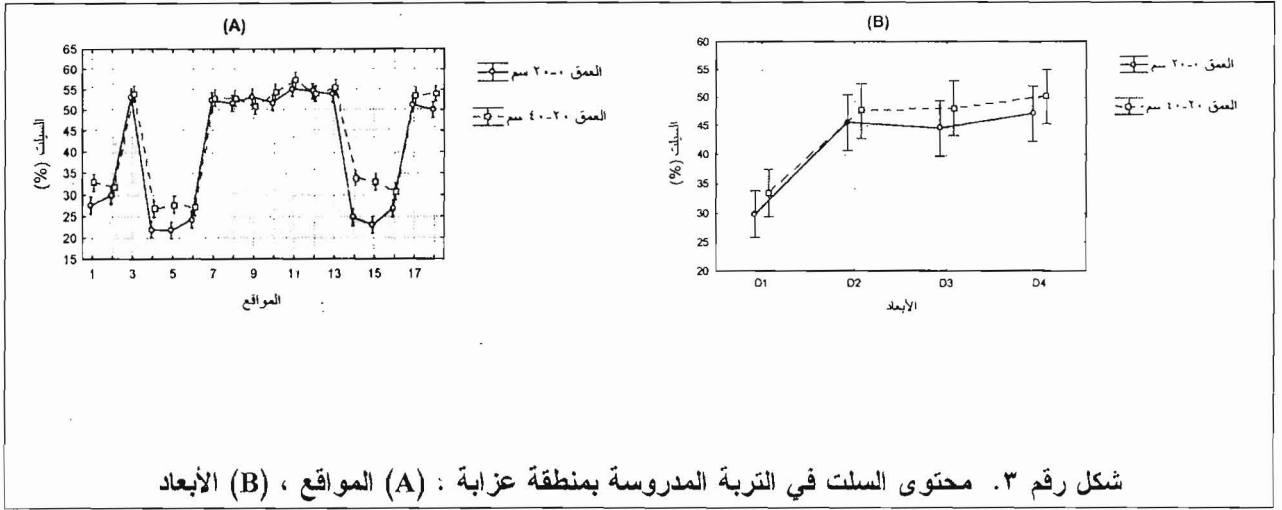
من خلال تصنيف التربة على أساس مثلث USDA (جدول ٢) يلاحظ أنه توجد ثلاثة أنواع من الترب في المنطقة المدروسة وهي تربة طينية وتوجد على مستوى المواقع ١، ٢، ١٤، ١٥، ١٦ وتربة طمية طينية رملية وتوجد بالمواقع ٤، ٥، ٦ وتربة طمية سلتية وتوجد على مستوى بقية المواقع. إن محتوى الطين بكل المواقع كان عالياً في الطبقة السطحية (٠-٢٠ سم) مقارنة بالطبقة تحت السطحية (٢٠-٤٠ سم) (شكل A٢) ولكنه بقي ثابتا مع زيادة البعد عن موقع المصنع (شكل B٢). ولكن بالنسبة لمحتوى السلت فباستثناء الأراضي الطينية والتي شهدت ارتفاعا مع زيادة العمق، فإن تربة باقي المواقع ظلت بها نسبة السلت ثابتة مع زيادة العمق (شكل A٣)؛ كما أن تربة المواقع القريبة من المصنع

جدول ٢. قوام تربة المواقع المدروسة بمنطقة عزابة

المواقع	الرمل %	السيلت %	الطين %	قوام التربة
١	٢٤,١٣	٣٠,٢٠	٤٥,٤٧	طينية
٢	٢٠,٩٧	٣٠,٧٩	٤٨,٦٧	طينية
٣	٢٥,٣٣	٥٣,٦١	٢٠,٣٦	طمية سيلتية
٤	٥١,٦٤	٢٤,٣٩	٢٣,٠٧	طمية طينية رملية
٥	٥١,١٣	٢٧,٧٧	٢٣,١٠	طمية طينية رملية
٦	٤٩,٠٢	٢٥,٨١	٢٤,١٨	طمية طينية رملية
٧	٢١,٨٦	٥٢,٦٤	٢٤,٥٠	طمية سيلتية
٨	٢٠,١٣	٥٢,٢٧	٢٦,٥٩	طمية سيلتية
٩	٢١,٦٧	٥٢,٠٩	٢٥,٢٤	طمية سيلتية
١٠	٢٦,٣١	٥٣,١٤	٢٠,٥٦	طمية سيلتية
١١	١٧,٩٠	٥٦,٢٩	٢٤,٩٢	طمية سيلتية
١٢	٢١,٤٠	٥٤,٣١	٢٣,٣٠	طمية سيلتية
١٣	٢٣,٢٤	٥٤,٧٢	٢١,٠٤	طمية سيلتية
١٤	١٩,٨٧	٢٩,٢٠	٤٩,١٦	طينية
١٥	١٨,٩٦	٢٧,٩٤	٥٢,٠٦	طينية
١٦	١٩,٠٤	٢٨,٨١	٥١,٠٥	طينية
١٧	٢١,١٠	٥٢,٥٥	٢٤,٩٥	طمية سيلتية
١٨	٢٧,٦٧	٥٢,٠١	١٩,٣٢	طمية سيلتية



شكل رقم ٢. محتوى الطين في التربة المدروسة بمنطقة عزابة : (A) المواقع ، (B) الأبعاد



٣-١-٣ المادة العضوية

تميزت التربة المدروسة بمحتوي منخفض من المادة العضوية على مستوى العمقين المدروسين. وقد تركزت المادة العضوية بالطبقة السطحية ثم انخفضت معنوياً مع زيادة العمق (شكل A٦) إلا أنها ظلت ثابتة مع زيادة البعد عن المصنع (شكل B٦).

٣-١-٤ السعة التبادلية الكاتيونية (س ت ك)

تابنت السعة التبادلية الكاتيونية كثيراً بين تربة المواقع المدروسة، كما أن الفارق بين العمقين المدروسين لم يكن معنوياً سوى في المواقع ١٠ إلى ١٣ إذ ارتفعت السعة التبادلية الكاتيونية مع زياد عمق التربة (شكل A٧). ومع زيادة البعد عن المصنع فقد ظلت السعة التبادلية الكاتيونية متماثلة بين كل المواقع ولكنها شهدت انخفاضاً مع زيادة العمق ابتداءً من المواقع الواقعة على مجال البعد D2 (شكل B٧).

٣-١-٥ كربونات الكالسيوم (CaCO₃)

في كل المواقع المدروسة لم يكن هناك أي فرق في محتوى كربونات الكالسيوم بين العمقين المدروسين. إلا أن المواقع من ١٣ إلى ١٨ كان بها معدل كربونات الكالسيوم أقل مقارنة بالباقي من المواقع (شكل A٨). كما إنخفض محتوى كربونات الكالسيوم مع زيادة البعد عن المصنع (شكل B٨).

٣-٢ تركيز الزنبق الكلي

بلغ المعدل العام لتركيز الزنبق الكلي في التربة المدروسة $1,09 \pm 0,72 \mu\text{g/g}$ (جدول ٣). وتراكم الزنبق على مستوى الطبقة السطحية ثم انخفض انخفاضاً معنوياً مع زيادة العمق؛ وقد احتوت المواقع من ١ إلى ٦ وكذا الموقع ١٦، على أعلى معدلات للزنبق مقارنة بباقي المواقع التي كانت بها معدلات للزنبق متقاربة (شكل A٩). وكانت المواقع القريبة

من مخلفات المصنع (البعد D1) أكثر عرضة للزنبق والذي يتناقص مع زيادة البعد (شكل B٩). قيم تركيز الزنبق النشط والذي يتمثل في كل من الصور الذائبة والصور القابلة للتبادل كانت كلها دون الحد الأدنى للقياس.

٣-٣ تحديد الحد الأدنى لتركيز الزنبق المسموح به

إن قيمة الحد الأدنى المسموح به لتركيز الزنبق في التربة هو $0,05 \mu\text{g/g}$ (Adriano وآخرون، ١٩٩٥). والقيم المرجعية لكل المعادن مبنية على أساس عينات من التربة تحتوي ١٠ % طين و ٢ % مادة عضوية. وأما الحد الأدنى المسموح به لأي معدن في التربة التي تختلف في محتواها من الطين والمادة العضوية عن التربة المرجعية يمكن حسابه وفقاً للمعادلة التالية

$$N_{(X,Y)} = \frac{A + XB + Y}{A + 10B + 2C}$$

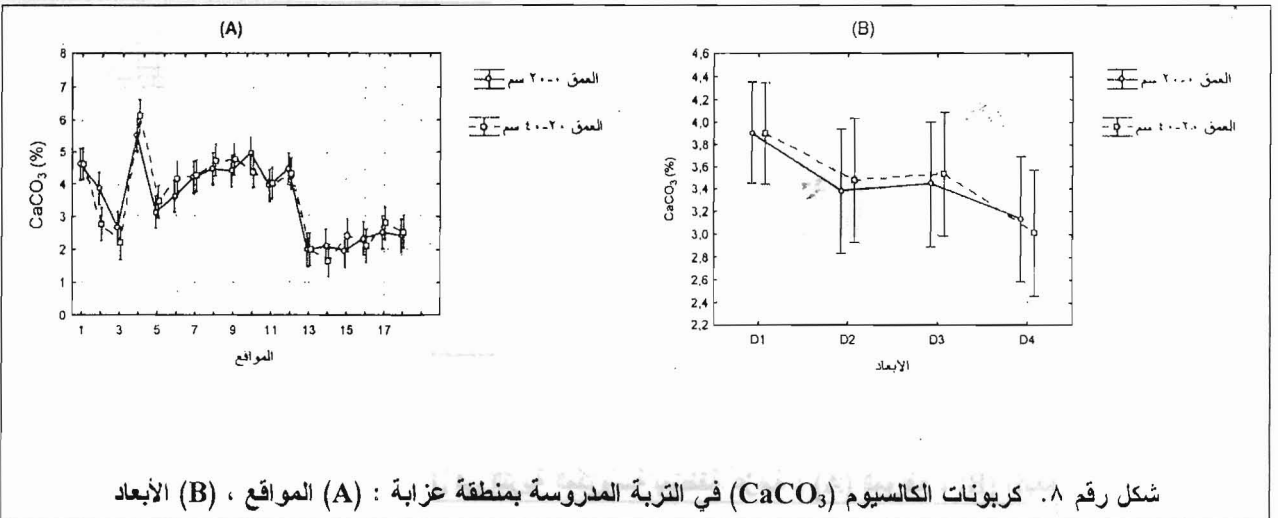
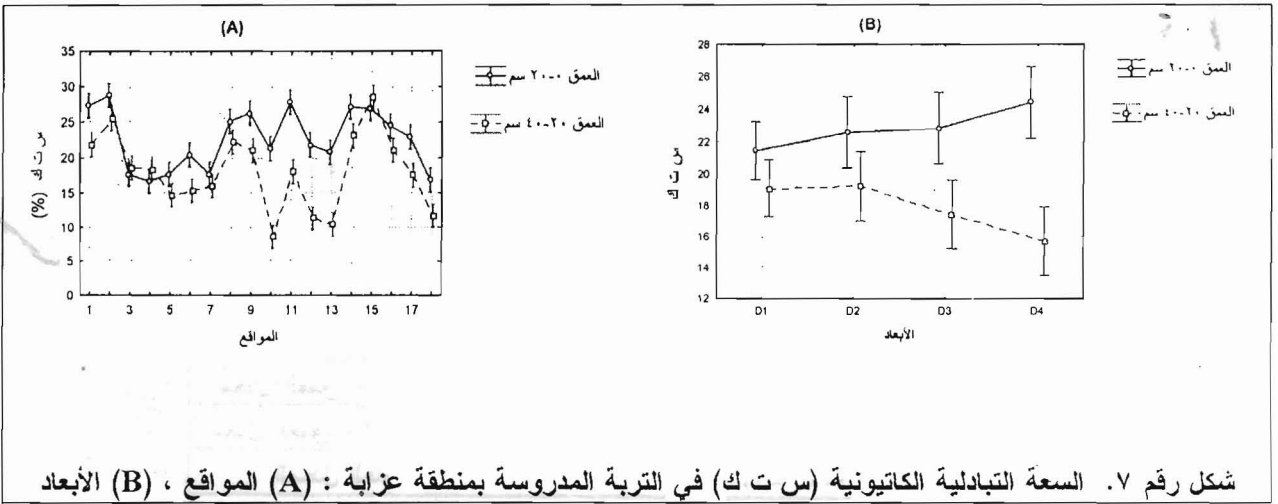
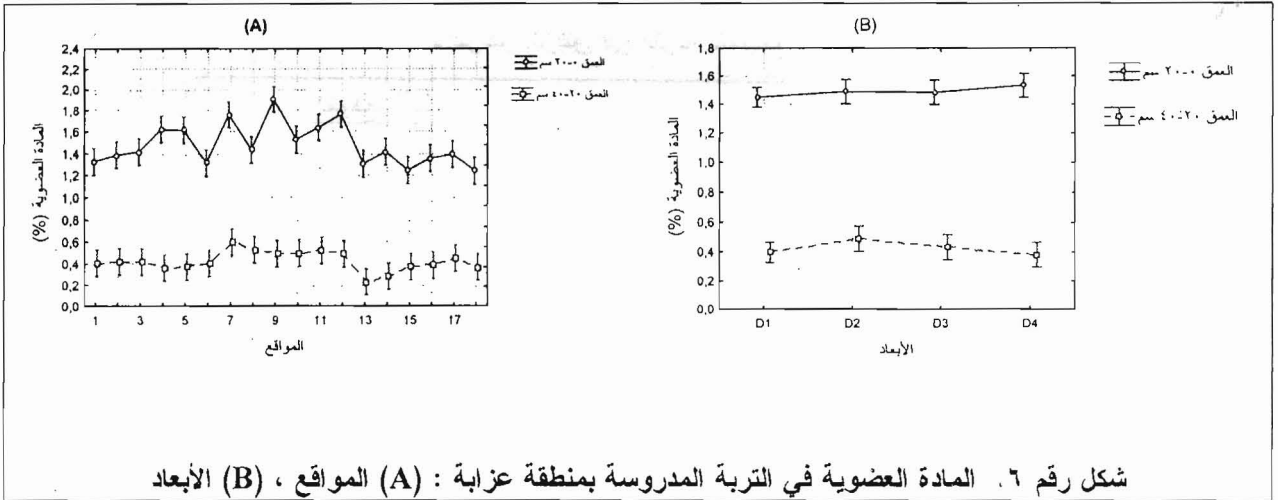
حيث: X = نسبة الطين في عينة التربة المدروسة.
Y = نسبة المادة العضوية في عينة التربة المدروسة.

A, B, C ثوابت خاصة بكل معدن قيد الدراسة؛
وفي حالة الزنبق فإن $A = 0,05 = B = 0,0046$, $O = C$.

ولذا وعلى أساس المعدل العام لكل من الطين والمادة العضوية يكون الحد المسموح به للزنبق في التربة المدروسة مساوياً لـ $1,16 \mu\text{g/g}$ (جدول ٤).

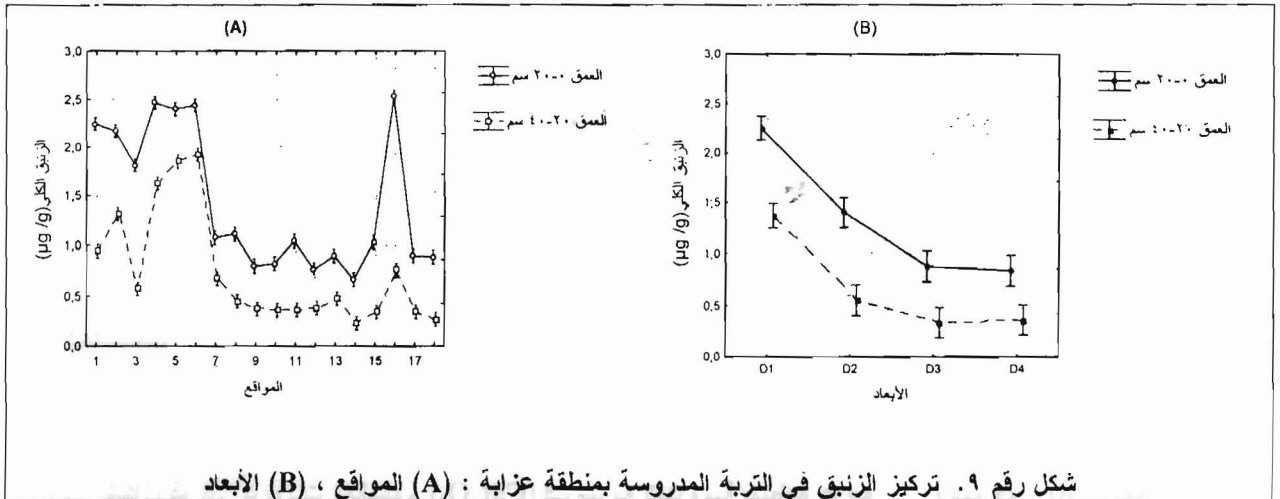
٣-٤ تحليل المكونات الرئيسية (ACP)

أستخدم التحليل العاملي باستعمال الـ ACP بغرض تجميع المعطيات المتحصل عليها في توافق خطية قصد تقييم مدى أهميتها. وعلى هذا فإن العامل الذي يكون له التأثير الأكبر في التآلف الخطي للمحور الأول هو الذي يعتبر الأكثر أهمية من الناحية الإحصائية. بلغت نسبة التباين التراكمي للـ ACP $70,95\%$ توزعت بين المكون الرئيسي



جدول ٣. المعدل العام لتركيز الزئبق في التربة بالمواقع المدروسة بمنطقة عزابة

الموقع	الزئبق الكلي ($\mu\text{g/g}$)
١	0.69 ± 1.092
٢	0.45 ± 1.739
٣	0.66 ± 1.192
٤	0.45 ± 2.043
٥	0.31 ± 2.124
٦	0.28 ± 2.181
٧	0.21 ± 0.871
٨	0.35 ± 0.782
٩	0.23 ± 0.584
١٠	0.24 ± 0.589
١١	0.11 ± 0.702
١٢	0.20 ± 0.572
١٣	0.22 ± 0.685
١٤	0.23 ± 0.447
١٥	0.36 ± 0.685
١٦	0.96 ± 1.642
١٧	0.29 ± 0.618
١٨	0.33 ± 0.578
معدل العمق ٠-٢٠ سم	0.71 ± 1.44
معدل العمق ٢٠-٤٠ سم	0.55 ± 0.76
المعدل العام	0.72 ± 1.09



شكل رقم ٩. تركيز الزئبق في التربة المدروسة بمنطقة عزابة : (A) المواقع ، (B) الأبعاد

جدول ٤. الحد الأدنى لتركيز الزئبق المسوح به في التربة على أساس نسبة كل من الطين والمادة العضوية بمنطقة عزابة

المعدل العام	
الزئبق الكلي ($\mu\text{g/g}$)	$0,72 \pm 1,09$
المادة العضوية (%)	$0,57 \pm 0,95$
الطين (%)	$12,97 \pm 30,42$
الحد الأدنى المسوح به ($\mu\text{g/g}$)	١,١٦

عاليا ($r = 0.71$) مع محتوى الرمل (شكل C11) قد تناقص معنويا ($r = -0.75$) مع تزايد البعد عن موقع بقايا المصنع (شكل D11). ولم يبد العمق سوى ارتباطا واحدا وكان عكسيا وعاليا جدا مع المادة العضوية ($r = -0.93$) (شكل E11). أما السعة التبادلية الكاتيونية فلم يكن لها ارتباط سوى مع محتوى الطين ($r = 0.81$).

٤- المناقشة

تطابق تحليل المكونات الرئيسية (ACP) (شكل B10) مع عملية تصنيف التربة على أساس القوام حيث توزعت المواقع المدروسة في ثلاثة مجاميع رئيسية متباينة (طينية، طمية طينية رملية، وطمية سلتية). وتميزت هذه التربة في مجموعها بسعة تبادلية كاتيونية متوسطة ومحتوى منخفض من المادة العضوية حسب MCF (1974). واتضح من خلال هذا التحليل أن الـ pH يمثل أهم العوامل التي تتحكم في سلوك الزئبق بتربة المنطقة المدروسة. ولعله نتيجة لعمليات صهر الـ HgS في الماضي فقد أدى انتشار غاز الـ SO_2 من مدخنة الفرن وتوضعه في المناطق المجاورة إلى زيادة حموضة التربة، لذا كانت تربة المواقع الأقرب من المصنع أكثر تأثرا بالتوضع الحمضي وعمليات التآكل الطبيعي مقارنة بتربة المواقع الأبعد.

للمحور الأول (٤٣,٣٠%) و المكون الرئيسي للمحور الثاني (٢٧,٦٥%) (شكل A10). ويبين إسقاط قيم العوامل المدروسة على مجال الـ ACP المحدد بالمحورين الأول والثاني المبينة في الجدول ٥، أن أقوى ارتباط للمحور الأول كان مع الـ pH ($r = -0.94$)، بينما كان أقوى ارتباط للمحور الثاني مع الطين ($r = -0.88$). وهذا يعني أن التأثير الأقوى في التربة المدروسة يعود إلى عامل الـ pH.

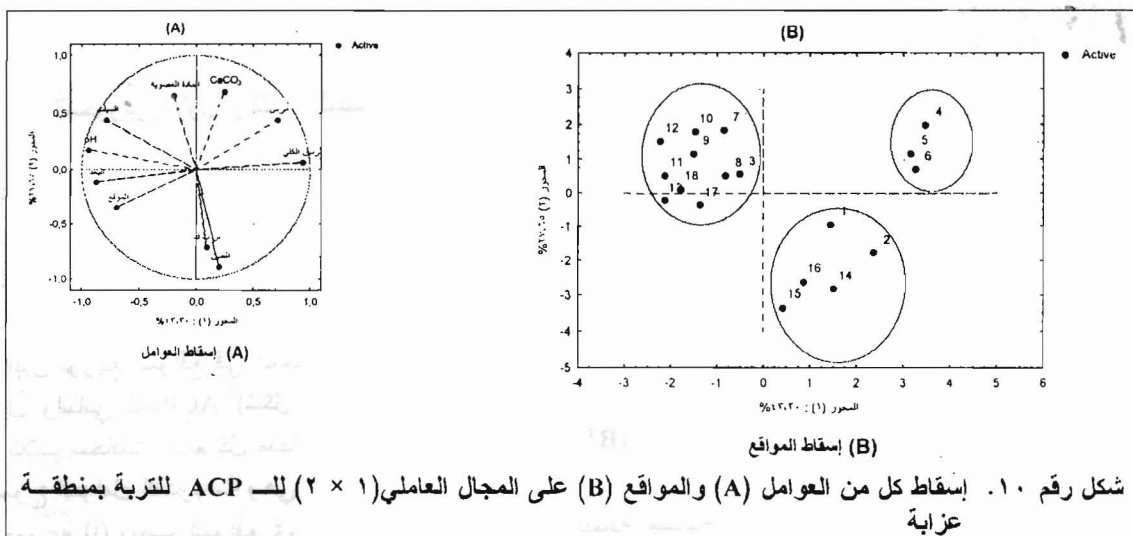
يبين توزيع المواقع في المجال المحدد بالمحورين الأول والثاني للـ ACP (شكل B10) أنها انتشرت في ثلاث سحابات تضم كل منها المواقع المشتركة في مجموع العوامل المدروسة وهي كما يلي: المجموعة (أ) وتضم المواقع ٤، ٥، ٦؛ والمجموعة (ب) وتضم المواقع ١، ٢، ١٤، ١٥، ١٦؛ والمجموعة الثالثة وتضم بقية المواقع.

٣-٥ التأثير المتداخل بين العوامل المدروسة

يبين (الجدول ٦) معاملات الارتباط بين مختلف العوامل المدروسة، ويتضح من خلال الانحدار الخطي أن الـ pH قد أبدى ارتباطا عكسيا عاليا جدا ($r = -0.88$) مع الزئبق الكلي (شكل A11) وارتباطا طرديا عاليا ($r = 0.69$) مع محتوى السلت (شكل B11). إن الزئبق الكلي الذي أظهر ارتباطا طرديا

جدول ٥ . إحدائيات إسقاط العوامل المدروسة على مجال الـ ACP

المحور (٢)	المحور (١)	
٠,٣٤-	٠,٦٩-	المواقع
٠,١١-	٠,٨٧-	البعد
٠,٠٦٨	٠,٩٣	الزئبق الكلي
٠,١٨	٠,٩٤-	pH
٠,٦٥	٠,٢٠-	المادة العضوية
٠,٦٩	٠,٢٤	CaCO ₃
٠,٧١-	٠,٠٨	س ت ك
٠,٨٨-	٠,٢١	الطين
٠,٤٤	٠,٧٨-	السيلت
٠,٤٤	٠,٧١	الرمل



نحو الأسفل . وقد تطابق هذا مع ما لاحظته Tomiyasu (2003) من تراكم للزئبق البركاني على مستوى عمق الـ ٥ سم الأولى من الطبقة السطحية واحتفاظ الطبقة تحت السطحية بتراكيز التخليق الصخري الأصلية ومع ما أبداه Biester وآخرون (2002 a) في دراسته لتربة ثلاث مناطق مختلفة تتعرض للتلوث بالزئبق من مصانع الصودا والكلور بأوروبا. كما أوضحت بحوث أجريت على تربة رملية بجنوب إفريقيا سلوثة بالمخلفات الصناعية أن الزئبق يتم تقييده على مستوى الطبقة السطحية (Macnab وآخرون، 1997). وبين

حسب Steinnnes (1997) فإنه عند قيم pH التي تتحصر بين ٤,٦-٦,٨٦ فإن كل من أكاسيد الحديد والطين المعدني تساهم بكفاءة في إدمصاص أيونات الـ Hg²⁺ ويكون أقصى إدمصاص عند pH=7. أما عند pH ٤-٤,٦ فيتوقع أن تكون المادة العضوية هي المسؤول الأول عن إدمصاص الزئبق (Do Valle وآخرون، 2005).

يبدو أن فترة استخلاص الزئبق الطويلة قد خلفت كميات هامة من الزئبق تراكمت على مستوى الطبقة السطحية للتربة وأن الزئبق الذي تراكم خلال هذه الفترة ظلّ شديد الثبات وقليل الذوبان ومقيد الحركة

جدول ٦. قيم معامل الارتباط بين عوامل التربة المدروسة بمنطقة عزابة

العمق	البعد	الزئبق الكلي	pH	المادة العضوية	CaCO ₃	س ت ك	الطين	السلت
العمق								
البعد	٠,٠-							
الزئبق الكلي	٠,٣٠-	*٠,٧٥-						
pH	*٠,٣٧	*٠,٧٨	*٠,٨٨-					
المادة العضوية	*٠,٩٣-	٠,٠١	٠,٢٢	٠,٢٣-				
CaCO ₃	٠,٠٠	٠,٢٥-	٠,٢٦	٠,٠٠-	٠,٢٢			
س ت ك	٠,٢٤-	٠,١٤-	٠,٠٧	٠,٢٤-	٠,١٩	٠,١٣-		
الطين	٠,١٩-	٠,٠٥-	٠,١٠	٠,٢٩-	٠,٠٦	٠,٣٦-	٠,٨١*	
السلت	٠,٠٦	٠,٥١	٠,٧١-	*٠,٦٩	٠,١٠	٠,٠١	٠,٤١-	٠,٥٩-
الرمل	٠,١٣	٠,٥٥-	*٠,٧١	٠,٤٨-	٠,١٦-	٠,٤٠	٠,٤١-	٠,٤٣-

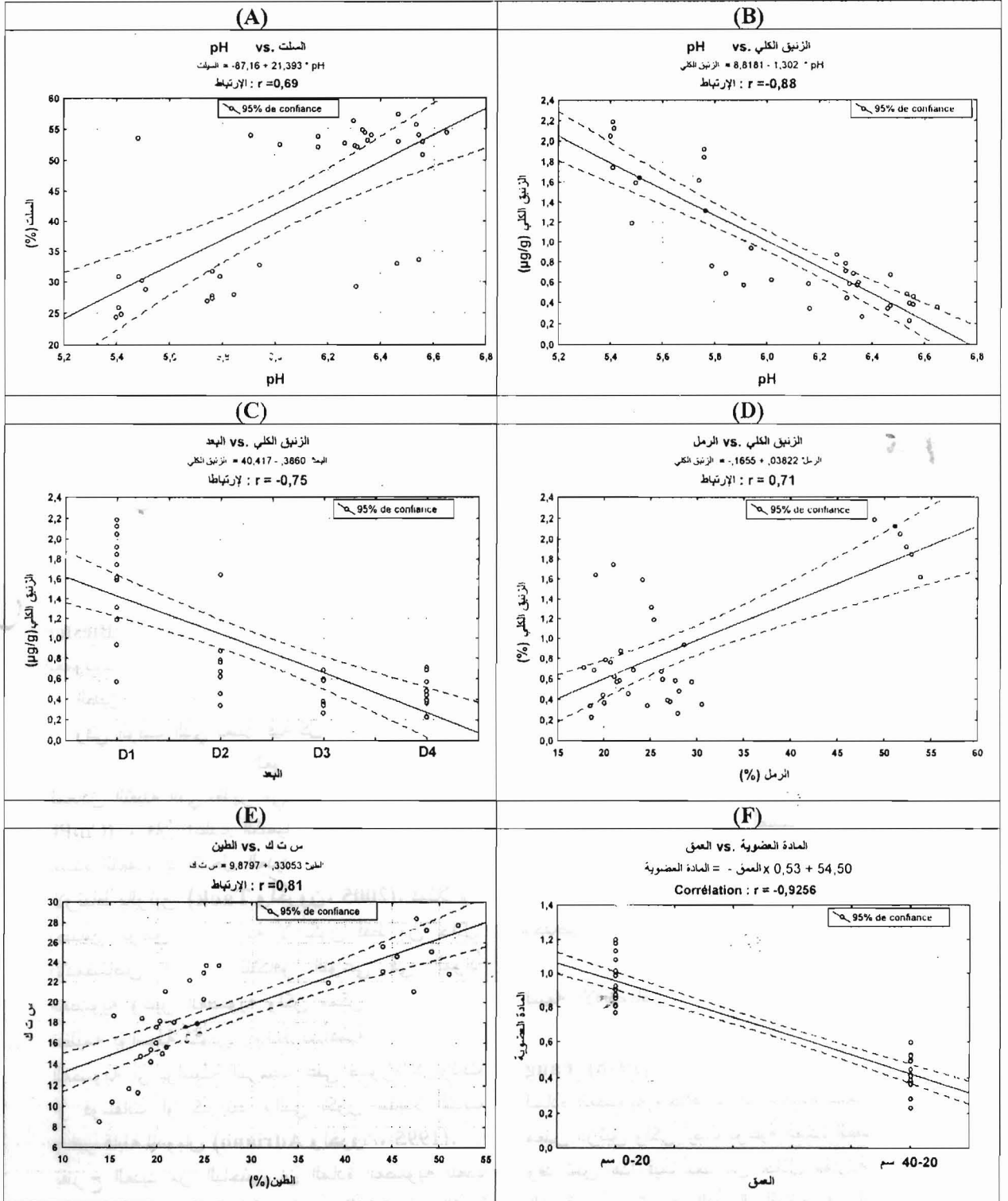
* قيم منبوية عند $p < 0.05$

هذا يمكن أن يعزى إلى الدورات الزراعية المتكررة في المواقع المدروسة وإلى الظروف المناخية السائدة خاصة عملية تبادل الفصول الرطبة والجافة والتي تساهم في زيادة سرعة معدل تمعدن المادة العضوية. كما أن التوضع الحمضي للـSO₂ الذي قد يؤثر على خواص التربة يمكن أن يؤدي إلى هدم جزء هام من المادة العضوية. وقد يكون لعملية التجزؤ الفيزيائي للمادة العضوية مثل التحلل والإدمصاص وعملية الميثلة الميكروبية اللاهوائية للزئبق دورا هاما في انخفاض الزئبق بالطبقة تحت السطحية (Schuster, 1991). أشار Trost و Bisque (1972) إلى أن السعة الإدمصاصية للمواد الغنية بالدبال تكون أكبر مقارنة بالطين. إلا أن مراجعة هذه النتائج من قبل Fang (1978) و Landa (1978) بينت أن كمية المادة العضوية وحدها ليست محددة لسعة إدمصاص معدن الزئبق ولكن أيضا نوعية المادة العضوية ذاتها. وقد تبين هذا فيما بعد من خلال مقارنة إدمصاص التربة مع محتوى الدبال للزئبق في أراضي ذات غطاءات نباتية متنوعة (Hissler و Probst, 2006).

Biester وآخرون (2002 b) أن الهجرة العمودية للزئبق تقل في التربة ذات المحتوى العالي من الطين.

وفي الوقت الذي يعتبر فيه كل من محتوى الطين والكربون العضوي أهم العوامل التي تحدد احتباس المعادن الثقيلة التي تظهر في صورة كاتيونات (Zn, Cu, Pb)، فإن أغلب الكيمياء البيئية للزئبق تكون شديدة التحد، إذ تتدخل العديد من الآليات في تنظيم الارتباط بالزئبق (Tack وآخرون، 2005). فمثلا إن احتباس الزئبق في التربة لا يكون فقط من خلال الإدمصاص الأيوني للتكافؤ النوعي في المواد العضوية وغير العضوية ولكن ممكن أيضا أن يتم تنظيمه بواسطة تكوين روابط تساهمية مع المركبات العضوية أو بواسطة الترسيب على صورة كربونات أو فوسفات أو كبريتيد والتي تكون شديدة الثبات وغير قابلة للذوبان (Adriano وآخرون، 1995).

يقترح العديد من الباحثين أن المادة العضوية تلعب دورا رئيسيا هاما كحامل رئيسي للزئبق في التربة (Takashi وآخرون، 2003). إلا أن التغيير العمودي لنسبة المادة العضوية لم يكن له أي ارتباط مع تركيز الزئبق الكلي في التربة المدروسة. ولعل



شكل رقم ١١. التداخل المعنوي بين عوامل التربة المدروسة

أن تتحرر منه الصور الميسرة للكائنات الحية في ظل النشاط الميكروبي المتاح والخواص الكيميائية والفيزيائية السائدة في التربة ، ولكن لا تعطي أي فكرة عن الصور الميسرة والتي تمثل المصدر الحقيقي للتلوث البيئي بالتربة.

عادة يعتمد في تقييم التلوث البيئي للتربة على المعدلات المرجعية للمنطقة المدروسة ، ولكن نظرا لعدم وجود أي معدل مرجعي رسمي للزئبق سواء على مستوى المنطقة أو على مستوى الوطن ، فقد اعتمدنا في تقييمنا للتلوث بالزئبق على المقارنة بالحد الأدنى المسموح به لتربة المنطقة قيد الدراسة. وبما أن الصور الذائبة للزئبق في محلول التربة كانت كلها دون الحد الأدنى للقياس ، فقد اعتمدنا في المقارنة على الحد الأدنى المسموح به للزئبق الكلي وبالتالي نعتبر أن التربة ملوثة في المواقع التي يتجاوز بها تركيز الزئبق الكلي في التربة الحد المسموح به للمنطقة.

على هذا يمكن اعتبار أن تربة الطبقة السطحية للمواقع القريبة من بقايا المصنع (المواقع ١-٦ وكذا الموقع ١٦) لا زالت تحت تأثير التلوث بالزئبق رغم مرور ثلاث سنوات على غلق المصنع لاحتوائها على تراكيز أعلى من الحد الأدنى المسموح به (١,١٦ $\mu\text{g/g}$) (جدول ٤) ؛ ولعل هذا يعزى إلى المخلفات الصلبة والتي لازالت عرضة لتأثير العوامل المناخية المختلفة؛ على حين تعتبر بقية المواقع خارج مجال التلوث. إلا أن تركيز الزئبق بتربة هذه المواقع لا يشكل خطرا كبيرا ، ويمكن اعتماد هذه المواقع للزراعة لكون أن الصور الذائبة للزئبق كانت منخفضة جدا ودون الحد الأدنى للقياس.

التشكرات

نتوجه بالشكر إلى الأستاذة الدكتورة السيدة راشد وليدة رئيسة مخبر البيولوجيا والبيئة على مساعدتها في توفير الكيماويات اللازمة لهذا البحث، والأستاذ الدكتور السعيد محمود حسيني هلال رئيس قسم الميكروبيولوجيا والمناعة بكلية الصيدلة جامعة الأزهر على مساعدته العلمية ، والدكتور حميدشي عبد الحفيظ على توجيهاته القيمة في مجال الإحصاء.

حسب Gotoh وآخرون (1978) فإن جزءا من المعادن ثنائية التكافؤ بالتربة يكون متحداً في معقدات مرتبطة مع المادة العضوية، ووجود المعدن يجعل المادة العضوية في المعقد غير قابلة للذوبان في محلول التربة؛ وهذه المعقدات الثابتة يعتقد أنها تتكون من خلال ارتباط الزئبق مع مجاميع الكاربوكسيل (COOH) ومجاميع الهيدروكسيل الفينولية للمركبات الدبالية خاصة حمض الهيوميك (humic) وحمض الفلفيك (fulvic)، وبعد هذا الارتباط فإنه ولا معدن بما في ذلك النحاس الذي يكون أشد المعقدات ثباتا لأيونات المعادن الثنائية يستطيع أن يستبدل مع الزئبق عندما يصبح هذا الأخير مرتبطاً مع أحماض الهيوميك والفلفيك. إن اتحاد الزئبق يمكن أن يتم بكفاءة بواسطة الأحماض الأمينية والبروتينات المحتوية على مجاميع الكبريت والتي تمثل أحد المكونات الشائعة في المادة العضوية ولعل هذه الآلية هي السبب الرئيسي لحركية الزئبق في التربة في حالة الـ pH المرتفع . وتشير العديد من المراجع إلى أن تركيز الزئبق في التربة يتأثر بمحتواها من الطين وتوجد في الكثير من الحالات علاقة خطية بينهما (Schuster, 1991)؛ إلا أن غياب الارتباط بين محتوى الطين والزئبق الكلي يقوي احتمال أن المعقدات العضوية للزئبق قد تكون مدمصة ضمن حبيبات الطين. أي أن الزئبق في التربة المدروسة لا يكون مرتبطاً بصورة مباشرة بالطين؛ وبعد هدم المادة العضوية أثناء دراسة قوام التربة تحرر الزئبق مع المادة العضوية المتحللة وقد تجلى ذلك في الارتباط المنعدم بين كل من الزئبق ومحتوى الطين. إن الارتباط الطردي العالي للزئبق من جهة أخرى مع محتوى الرمل ($r = 0.71$) قد يوحي أن الصور غير العضوية هي الأكثر سيادة في هذه التربة وعضد هذا بحوث سابقة أجريت في المنطقة بينت أن الزئبق الموجود في المنطقة يكون في أغلبية مترسبا على صورة كبريتيد الزئبق (Kakeliya وآخرون، 1976).

إن طريقة تقدير المحتوى الكلي للزئبق ، تعطي صورة عن الاحتياطي العام لهذا المعدن الذي يمكن

٥- المراجع

- Adriano, D.C.; A. Chlopecka; D.I Kaplan; H. Clusters and J. Vangronsveld (1995). Soil contamination and remediation: philosophy, science and technology. *Contaminated Soils, 3rd International Conference on the Biogeochemistry of Trace Elements, Paris (France) May, 15-19, 1995*, pp. 465-504.
- Biester, H.; G. Müller and H.F. Schöler (2002a). Estimating distribution and retention of mercury in Three different soils contaminated by emissions from chlor-alkali plants: Part I. *Sci. Total Environ.* 284: 177-189.
- Biester, H.; G. Müller and H.F. Schöler (2002 b). Binding and mobility of mercury in soils contaminated by emissions from chlor-alkali plants *Sci. Total Environ.* 284: 191-203.
- Cottenie, A.; M. Verloo; G. Velghe and L. Kiekens (1979). *Analytical Methods for Plants and Soils*, pp. 21-38. Laboratory of Analytical and Agrochemistry, State University of Ghent-Belgium.
- Do Valle C.M.; G.P. Santana; R. Augusti; F.B. Egreja Filho and C.C. Windmöller (2005). Speciation and quantification of mercury in Oxisol, Ultisol, and Spodosol from Amazon (Manaus, Brazil). *Chemosphere* 58: 779-792.
- Fang, S.C. (1978). Sorption and transformation of mercury vapor by dry soil. *Environ. Sci. Technol.* 12: 285-288.
- Fitzgerald, W.F. (1995). Is mercury increasing in the atmosphere? The need for an atmosphere network. *Water Air Soil Pollut.* 80: 245-254.
- Gotoh, S.; S. Tkudome and H. Koga (1978). Mercury in soil derived from igneous rock in northern Kyushu, Japan. *Soil. Sci. Plant Nutr.* 24(3): 391-406.
- Hatch, W.R. and W.L. Ott (1968). Determination of sub-microgram quantities of mercury by atomic absorption spectrophotometry. *Anal. Chem.* 40: 2085-2087.
- Hissler, C. and J. Probst, (2006). Impact of mercury atmospheric deposition on soils and streams in a mountainous catchment (Vosges, France) polluted by Chlor-alkali industrial activity: The important trapping role of the organic matter. *Sci. Total Environ.* 361: 163-178.
- Kakeliya, S.A.; A.N. Ambokadze and M.P. Gudushauri (1976). Characteristic of distribution of mercury mineralization in the ore provinces of Mediterranean belt (as illustrated by greater Caucasus and Northern Algeria). *Prob. Geol. Metallog. Kavk.*, pp. 90-112. In: *Chimical Abstracts N° 123901, Vol. 88, 1978*.
- Landa, E.R. (1978). The retention of metallic mercury vapor by soils. *Geochim. Cosmochim. Acta* 42: 1407-1411.
- Lindqvist, O.; K. Johansson; M. Aastrop; A. Anderson; L. Bringmark; G. Hovsenius; L. Håkanson; Å. Iverflidt; M. Meili and B. Timm (1991). Mercury in the Swedish environment. *Water Air Soil Pollut.* 55: 1-26.
- Macnab, N.J.; J.C. Hughes and G.R. Howard (1997). Pollution effect of waste water sludge application to sandy soils with particular reference to the behaviour of mercury. *Appl. Geochem.* 12: 321-325.
- Mathieu, C. and F. Pieltain (1998). *Analyse Physiques des Sols*, pp. 39-74. Techniques & Documentation, Paris.
- MCF. (Ministère de la Coopération Français) (1974). *Memento de l'Agronomie*, pp. 1591. Centre de Coopération International en Recherche Agronomique pour le Développement, (CIRAD), Paris.
- Morrno-Jiménez, E.; R. Gamara; R.O. Carpena-Ruiz; R. Millan; J.M. Peñalosa and E. Asteban (2006). Mercury bioaccumulation and phytotoxicity in two wild plant species of Almaden area. *Chemosphere* 63: 1969-1973.
- Schuster, E. (1991). The behaviour of mercury in the soil with special emphasis on complexation and adsorption processes. A review of the literature. *Water Air Soil Pollut.* 56: 667-680.
- Steinnes, E. (1997). Mercury. In: Alloway, B.J. (ed.), *Heavy Metals in Soils*. 2nd Ed. pp. 245-259, Blackie Academic and Professional, Glasgow.
- Tack, F.M.G.; T. Vanhaesebroeck; M.G. Verloo; K. Van Rompaey and E. Van Ranst (2005). Mercury baseline levels in Flemish soils (Belgium). *Environ. Pollut.* 134: 173-179.
- Takashi, T.; O. Morimichi; I. Ryusuke and S. Hayao, (2003). Vertical variations in the concentration of mercury in soils around Sakurajima Volcano, Southern Kyushu, Japan. *Sci. Total Environ.* 304: 221-230.
- Tomiyasu, T.; M. Okada; R. Imura and H. Sakamoto (2003). Vertical variations in the concentration of mercury in soils around Sakurajima Volcano, Southern Kyushu, Japan. *Sci. Total Environ.* 284: 177-189.
- Trost, P.B. and R.E. Bisque, (1972). Distribution of mercury in residual soils. pp.178-196. Hartung, R. and B.D. Dinman, (eds.), In: *Environmental Mercury Contamination*. Ann. Arbor Science Publishers Inc., Michigan.
- Wang, D.; X. Shi and S. Wei (2003). Accumulation and transformation of atmospheric mercury in soil. *Sci. Total Environ.* 304: 209-214.
- WHO (World Health Organization) (1976). *Environmental Health Criteria, Mercury*, pp. 3-56. World Health Organization, Geneva.



EVALUATION DE LA POLLUTION DES SOLS AGRICOLES PAR LE MERCURE APRÈS LA FERMETURE DE L'USINE DE L'EXTRACTION DU MERCURE

[23]

Menad Ahmed¹; Amaddah Souad¹; Al-Saied Al-Hossainy M. Helal² and Abdelhamid Djekkoune³

1- Laboratoire de Biologie et Environnement, Faculté des Sciences, Université de Mentouri, Constantine, Algérie

E-mail : menaht@yahoo.fr

2- Department of Microbiology and Immunology, Faculty of Pharmacy, University of Al-Azhar, Cairo, Egypte

3- Laboratoire de Génétique, Biochimie et Biotechnologies Végétales, Faculté des Sciences, Université de Mentouri, Constantine, Algérie

Mots clés: Mercure, Pollution, Sol

Résumé

Dans le cadre de ce travail préliminaire nous nous proposons d'évaluer la teneur en mercure total (Hg) dans les sols à vocation agricole situés au voisinage de l'ancienne usine de mercure d'Azzaba (Wilaya de Skikda-Est Algérien), fermée, il y a de cela trois ans. Afin de mettre en évidence les phénomènes de microvariabilité et l'influence de l'usine sur le profil mercuriel, tant vertical qu'horizontal, nous avons procédé à des prélèvements de sol en surface et en profondeur. Ainsi 18 sites ont été choisis et répartis en quatre groupes selon leur distance par rapport à l'usine, D1 (870-2300 m), D2 (2600-3250 m), D3 (4500-5000 m) et D4 (6300-6850 m). Les prélèvements en profondeur se font à 0-20 et 20-40 cm de profondeur. L'analyse granulométrique a mis en évidence cinq sites de à texture argileuse; trois

sites appartenant à la classe Loamo-argilo-sableuse et le reste Loamo-limoneux. Parallèlement aux analyses physico-chimiques, nous avons mené une étude statistique (ACP). Les résultats de l'analyse statistique ont démontré que le pH est le facteur dominant. Une forte corrélation négative mais hautement significative existe entre le pH et la teneur en mercure avec un coefficient $r = -0.88$; et une corrélation très significative entre le pH et la teneur en sable ($r = 0.71$). Enfin les résultats obtenus montrent que les teneurs en mercure diminuent avec la profondeur et l'éloignement par rapport à l'usine et restent en deçà de la valeur norme tolérée en fonction de la teneur en argile et en matière organique et qui est de $1.16 \mu\text{g/g}$. Par contre, cette valeur est largement dépassée en surface dans les sites situés au voisinage de l'usine. Le taux du mercure hydrosoluble était inférieur à la limite de détection dans tous les échantillons étudiés.

(Received Juin 26, 2007)

(Accepted Septembre 29, 2007)



EVALUATION OF THE AGRICULTURAL SOILS POLLUTION BY MERCURY AFTER CLOSING OF THE FACTORY OF MERCURY EXTRACTION

[23]

Menad Ahmed¹; Amaddah Souad¹; Al-Saied Al-Hossainy M. Helal² and
Abdelhamid Djekkoune³

- 1- Laboratoire de Biologie et Environnement, Faculté des Sciences, Université de Mentouri, Constantine, Algérie.
E-mail : menaht@yahoo.fr
- 2- Department of Microbiology and Immunology, Faculty of Pharmacy, University of Al-Azhar, Cairo, Egypte.
- 3- Laboratoire de Génétique, Biochimie et Biotechnologies Végétales, Faculté des Sciences, Université de Mentouri, Constantine, Algérie

Keywords: Mercury, Soil, Pollution.

ABSTRACT

In order to evaluate the content and the distribution of mercury in the soils at the vicinity of abandoned factory of mercury located in the area of Azzaba at the East of Algeria, for the first time after its closing three years ago, total mercury as well as the physicochemical characteristics of the agricultural soils were studied in 18 sites, with 2 depths : surfaces (0-20 cm) and under-surfaces (20-40 cm). Sites were divided into 4 groups according to their distances of the factory, D1 (870-2300 m), D2 (2600-3250 m), D3 (4500-5000 m), and D4 (6300-6850 m). Texturally classification showed that the soils were clay in 5 sites, sandy clay loam in 3 sites and silty loam in the other

sites. The analysis of the ACP indicated that the pH is the dominant factor; it could control the behaviour of the other soil characteristics. Mercury, prevailing in the topsoil decreased with the depth and the distance from the factory. Pearson's coefficient revealed that mercury is very highly negatively correlated with the pH ($r = -0.88$) and highly correlated with sand ($r = 0.71$). According to content of clay and organic matter, the admissible limit of mercury was estimated for the soil of this zone at 1,16 $\mu\text{g/g}$. Topsoil of the sites located close to the factory would be regarded as polluted; because their total mercury concentration, exceeded the computed admissible limit. The other sites are out the zone of pollution. The rates of water-soluble mercury in all the studied samples were lower than the limit of detection.

(Received June 26, 2007)
(Accepted September 29, 2007)