

تحديد تراكيز مركبات الزئبق العضوية واللاعضوية في مياه مصبات الأنهار

أ.د. عبد العزيز اسعد *

د. غياث عباس **

اسامه عبود ***

(تاريخ الإيداع ٢٤/٦/٢٠٢٤ - تاريخ النشر ١٢/٩/٢٠٢٤)

□ ملخص □

تم في هذا البحث تحديد تراكيز اشكال الزئبق الكلي، العضوي واللاعضوي في العينات المائية لمنطقة مصب نهر الكبير الشمالي خلال شهري آب 2023 وشباط 2024، كما تم دراسة بعض الخواص الفيزيائية والكيميائية للمياه (الملوحة، pH والمواد المعلقة) وتأثيرها على توزع هذه الأشكال، حُددت تراكيز الزئبق في العينات المائية باستخدام تقانة البخار البارد (Cold Vapor Atomic Absorption Spectrometry: CV-AAS). بينت النتائج تناقص تراكيز الزئبق الكلي، العضوي واللاعضوي في منطقة التدرج الملوي عند الانتقال من المياه النهرية منخفضة الملوحة إلى المياه البحرية مرتفعة الملوحة، حيث سجلت قيم تركيز الزئبق الكلي المجال (0.72-3.24 µg/l)، -2.51 (0.41 µg/l) خلال فصلي الصيف والشتاء على التوالي بينما تراوحت تراكيز الزئبق العضوي ضمن المجال -0.88 (0.07 µg/l)، (0.47-0.03 µg/l) خلال فصلي الصيف والشتاء أيضاً، أما بالنسبة للزئبق اللاعضوي فقد تراوحت تراكيزه في العينات المائية ضمن المجال (0.65-2.36 µg/l)، (0.38-2.04 µg/l) خلال فصلي الصيف والشتاء على التوالي. كما أظهرت النتائج أن نسبة (زئبق عضوي/زئبق لعضوي) كانت أعلى في المياه النهرية مقارنة مع المياه البحرية وهذا يشير لارتفاع معدل ميتلة الزئبق اللاعضوي وتحوله إلى الزئبق العضوي في مناطق الملوحة المنخفضة. من ناحية ثانية بينت النتائج وجود علاقة ارتباط عكسية قوية جداً بين كل من الزئبق الكلي، العضوي واللاعضوي من جهة مع كل من الملوحة و pH من جهة أخرى، بينما كانت علاقة الارتباط طردية قوية بين كل من تركيز المواد المعلقة مع أشكال الزئبق الثلاث.

كلمات مفتاحية: الزئبق العضوي - الزئبق اللاعضوي - مياه مصبات الأنهار - الملوحة.

* أستاذ في قسم الكيمياء - كلية العلوم - جامعة تشرين.

** أستاذ مساعد في قسم تقانة الأغذية - كلية الهندسة التقنية - جامعة طرطوس.

*** طالب دكتوراه في قسم الكيمياء - كلية العلوم - جامعة تشرين.

Determination the concentration of organic and inorganic compounds of mercury in estuarine waters

Abd Al-Aziz Asaad*

Giaath Abbass**

Osama Abdo***

(Received 24/6/2024.Accepted 12/9/2024)

□ABSTRACT □

In this research, the concentrations of total, organic and inorganic mercury were determined in water samples of AL- Kabir Al-Shamali estuary during the months of August 2023 and February 2024. Some physical and chemical properties of the water (salinity, pH and suspended matter) and their effect on the distribution of these forms were also studied. Mercury in water samples was determined using cold vapor technique (Cold Vapor Atomic Absorption Spectrometry: CV-AAS). The results showed a decrease in the concentrations of total, organic and inorganic mercury in the salinity gradient zone when moving from low-salinity river water to high-salinity marine water, where total mercury concentration values were recorded in the range (3.24-0.72 $\mu\text{g/l}$), (2.51-0.41 $\mu\text{g/l}$) During the summer and winter seasons, respectively, while the concentrations of organic mercury ranged within the range (0.88-0.07 $\mu\text{g/l}$), (0.47-0.03 $\mu\text{g/l}$) during the summer and winter seasons as well. As for inorganic mercury, its concentrations in water samples ranged within the range (2.36 -0.65 $\mu\text{g/l}$), (2.04-0.38 $\mu\text{g/l}$) during the summer and winter seasons, respectively. The results also showed that the ratio (organic mercury/inorganic mercury) was higher in river water compared to marine water, and this indicates a higher rate of methylation of inorganic mercury and its conversion to organic mercury in low salinity water. On the other hand, the results showed a very strong inverse correlation between total, organic and inorganic mercury on the one hand and salinity and pH on the other hand, while the correlation was strong directly between the concentration of suspended matter and the three forms of mercury.

Key Words: Organic mercury – Inorganic mercury – Estuarine water – Salinity.

.....
* Professor - department of chemistry – faculty of sciences - Tishreen university.

** Professor assistant - Department of Food Technology - faculty of Technical Engineering – Tartous university.

*** PhD student - department of chemistry – faculty of sciences - Tishreen university.

مقدمة:

يعد الزئبق من أكثر العناصر المعدنية الثقيلة (Heavy metals) سمية، وقد صنف ووثق باعتباره من أخطر المواد الكيميائية بحسب منظمة الصحة العالمية [1,2]. ان الزئبق سام لاي شخص يتعرض له، ولكنه ضار جدا وبشكل خاص على الاجنة النامية وعلى الأشخاص الذين يتعرضون بشكل منتظم لمستويات عالية من الزئبق [3]. يتمتع الزئبق ومركباته بالعديد من الخصائص الفيزيائية والكيميائية المميزة والتي جعلت منه محط اهتمام للعديد من التطبيقات الصناعية حول العالم، وهذا الامر ساهم في زيادة مستويات الزئبق في البيئة بشكل خطير، وبشكل عام وعلى الصعيد العالمي فان المصادر البشرية لانبعاثات الزئبق تشمل تعدين الذهب، حرق الفحم، انتاج المعادن، انتاج الاسمنت، بالإضافة لقطاع النفط والغاز [4]. وقد وثقت مشاريع التقييم الدولية ما يلي: مصادر التلوث بالزئبق موزعة على مستوى العالم، استمرار مستويات الانبعاثات في الزيادة مع مرور الوقت، ان هذه الانبعاثات عائدة بشكل أساسي للنشاطات البشرية [5]. عالمياً بدأ الاهتمام بالزئبق وآثاره السمية بعد ما عرف بحادثة ميناماتا (Minamata) في اليابان والتي ظهرت خلال خمسينيات وستينيات القرن الماضي، حيث تم القاء الزئبق المستخدم كحفاز في صناعة الاست الهيد وفينيل كلورايد في خليج ميناماتا خلال الفترة 1932-1968 حيث تحول الزئبق اللاعضوي الى ميتيل الزئبق شديد السمية مما أدى لتسمم المئات من الأشخاص والذين مات معظمهم نتيجة استهلاك السمك الملوث بميتيل الزئبق، وفي وقتنا الحالي يشير مصطلح (Minamata Disease) الى الخصائص الكيميائية والمرضية للاضرابات العصبية الناتجة عن التسمم بالزئبق [6]. تعد حادثة ميناماتا نقطة تحول هامة عالمياً في مفهوم التوزع الشكلي للعناصر، حيث اثبتت هذه الحادثة أهمية دراسة التوزع الشكلي للزئبق (Mercury Speciation) لان بعض اشكال الزئبق تكون أكثر سمية من الاشكال الأخرى، فجد ان الزئبق العضوي (ميتيل الزئبق) أكثر سمية من الزئبق اللاعضوي، ولذلك أصبح التوزع الشكلي أحد اهم العناوين الأساسية في عملية تحليل العناصر المعدنية حيث ترتبط الاتاحة الحيوية والسمية بالشكل الكيميائي الذي يوجد به العنصر [7,8]. يوجد الزئبق في المياه الطبيعية ضمن شكلين كيميائيين رئيسيين هما: الزئبق العضوي (Organic Mercury) والزرئبق اللاعضوي (Inorganic Mercury)، ومجموع هذين الشكلين هو الزئبق الكلي (Total Mercury)، فالنسبة للزئبق العضوي يوجد على شكل ميتيل الزئبق (CH_3Hg^+) أما بالنسبة للزئبق اللاعضوي فيوجد بشكل أساسي كشوارد (Hg^{2+})، وتعتمد نسب تواجد كل من مركبات الزئبق العضوية واللاعضوية في المياه الطبيعية بشكل كبير على الخواص الفيزيائية والكيميائية لهذه المياه كالملوحة (Salinity) وقيم pH بالإضافة لكمية المواد المعلقة (Suspended Matter) [9,10]. تتميز مياه مصبات الأنهار بشكل عام بخصائصها الفريدة بوصفها منطقة انتقال وعبور بين الأنهار والبحار وهذا يؤهلها لاحتضان العديد من التجمعات السكانية ومختلف الأنشطة الخاصة بها، ولذلك فإنها تتعرض أكثر من باقي النظم البيئية الأخرى للعديد من مشاكل التلوث، فهي تعد بذلك وسطاً بيئياً مناسباً لدراسة التوزع الشكلي للزئبق وتحديد مركباته العضوية واللاعضوي ومعرفة تأثير الخصائص الفيزيائية والكيميائية لمياه المصبات على هذا التوزع.

أهمية وأهداف البحث:

تأتي أهمية البحث من خلال معرفة تأثير بعض الخواص الفيزيائية والكيميائية لمياه مصبات الأنهار على التوزع الشكلي للزئبق ونسب تواجد كل من الزئبق العضوي واللاعضوي فيها، ويعد ذلك ذو أهمية كبيرة في تقييم أثر التلوث لهذه المركبات في واحدة من أكثر النظم البيئية تعقيداً، وذلك من خلال تحقيق الأهداف التالية:

- تحديد تراكيز الزئبق العضوي واللاعضوي والكلبي في عينات مائية من مصب نهر الكبير الشمالي.
 - تحديد قيم كل من pH، الملوحة (Salinity) والمواد المعلقة (Suspended Matter: SM).
 - دراسة تأثير الخواص الفيزيائية والكيميائية للمياه على تراكيز ونسب مركبات الزئبق.
- مواد وطرائق البحث:**

الأجهزة المستخدمة: جهاز الامتصاص الذري نوع (Varian 220) مزود بوحدة البخار البارد نوع (VGA 77)، جهاز قياس pH (WTW)، جهاز قياس الملوحة (WTW)، سخان كهربائي (Arec)، فلاتر ترشيح (0.45 µm)، أدوات مخبرية مختلفة.

المواد الكيميائية المستخدمة: محلول عياري لعنصر الزئبق (نترات الزئبق) تركيزه (1000 mg/l)، كلوريد القصديري، حمض الأزوت المركز، حمض كلور الماء المركز، بيروكسيد الهيدروجين. جميع المواد الكيميائية المستخدمة بدرجة نقاوة تحليلية عالية.

مواقع الدراسة: تم اختيار موقع مصب نهر الكبير الشمالي للدراسة وجمع العينات المائية، حيث يتميز هذا الموقع بوجود منطقة تدرج ملوحي نتيجة اختلاط المياه النهرية مع المياه البحرية، كما أن نهر الكبير الشمالي دائم الجريان على مدار العام ويضم العديد من النشاطات البشرية الصناعية والزراعية.

جمع العينات: جُمعت العينات المائية خلال شهري آب 2023 وشباط 2024، حيث تم جمع 12 عينة مائية في كل طلعة ابتداءً من القطاع النهري للمصب وانتهاءً بالقطاع البحري وذلك باستخدام عبوات بولي إيثيلين سعة 500 ml مغسولة بشكل جيد، ومن عمق 20 cm تحت سطح المياه، كما تم قياس كل من pH والملوحة في موقع الدراسة، أما عملية تحديد كمية المواد المعلقة فتمت باستخدام فلاتر الترشيح (0.45 µm).

تحليل العينات: تم تحديد تركيز الزئبق في العينات المائية باستخدام جهاز الامتصاص الذري وفق تقانة البخار البارد (CV-AAS: Cold Vapor Atomic Absorption Spectrometry) وهي تقانة تحليلية خاصة بعنصر الزئبق يعتمد مبدأها على ارجاع الزئبق الأيوني Hg^{2+} في وسط حمضي إلى الزئبق الذري Hg^0 باستعمال مادة مرجعة مناسبة وهي (كلوريد القصديري) ثم يتم نقل ذرات الزئبق المتشكلة بواسطة غاز حامل (غاز الأرجون) إلى خلية الكوارتز (خلية الامتصاص) لقياس الامتصاصية وتعيين التركيز وذلك عند الطول الموجي (253.7 nm) ويبين الجدول (1) الشروط التحليلية لتحديد تركيز الزئبق وفق هذه التقانة.

الجدول (1) الشروط التحليلية لتحديد تركيز الزئبق بتقانة البخار البارد

| | |
|-------------------|-------------------|
| Element: | Hg |
| Dealy time: | 60 S |
| Reductant: | SnCl ₂ |
| Wavelength: | 253.7 nm |
| Measurement Time: | 5 S |
| Vapor Mode | Cold Vapor |
| Measurement Mode | Peak Height |

يعد كلوريد القصديري مرجع نوعي للزئبق اللاعضوي وهو غير قادر على ارجاع الزئبق العضوي الى الزئبق الذري، فعندما يراد تحديد تركيز الزئبق العضوي يجب أولاً أكسدته باستخدام المؤكسدات القوية وتحويله إلى الزئبق اللاعضوي الذي يُرجع بكلوريد القصديري إلى الزئبق الذري. لتحديد تراكيز الزئبق العضوية واللاعضوية والكلية في العينات تم العمل وفق الخطوات الآتية:

أولاً- الزئبق اللاعضوي: يحدد تركيز الزئبق اللاعضوي في العينات بالإرجاع المباشر إلى الزئبق الذري Hg^0 باستخدام كلوريد القصديري (المعادلة الأولى) ومن ثم قياس الامتصاصية الذرية وتحديد التركيز بالاعتماد على المنحني العياري:



ثانياً- الزئبق الكلي: يحدد تركيز الزئبق الكلي (العضوي واللاعضوي) في العينات بعد معالجتها بمزيج من المؤكسدات القوية (بيروكسيد الهيدروجين وحمض الآزوت المركز) مع التسخين على حمام مائي لمدة نصف ساعة، والغاية من هذه العملية هي أكسدة الزئبق العضوي في العينات وتحويله الى الزئبق اللاعضوي (المعادلة الثانية)، وبعد الانتهاء من عملية الأكسدة تصبح جميع اشكال الزئبق في العينات بالشكل اللاعضوي (الزئبق اللاعضوي الموجود أصلاً في العينة بالإضافة للزئبق اللاعضوي الناتج عن عملية الأكسدة) الذي يُرجع باستخدام كلوريد القصديري (المعادلة الثالثة) ويُحدد تركيزه كما ذكر سابقاً في الخطوة الأولى:



ثالثاً- الزئبق العضوي: يحدد تركيز الزئبق العضوي في العينات بشكل غير مباشر (المعادلة الرابعة) اعتماداً على الفرق بين تركيز الزئبق الكلي وتركيز الزئبق اللاعضوي [11]:

$$\text{Organic mercury} = \text{Total mercury} - \text{Inorganic mercury} \quad (4)$$

النتائج والمناقشة:

١- الخواص الفيزيائية والكيميائية للعينات المائية:

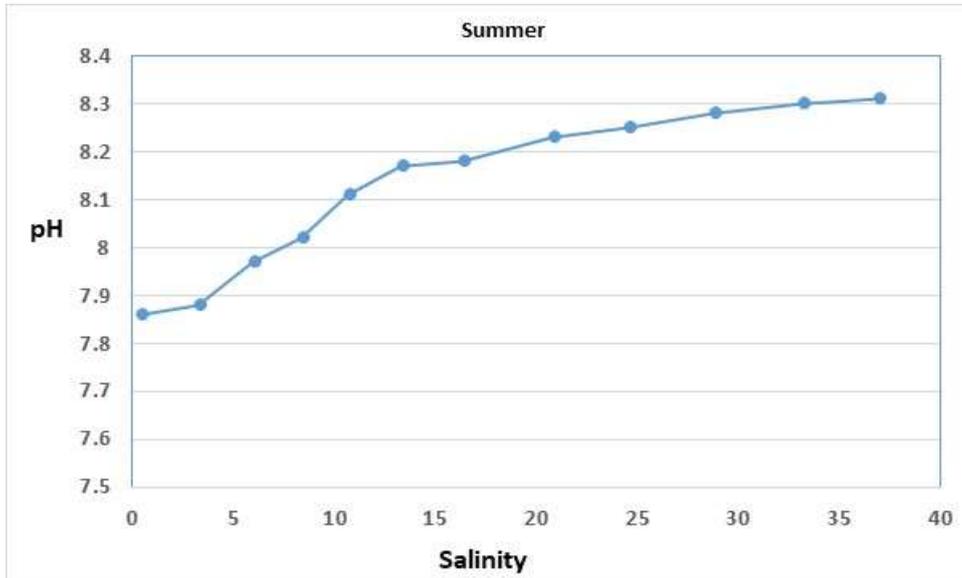
تبين الأشكال (١،٢،٣،٤) تغيرات كل من pH والمواد المعلقة (SM) في العينات المائية المدروسة تبعاً لتغيرات قيم الملوحة وذلك خلال فصلي الصيف والشتاء.

الملوحة (Salinity): تعرف الملوحة بأنها إجمالي المواد الصلبة والأملاح (مقدرة بالغرام) الموجودة في واحد كيلو غرام من المياه. تتأثر الملوحة في مناطق مصبات الأنهار بعدة عوامل أهمها: الموقع، حركة المد والجزر بالإضافة لمستوى تدفق المياه النهرية ففي فصل الشتاء ومع زيادة مستوى تدفق المياه النهرية يحدث تمدد لمياه البحر في منطقة المصب مما يسبب تناقص قيم الملوحة مقارنة مع فصل الصيف. وبشكل عام تكون ملوحة المياه البحرية المفتوحة البعيدة اعلى من ملوحة المياه البحرية القريبة من مناطق مصبات الأنهار والصرف الصحي. تراوحت قيم الملوحة في منطقة التدرج الملوي لمصب نهر الكبير الشمالي ضمن المجال (% 0.41-36.95) خلال فصل الصيف، بينما كانت القيم ضمن المجال (% 0.16-36.23) خلال فصل الشتاء.

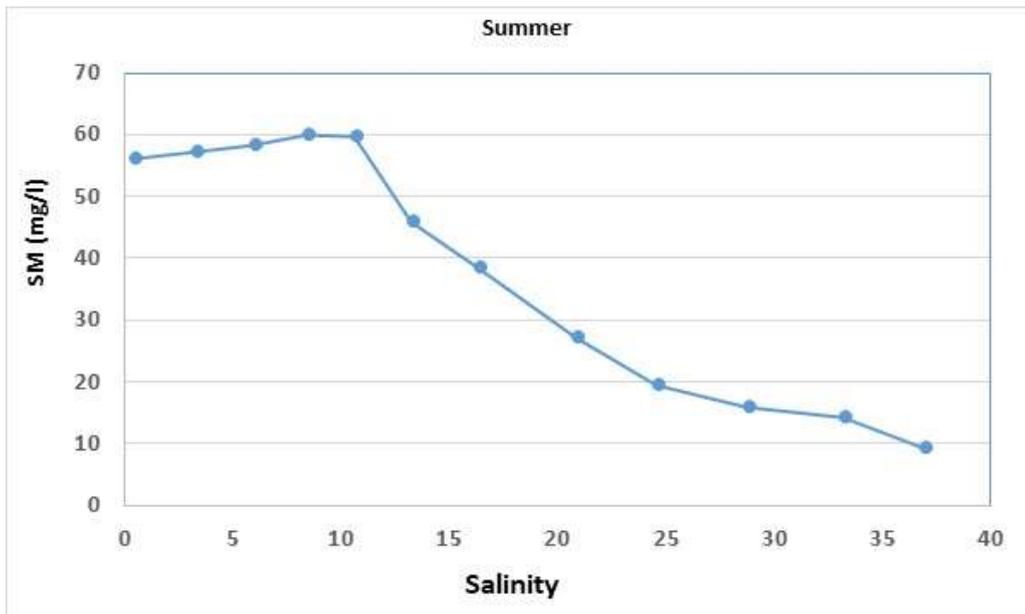
pH: تبين النتائج ازدياد قيم pH عموماً عند الانتقال من المياه النهرية الى المياه البحرية (مع زيادة الملوحة) ، كما لوحظ تسجيل ارتفاع في قيم pH خلال فصل الصيف مقارنة مع فصل الشتاء ويعزى السبب في ذلك الى زيادة

تدفق المياه النهرية خلال فصل الشتاء الامر الذي ينعكس على قيم الملوحة بالانخفاض وبالتالي تنخفض معها قيم pH. تراوحت قيم pH خلال فصل الصيف في منطقة التدرج الملوي ضمن المجال (pH: 7.86-8.31)، أما شتاءً فقد تراوحت القيم في منطقة التدرج الملوي ضمن المجال (pH: 7.46-8.14).

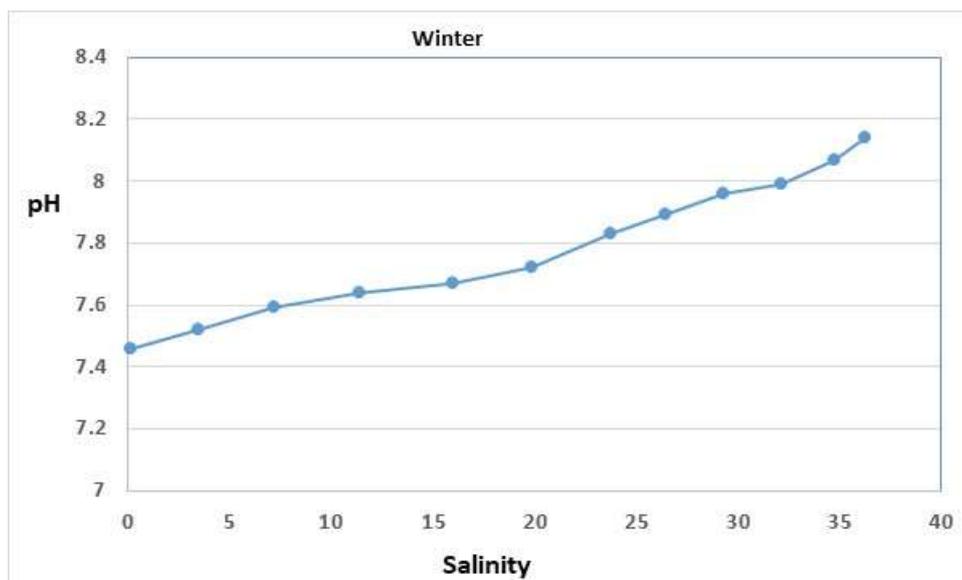
المواد المعلقة (SM): سجلت قيم المواد المعلقة انخفاضاً ملحوظاً عند الانتقال من المياه النهرية العذبة الى المياه البحرية المالحة ويعود السبب الرئيسي في ذلك الى عملية التثدب أو التكتل (Coagulation) والتي تؤدي لاندماج الجزيئات المعلقة ومن ثم ترسيبها بسبب زيادة القوة الشاردية للمياه نتيجة زيادة الملوحة [12]، ومن ناحية أخرى يلاحظ تناقص تركيز المواد المعلقة صيفاً مقارنة مع فصل الشتاء بسبب انخفاض تدفق المياه النهرية في فصل الصيف مما ينتج عنه انخفاض منسوب العكارة بشكل كبير وبالتالي تناقص في تركيز المواد المعلقة. تراوحت قيم المواد المعلقة في منطقة التدرج الملوي خلال فصل الصيف ضمن المجال (SM: 56.11-9.14 mg/l)، بينما تراوحت القيم خلال فصل الشتاء ضمن المجال (SM: 85.12-25.72 mg/l).



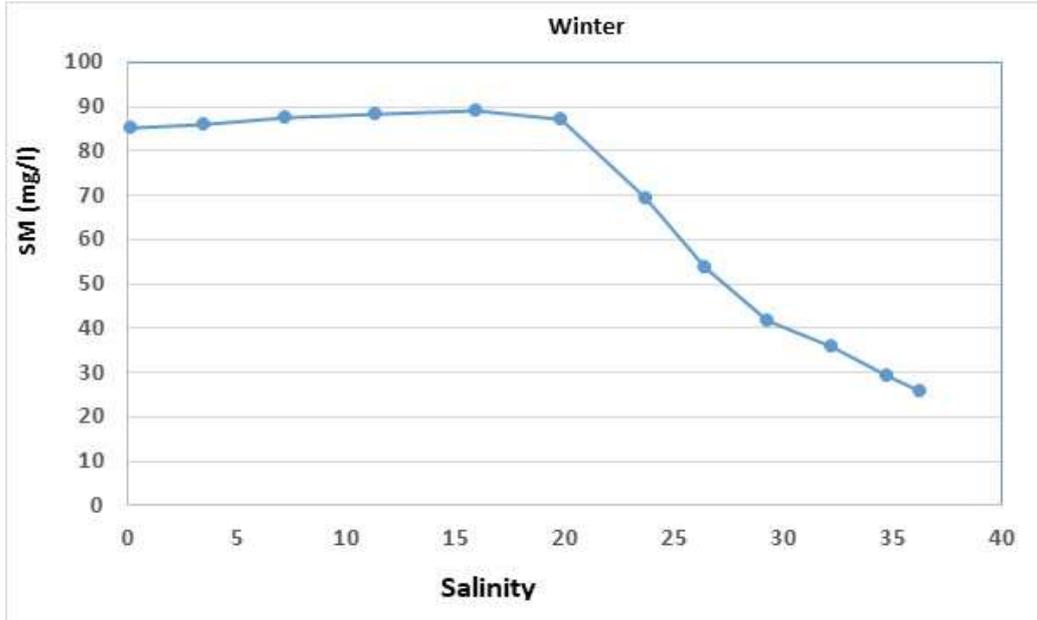
الشكل (١) تغيرات pH مع الملوحة خلال فصل الصيف



الشكل (٢) تغيرات المادة المعلقة مع الملوحة خلال فصل الصيف



الشكل (٣) تغيرات pH مع الملوحة خلال فصل الشتاء

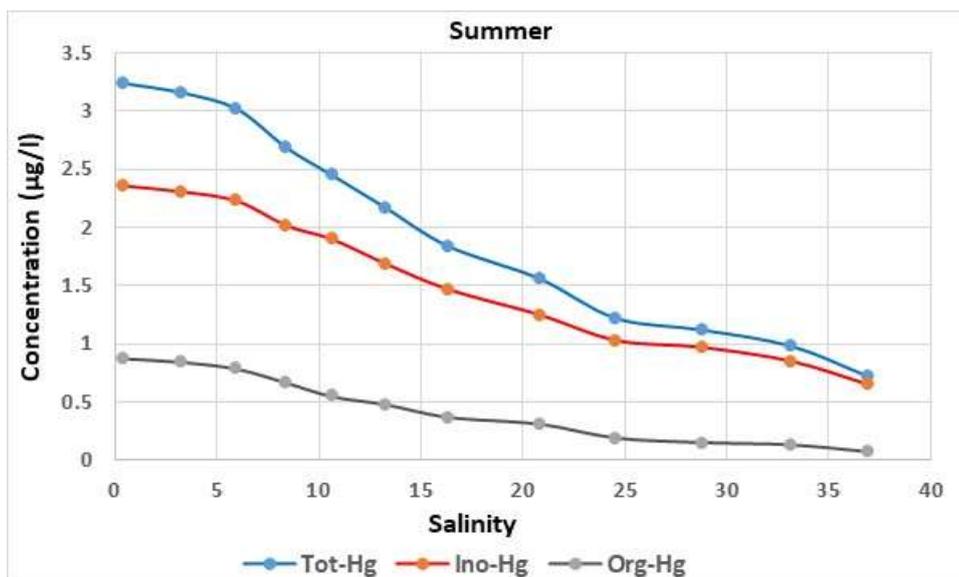


الشكل (٤) تغيرات المادة المعلقة مع الملوحة خلال فصل الشتاء

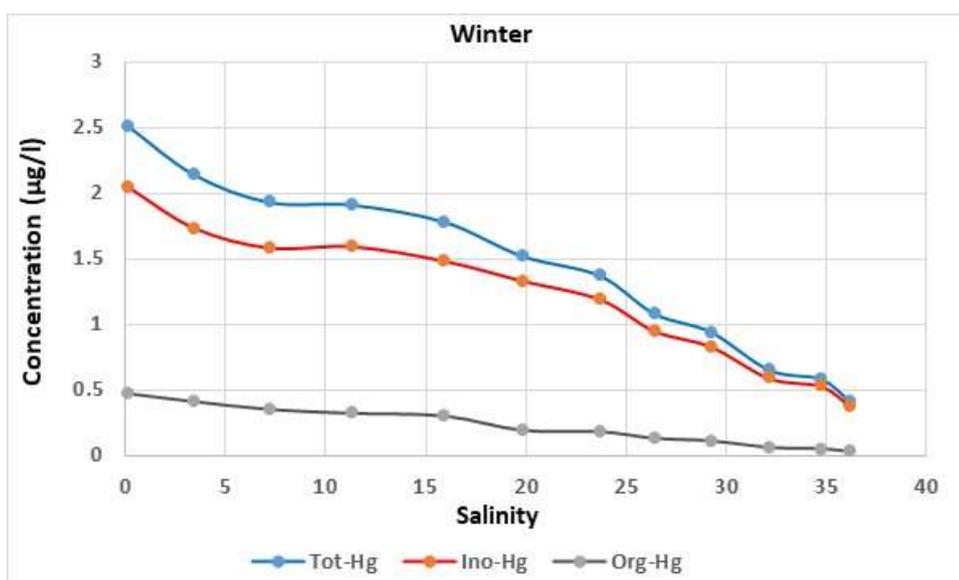
٢- تركيز الزئبق الكلي، العضوي واللاعضوي في العينات المائية:

تبين الأشكال (٥،٦) تغيرات تراكيز كل من الزئبق الكلي (Total Mercury)، العضوي (Organic Mercury) واللاعضوي (Inorganic Mercury) وعلاقتها بتغير الملوحة خلال فصلي الصيف والشتاء، حيث يلاحظ من خلال النتائج تناقص في تركيز الزئبق الكلي، العضوي واللاعضوي عند الانتقال من المياه النهرية (الملوحة المنخفضة) الى المياه البحرية (الملوحة المرتفعة)، كما كانت قيم الأشكال الثلاثة للزئبق اعلى خلال فصل الصيف مقارنة مع فصل الشتاء. سجلت قيم تركيز الزئبق الكلي المجال (3.24-0.72 µg/l)، (2.51-0.41 µg/l) خلال فصلي الصيف والشتاء على التوالي بينما كانت تراكيز الزئبق العضوي (0.88-0.07 µg/l)، (0.47-0.03 µg/l) خلال فصلي الصيف والشتاء أيضاً، أما بالنسبة للزئبق اللاعضوي فقد تراوحت قيم تراكيزه ضمن المجال (2.36-0.65 µg/l)، (2.04-0.38 µg/l) خلال فصلي الصيف والشتاء على التوالي.

يعود السبب الرئيسي لتناقص تركيز الزئبق عموماً في العينات المائية عند الانتقال من المياه النهرية ذات الملوحة المنخفضة الى المياه البحرية ذات الملوحة العالية، الى ظاهرة التندف أو التكتل (Coagulation) وهي عملية طبيعية تحدث بشكل خاص في مناطق مصبات الأنهار، وتحديداً في منطقة التدرج الملحي التي يتم فيها اختلاط المياه النهرية مع المياه البحرية المالحة، إذ تؤدي زيادة الملوحة الى تجمع الجزيئات المعلقة في الطور المائي وترسبها بسبب زيادة القوة الشاردية للمياه وهذا بدوره يؤدي لترسيب الزئبق المرتبط أساساً مع هذه الجزيئات المعلقة وتناقص تركيزه في المياه [12].



الشكل (٥) تغيرات الزئبق الكلي، العضوي واللاعضوي تبعاً للملوحة خلال فصل الصيف

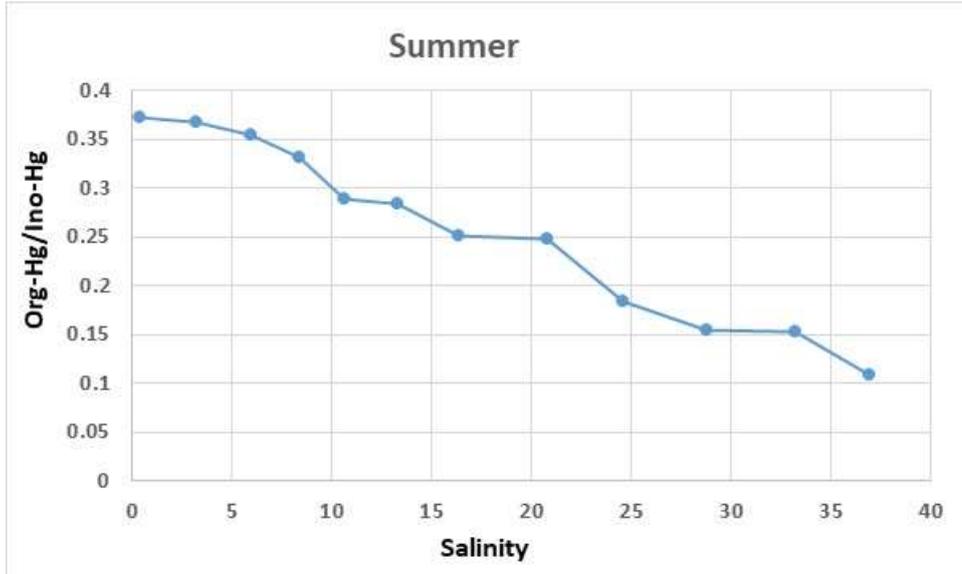


الشكل (٦) تغيرات الزئبق الكلي، العضوي واللاعضوي تبعاً للملوحة خلال فصل الشتاء

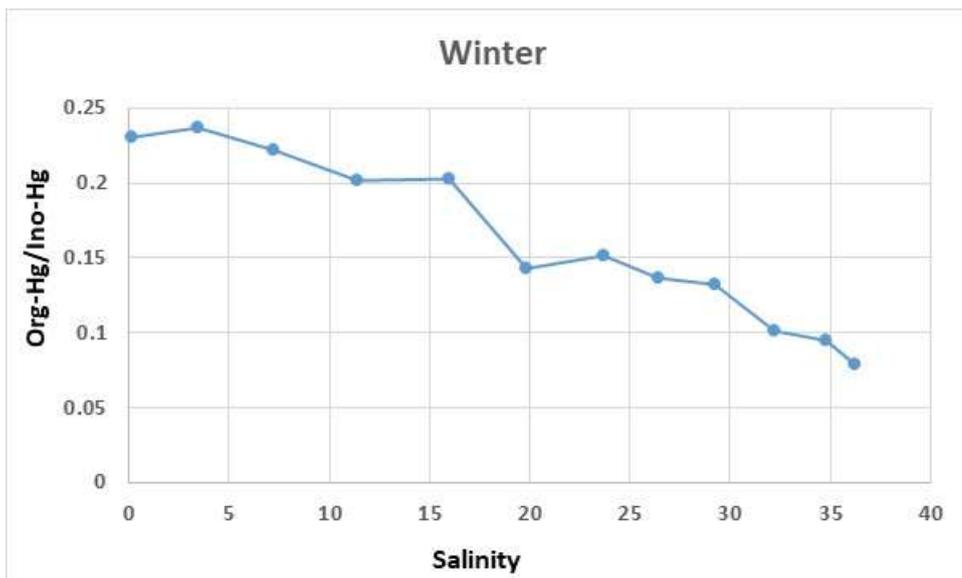
٣- العلاقة بين تراكيز الزئبق العضوي واللاعضوي في منطقة التدرج الملوحي:

تبين الأشكال (٨ و ٧) نسبة الزئبق العضوي إلى اللاعضوي وعلاقتها بالملوحة خلال فصلي الصيف والشتاء، حيث تراوحت هذه النسبة بين (0.11-0.37) خلال فصل الصيف، (0.08-0.23) خلال فصل الشتاء. يلاحظ من خلال النتائج أن هذه النسبة تتناقص عند الانتقال من المياه النهرية إلى المياه البحرية عالية الملوحة، أي أن نسبة الزئبق العضوي في العينات المائية، (محسوبة على أساس الزئبق الكلي) تتناقص على حساب زيادة نسبة الزئبق اللاعضوي في هذه العينات وذلك عند زيادة الملوحة، ويعود السبب الرئيسي في ذلك إلى عامل مهم وهو أن تركيز المادة العضوية المنحلة (Dissolved Organic Matter: DOM) في المياه النهرية أعلى منه في المياه البحرية، حيث ومن المعروف أن ارتباط الزئبق مع المادة العضوية المنحلة يجعل منه أكثر إتاحة لعملية الميتلة (تشكل ميتيل الزئبق) حيث تعد DOM مصدر طاقة للبكتيريا المرجعة للكبريتات وتزيد من نشاطها وقدرتها على إنتاج ميتيل الزئبق

(الشكل الأكثر وفرة للزئبق العضوي)، أما في المياه البحرية ومع تناقص كمية المادة العضوية المنحلة تتناقص عملية الميثلة ويتناقص تركيز ميثيل الزئبق على حساب زيادة نسبة الزئبق اللاعضوي [13]. ومن ناحية أخرى وفي الملوحة المنخفضة ونتيجة لانخفاض تركيز شوارد (Cl^-) يميل الزئبق اللاعضوي للتواجد على الشكل ($HgCl_2$) والذي يعبر بسهولة غشاء البلازما للبكتيريا المرجعة للكبريتات المسؤولة عن ميثلة الزئبق اللاعضوي ونتاج ميثيل الزئبق، بينما في الملوحة العالية ومع زيادة تركيز شوارد (Cl^-) فيميل الزئبق اللاعضوي للتواجد بنسبة أكبر على شكل ($HgCl_3^-$) و ($HgCl_4^{2-}$)، حيث تعتبر هذه الأشكال للزئبق اللاعضوي أقل إتاحة لعملية الميثلة [14,15].



الشكل (٧) نسبة الزئبق العضوي الى اللاعضوي تبعاً للملوحة خلال فصل الصيف



الشكل (٨) نسبة الزئبق العضوي الى اللاعضوي تبعاً للملوحة خلال فصل الشتاء

٤ - علاقة الارتباط بين أشكال الزئبق والخواص الفيزيائية والكيميائية للمياه:

تبين الجداول (٣ و٢) قيم معامل الارتباط (Pearson) بين الخواص الفيزيائية والكيميائية للعينات المائية وكل من الزئبق الكلي، العضوي واللاعضوي خلال فصلي الصيف والشتاء. يحسب معامل ارتباط بيرسون (R) من المعادلة الآتية:

$$R = \frac{n(\sum xy) - (\sum x)(\sum y)}{\sqrt{n \sum x^2 - (\sum x)^2} \sqrt{n \sum y^2 - (\sum y)^2}}$$

تشير (x, y) إلى المتغيرات المرتبطة، بينما تشير (n) إلى عدد العينات. يأخذ معامل ارتباط بيرسون القيم ضمن المجال (-1, +1)، حيث تشير القيمة (-1) إلى علاقة ارتباط تامة عكسية بين المتغيرات فيما تشير القيمة (+1) إلى علاقة ارتباط تامة طردية. يلاحظ من خلال النتائج وجود علاقة ارتباط عكسية قوية جداً ($R < -0.95$) بين كل من الملوحة و pH من جهة وأشكال الزئبق الثلاث من جهة أخرى وذلك خلال فصلي الصيف والشتاء، بينما كانت علاقة الارتباط بين أشكال الزئبق الثلاث مع تركيز المادة المعلقة طردية قوية ($R > 0.85$) خلال فصلي الصيف والشتاء. إن علاقات الارتباط القوية (الطردية والعكسية) بين الزئبق الكلي، العضوي واللاعضوي من جهة مع الخصائص الفيزيائية والكيميائية للمياه تعكس الطبيعة المميزة لمناطق مصبات الأنهار والتي تتميز بخصائصها الفيزيائية والكيميائية المعقدة وتبدلاتها الحدية في منطقة التدرج الملوي التي يتم فيها اختلاط المياه النهرية مع المياه البحرية المالحة.

الجدول (٢) معامل ارتباط بيرسون بين الخواص الفيزيائية والكيميائية للمياه مع أشكال الزئبق خلال فصل الصيف

| | Tot-Hg | Inor-Hg | Org-Hg |
|----------|--------|---------|--------|
| Salinity | -0.985 | -0.988 | -0.973 |
| pH | -0.969 | -0.961 | -0.984 |
| SM | 0.959 | 0.967 | 0.938 |

الجدول (٣) معامل ارتباط بيرسون بين الخواص الفيزيائية والكيميائية للمياه مع أشكال الزئبق خلال فصل الشتاء

| | Tot-Hg | Inor-Hg | Org-Hg |
|----------|--------|---------|--------|
| Salinity | -0.986 | -0.978 | -0.993 |
| pH | -0.992 | -0.991 | -0.978 |
| SM | 0.928 | 0.938 | 0.876 |

الاستنتاجات:

١- تتناقص تراكيز الزئبق الكلي، العضوي واللاعضوي عند الانتقال من المياه النهرية (منخفضة الملوحة) إلى المياه البحرية (مرتفعة الملوحة).

٢- تكون النسبة (زئبق عضوي/زئبق لعضوي) أعلى في المياه النهرية منها في المياه البحرية، أي أن عملية ميتلة الزئبق اللاعضوي وتشكل ميتيل الزئبق تكون بشكل أكبر في الملوحة المنخفضة.

- ٣- وجود علاقة ارتباط عكسية قوية جداً بين كل من الملوحة و pH من جهة مع أشكال الزئبق الثلاث (الكلية، العضوية واللاعضوية) من جهة أخرى.
- ٤- وجود علاقة ارتباط طردية قوية بين تركيز المواد المعلقة وتراكيز أشكال الزئبق الثلاث في المياه.
- ٥- تُسهم قيم الملوحة و pH المرتفعة للمياه في خفض مستويات التلوث بالزئبق ومركباته ضمن العمود المائي وتساعد في ترسيبه واندماجه ضمن الرسوبيات القاعية وبالتالي تقييد الحركية والإتاحة الحيوية له مما يساعد في تقليل آثاره السلبية والسمية على البيئة والكائنات الحية.

المراجع

- 1- ATDSR. 2022. *Toxicological Profile for Mercury*.
- 2- WHO. 2020. *10 chemicals of public health concern*.
- 3- Basu, N; Bastiansz, A; Dorea, J; Fujimura, M; Horvat, M; Shroff, E; Weihe, P; Zastenskaya, I. 2023. *Our evolved understanding of the human health risks of mercury. Ambio*.
- 4- UN Environment, *Global Mercury Assessment 2018*. 2019, UN Environment Programme Chemicals and Health Branch, Geneva, Switzerland. p. 62.
- 5- UNEP. 2019. *Global Mercury Assessment*.
- 6- Normile, D. 2013. *In Minamata, Mercury Still Divides. Science*. V, 341. p: 1446–1447.
- 7- Sanz-Medel, A. 1998. *Trace element analytical speciation in biological systems: Importance, challenges and trends, Spectrochim. acta*, V, **53**, p: 197–211.
- 8- IUPAC, 2019. *Compendium of Chemical Terminology*, 2nd ed.
- 9- Huber, J; Leopold, K. 2016. *Nanomaterial-based strategies for enhanced mercury trace analysis in environmental and drinking waters. Trends Anal. Chem*. V, 80. P: 280–292.
- 10- Schlathauer, M; Friedland, J; Lindén, M; Leopold, K. 2019. *Sustainable and reagent-free mercury trace determination in natural waters using nanogold dipsticks. Microchem. J*. V, 147. P:253–262.
- 11- Yang, H; Jian, R; Liao, J; Cui, J; Fang, P; Zou, Z; Huang, K. 2022. *Recent development of non-chromatographic atomic spectrometry for speciation analysis of mercury. Appl. Spectrosc. Rev*. V, 57, p: 441–460.
- 12- Chakraborty, P; Babu, PVR. 2015. *Environmental controls on the speciation and distribution of mercury in surface sediments of a tropical estuary, India. Mar. Pollut. Bull*. V,95, No, 1. P: 350-357.
- 13- Lambertsson, L; Nilssons, M. 2006. *Organic material: The primary control on mercury methylation and ambient methyl mercury concentrations in estuarine sediments. Environmental Science and Technology*. V, 40. No, 6. P: 1822–1829.
- 14- Li, H; Zheng, D; Yang, J; Wu, C; Zhang, S; Li, H; Ma, H. 2019. *Salinity and redox conditions affect the methyl mercury formation in sediment of Suaeda heteroptera wetlands of Liaoning province, Northeast China. Marine Pollution Bulletin*. V, 142. P: 537–543.
- 15- Barkay, T; Gillman, M; Turner, R.R. 1997. *Effects of Dissolved Organic Carbon and Salinity on Bioavailability of Mercury. Appl. Environ. Microbiol*. V, 63. No,11, P: 4267-4271.