



الكيمياء البيئية



السنة الرابعة

قسم الكيمياء التطبيقية

منشورات جامعة دمشق
كلية العلوم

الكيمياء البيئية

تأليف

الدكتور محمد جواد خبيز الدكتورة نجد موسى الدكتورة باهره زهراء
أستاذ مساعد في قسم الكيمياء مدرسة في قسم الكيمياء مدرسة في قسم الكيمياء

1440 - 1441 هـ
2018 - 2019 م

جامعة دمشق

المحتويات

13.....	مقدمة
	الفصل الأول البيئة والتلوث
17.....	1.1 مقدمة
19.....	2.1 البيئة الطبيعية
19.....	3.1 البيئة المستحدثة
20.....	4.1 الطبقات البيئية
26.....	5.1 النظام البيئي
28.....	6.1 مفهوم التلوث
	الفصل الثاني كيمياء الغلاف الجوي وتلوث البيئة
31.....	1.2 مقدمة
33.....	2.2 كيمياء الغلاف الجوي
33.....	1.2.2 تأثير أشعة الشمس
34.....	2.2.2 تفاعلات الجذور الحرة
36.....	3.2 كيمياء الستراتوسفير
37.....	1.3.2 طبقة الأوزون
39.....	2.3.2 كيمياء الأكسجين
41.....	4.3.2 تفاعلات طبقة الأوزون
42.....	1.4.3.2 تفاعلات التفكك الحفزي للأوزون
42.....	2.4.3.2 التحفيز بأصناف تحتوي على الهيدروجين (HO_x)
43.....	3.4.3.2 التحفيز بأصناف تحتوي على الأزوت (NO_x)
44.....	4.4.3.2 دور أكسيد النتروز N_2O في التفاعلات التحفيزية
45.....	5.4.3.2 التحفيز بأصناف تحتوي على الكلور (ClO_x)
46.....	5.3.2 النشاط البشري مصدرا للكلور
46.....	1.5.3.2 تأثير مركبات الكلوروفلوروكربون $CFCs$
47.....	2.5.3.2 الدوران التحفيزية الصفريية
49.....	3.5.3.2 تكون ثقب الأوزون في المناطق القطبية
52.....	4.2 كيمياء التروبوسفير - الضباب الدخاني -

52	1.4.2 الضباب الدخاني الفحمي
53	2.4.2 الضباب الدخاني الكيميائي الضوئي
53	3.4.2 كيمياء الضباب الدخاني الكيميائي الضوئي
54	1.3.4.2 كيمياء تكون جذر الهيدروكسيل
56	2.3.4.2 أكسدة الفحوم الهيدروجينية
58	3.3.4.2 أكسدة المركبات العضوية الطيارة
60	4.3.4.2 المركبات غير المشبعة الألكانات
61	5.3.4.2 المركبات غير المشبعة الألكينات
61	6.3.4.2 المركبات غير المشبعة العطرية
62	7.3.4.2 الالهيدات و الكيتونات بوصفها نواتج للأكسدة الكيميائية الضوئية
63	8.3.4.2 أكسدة الميتان
64	4.4.2 غازات العادم من آلات الاحتراق الداخلي
65	1.4.4.2 محركات الغازولين رباعية الشوط
67	2.4.4.2 محركات الغازولين ثنائية الشوط
68	3.4.4.2 محركات الديزل
69	5.4.2 كيمياء التروبوسفير المتساقطات
69	1.5.4.2 تركيب المطر
72	2.5.4.2 تكون حمض الأزوت في الغلاف الجوي
72	3.5.4.2 كيمياء أكسيد الأزوت في أثناء النهار
73	4.5.4.2 كيمياء أكسيد الأزوت في أثناء الليل
74	5.5.4.2 تكون حمض الكبريت في الغلاف الجوي
77	9.5.4.2 العوامل المسببة لحموضة الأمطار
77	6.4.2 ملوثات هواء المدن
87	7.4.2 تلوث الهواء بالعناصر المعدنية
88	8.4.2 ملوثات الهواء داخل المنازل
89	9.4.2 النشاط الإشعاعي
	الفصل الثالث الاحتباس الحراري
93	1.3 الطاقة الشمسية والأرض
95	2.3 غازات الاحتباس الحراري ومعلقاته
96	1.2.3 ثنائي أكسيد الكربون (CO ₂)
97	2.2.3 بخار الماء

99.....	3.2.3 الميثان CH_4
100.....	4.2.3 الأوزون O_3
101.....	5.2.3 أكسيد النتروز
102.....	6.2.3 مركبات كلور و فلور و كربون $CFCl_3$
103.....	3.3 تأثير الضبوبات في ظاهرة الاحتباس الحراري
104.....	4.3 التأثيرات المتوقعة لظاهرة الاحتباس الحراري

الفصل الرابع تلوث المياه ومعالجتها

107.....	1.4 مقدمة
109.....	2.4 مياه المحيطات
110.....	3.4 المياه العذبة
111.....	4.4 الخواص الفيزيائية والكيميائية للماء
118.....	5.4 وحدات التركيز للمحاليل المائية
119.....	6.4 الغازات المنحلة في الماء
120.....	1.6.4 قانون هنري وعلاقة التوازن
121.....	2.6.4 حساب تركيز الأكسجين في المياه
122.....	3.6.4 الغازات التي تتفاعل مع الماء
124.....	4.6.4 تأثير صخور الكربونات على انحلال CO_2 في الماء
125.....	7.4 قلوية الماء
126.....	8.4 الأملاح الصلبة المنحلة في الماء
127.....	9.4 مقياس نوعية المياه العذبة
128.....	1.9.4 مقياس العد البكتيري
128.....	2.9.4 مقياس تركيز الأكسجين المنحل DO
129.....	3.9.4 مقياس المتطلب الكيميائي الحيوي للأكسجين BOD
129.....	4.9.4 مقياس المتطلب على الأكسجين الكيميائي COD
129.....	5.9.4 مقياس الكربون العضوي الكلي TOC
130.....	6.9.4 مقياس درجة الحموضة pH
131.....	7.9.4 مقياس القلوية الكلية
132.....	8.9.4 مقياس القساوة
134.....	9.9.4 مقياس الأملاح الصلبة الكلية المنحلة TDS
139.....	10.4 المادة العضوية في الماء
141.....	1.10.4 منشأ المادة العضوية في الماء

142.....	2.10.4 مفاعيل المواد العضوية في الماء
143.....	11.4 مادة الدبال
144.....	1.11.4 تكون مادة الدبال
145.....	2.11.4 مكونات وبنية المادة الدبالية
147.....	3.11.4 نماذج المادة الدبالية
153.....	12.4 المعادن وأشباه المعادن في الماء
153.....	1.12.4 سمية المعادن وأشباه المعادن وتراكمها في الكائنات الحية

معالجة المياه

الفصل الخامس

171.....	1.5 مقدمة
173.....	2.5 مصادر تلوث المياه
173.....	1.2.5 التلوث بالمياه العادمة
173.....	1.1.2.5 المياه العادمة المنزلية
174.....	2.1.2.5 المياه العادمة الصناعية
178.....	3.1.2.5 المياه العادمة الزراعية
179.....	2.2.5 تلوث المياه بالنفط
182.....	3.2.5 التلوث بمياه الأمطار
182.....	4.2.5 تلوث المياه بالمواد المشعة
182.....	5.2.5 التلوث بالمبيدات
183.....	3.5 معالجة مياه الشرب
184.....	1.3.5 مرحلة التهوية
184.....	2.3.5 مرحلة التخثير والترقيق
185.....	3.3.5 مرحلة الترشيح
185.....	4.3.5 مرحلة التعقيم
186.....	1.4.3.5 غاز الكلور
188.....	2.4.3.5 غاز الأوزون
189.....	3.4.3.5 غاز ثنائي أكسيد الكلور
190.....	4.4.3.5 الأشعة فوق البنفسجية
191.....	5.4.3.5 مركبات الكلورامين
192.....	4.5 بعض المعالجات الخاصة لمياه الشرب
192.....	1.4.5 إزالة المواد العضوية المنحلة في الماء
194.....	2.4.5 إزالة عسرة المياه

196.....	3.4.5 إزالة الأملاح المنحلة في الماء
196.....	4.4.5 تحلية المياه بالتناضح العكسي
200.....	5.5 التنقية الذاتية والطبيعية للمياه
201.....	6.5 معالجة المياه العادمة
202.....	1.6.5 المرحلة الأولى: المعالجة الميكانيكية
205.....	2.6.5 المرحلة الثانية: المعالجة الحيوية
211.....	3.6.5 المعالجة الثالثة
212.....	7.5 معالجة المياه الصناعية
213.....	1.7.5 نزع الأيونات المنحلة بعمليات التبادل الأيوني
216.....	2.7.5 إزالة أيونات السيانيد
216.....	3.7.5 إزالة أيونات المعادن الثقيلة
217.....	4.7.5 إزالة مشتقات الفينول السامة
219.....	5.7.5 أكسدة المواد العضوية عالية الثبات
221.....	6.7.5 انتفكك الإرجاعي للمركبات العضوية الكلورية
221.....	8.5 معالجة المياه الجوفية الملوثة في الموقع

الفصل السادس تلوث التربة ومعالجتها

223.....	1.6 مقدمة
224.....	2.6 خصائص التربة
226.....	3.6 الخواص الفيزيائية للتربة
231.....	4.6 الخواص الكيميائية للتربة
235.....	5.6 الخواص البيئية للتربة
235.....	1.5.6 ألحت و الجرف
236.....	2.5.6 التفاعل مع الحموض و انقلوبات
237.....	3.5.6 التفاعلات الجيوكيميائية المعادلة للحموضة
238.....	4.5.6 العمليات البيولوجية المعادلة للحموضة
239.....	5.5.6 التربة المتأثرة بالأملاح
243.....	6.6 المادة العضوية في التربة
246.....	1.6.6 الفحوم الهدرجينية
247.....	2.6.6 النغنين
247.....	3.6.6 البروتين
247.....	4.6.6 الشحوم و الشحوم و الريزينات

249.....	7.6 إزالة ملوثات التربة
249.....	1.7.6 تقانات إزالة الملوثات من التربة
252.....	2.7.6 معالجة الأراضي الملوثة باستخدام النباتات

الفصل السابع إدارة النفايات الصلبة

257.....	1.7 مقدمة
259.....	2.7 النفايات الصلبة لصناعة التعدين
259.....	1.2.7 النفايات غير الضارة
260.....	2.2.7 نفايات خامات الكبريتات
261.....	3.2.7 مخلفات إنتاج الألومينا
262.....	3.7 النفايات العضوية
262.....	1.3.7 التخلص من فضلات الحيوانات بالاستعمال المباشر
262.....	2.3.7 طمر النفايات العضوية لتحويلها إلى سماد عضوي
263.....	3.3.7 إنتاج الغاز الحيوي من مخلفات الحيوانات
265.....	4.7 النفايات الصلبة المنزلية
266.....	1.4.7 طريقة الترحيل إلى مسافات بعيدة
267.....	2.4.7 السحق والتفتيت
267.....	3.4.7 طريقة التخزين
269.....	4.4.7 المعالجة بالحرق والترميد
271.....	5.4.7 الطمر الصحي
275.....	5.7 الاستفادة من سليلوز النفايات المنزلية
277.....	6.7 فوائد استعمال النفايات
278.....	7.7 أهم أساليب إعادة الاستفادة من النفايات

الفصل الثامن المواد الكيميائية العضوية السامة

279.....	1.8 مقدمة
279.....	2.8 مبيدات الحياة العضوية
283.....	1.2.8 مبيدات الحشرات
283.....	1.1.2.8 مجموعة المبيدات العضوية الكلورية
287.....	2.1.2.8 مجموعة المبيدات الفسفورية
289.....	3.1.2.8 مبيدات الكربامات
290.....	4.1.2.8 مركبات الـ PCB

292.....	5.1.2.8 مركبات الديوكسين و الفيور ان
295.....	3.8 التلوث بالمنظفات الصناعية
297.....	4.8 التلوث البيئي الناتج عن المنظفات

الفصل التاسع النفايات الطبية

299.....	1.9 مقدمة
299.....	2.9 نفايات غير خطرة
300.....	3.9 نفايات خطرة
300.....	1.3.9 النفايات المعدنية
301.....	2.3.9 النفايات الكيميائية
302.....	3.3.9 النفايات الحادة
302.....	4.3.9 نفايات الأدوية الكيميائية المسببة للتغيرات الجينية
302.....	5.3.9 نفايات المعادن الثقيلة
302.....	6.3.9 نفايات مشعة
303.....	4.9 الأضرار الصحية الناتجة عن النفايات الخطرة
304.....	5.9 طرق التخلص من النفايات الخطرة
304.....	1.5.9 الحرق أو الترميد
305.....	2.5.9 الردم أو الدفن
305.....	3.5.9 أنظمة التعقيم البخاري
306.....	4.5.9 أنظمة المعالجة بالأشعة
306.....	5.5.9 أنظمة المعالجة الكيميائية
306.....	6.5.9 أنظمة التعقيم الحراري
307.....	6.9 الأضرار الصحية للنفايات السامة والمؤثرة على المورثات
307.....	7.9 الأضرار الصحية للنفايات الطبية المشعة

الفصل العاشر التلوث الكهرومغناطيسي

309.....	1.10 مقدمة
309.....	2.10 الهاتف النقال أخطر مصادر التلوث الكهرومغناطيسي
310.....	3.10 مصادر متنوعة أخرى للتلوث الكهرومغناطيسي
304.....	4.10 التأثيرات الضارة للتلوث الكهرومغناطيسي
306.....	5.10 الوقاية من الإشعاع الكهرومغناطيسي

الفصل الحادي عشر كيمياء الغرويات والمواد الفعالة سطحياً

317.....	1.11 مقدمة
----------	------------

318	2.1.1 مساحة السطح النوعية
319	3.1.1 الخواص السطحية للمواد الغروية
319	1.3.1 الشحنة السطحية
321	2.3.1 الامتزاز الكهراستاتي
322	3.3.1 الامتزاز النوعي
323	4.3.1 الطبقة الكهربائية المزدوجة
324	5.3.1 الوصف الكمي للامتزاز I- علاقة لانغمير
329	6.3.1 الوصف الكمي للامتزاز II- علاقة فروندليش
331	7.3.1 كيمياء الفسفور في البيئة
335	4.1.1 توزيع المواد العضوية الصغيرة بين الماء والتربة أو الرواسب
335	1.4.1 معامل التوزيع K_d
335	2.4.1 امتزاز المادة العضوية بواسطة التربة
337	3.4.1 معامل توزيع الأوكتانول والماء K_{ow}
339	4.4.1 معامل توزيع المادة العضوية في الماء K_{OM}
341	5.1.1 المادة الغروية في البيئة الغروية

الفصل الثاني عشر الكيمياء الخضراء

347	1.1.2 مقدمة
348	2.1.2 دور الكيميائي في منع التلوث
350	3.1.2 مفهوم الكيمياء الخضراء
351	4.1.2 أليات عمل الكيمياء الخضراء
355	5.1.2 مبادئ الكيمياء الخضراء
355	6.1.2 أساسيات الكيمياء الخضراء الاثني عشر
372	7.1.2 أمثلة على الاصطناع الكيميائي اعتمادا على الكيمياء الخضراء
372	1.7.12 اصطناع مادة البولي كربونات
376	2.7.12 اصطناع حمض الأديبيك
379	3.7.12 اصطناع الأيبوبروفين
383	قائمة بالوحدات المستخدمة
387	المراجع

مقدمة

البيئة هي كل ما هو خارج عن كيان الإنسان، وكل ما يحيط به من موجودات. فالتربة التي يتنفسها الإنسان، والماء الذي يشربه، والأرض التي يسكن عليها، وما يحيط به من كائنات حية أو جماد، هي عناصر البيئة التي يعيش فيها، وهي الإطار الذي يمارس فيه حياته ونشاطاته المختلفة. وأهم ما يميز البيئة الطبيعية هو ذلك التوازن الدقيق القائم بين عناصرها المختلفة، فلو أن ظروفا ما أدت إلى إحداث تغيير من نوع ما في إحدى هذه البيئات، فإنه بعد مدة ليست طويلة قد تؤدي بعض الظروف الطبيعية الأخرى إلى تلافي آثار هذا التغيير.

ويرى الباحثون أن هذا التوازن شيء حقيقي وقائم فعلا بين العناصر المكونة للبيئة. وهم يعتبرون عنه باسم النظام البيئي. وهو نظام متكامل يعيش فيه كل المساهمين في توازن تام، ويعتمد كل منهم على الآخر في جزء من حياته واحتياجاته، ويقوم كل منهم بمهمته في هذا النظام على أكمل وجه. ويتكون النظام البيئي من أربعة عناصر رئيسة هي عناصر الإنتاج، وعناصر الاستهلاك، وعناصر التحلل، والعناصر الطبيعية غير الحية.

يتفق الباحثون والمختصون المعنيون بأن علم البيئة يحتل في الوقت الحالي حيزا مهما بين العلوم الأساسية والتطبيقية والإنسانية. ولعل من أهم ما دعا الإنسان المعاصر إلى النظر إلى علم البيئة بهذه الجدية هي التفاعلات المختلفة بين أنشطة التنمية والبيئة، التي تجاوزت الحدود المحلية إلى الحدود الإقليمية والعالمية. وأصبح الإنسان ينظر إلى هذه المستجدات بوصفها مشاكل عالمية لا تستطيع الدول، إلا مجتمعة، أن تضع الأطر والحلول المناسبة لها. ومع إطلاقة الثورة الصناعية في القرن العشرين، أصبحت مشكلات البيئة محل حوار يومي في كل مكان، ونجح الباحثون في تقديم حلول لبعض مشكلات البيئة. ومن التطورات المهمة في محاولات الإنسان لتحسين ظروف حياته، ما حصل في أوائل السبعينيات من القرن الماضي، حين تجاوبت بعض دول العالم مع دعوة الأمم المتحدة لحضور مؤتمر البيئة البشرية الذي انعقد في عام 1972 في استوكهولم، حيث وضع المجتمعون تصورا شاملا لمشكلات البيئة الراهنة والمستقبلية. ولعل أبرز ما صدر عنه الدعوة للعمل نحو إيجاد وعي بيئي لدى

كل فرد في المجتمع العالمي يؤدي به إلى المشاركة في حماية البيئة ورعايتها من خلال اتجاهين بارزين:

الأول ينحو منحى تخصصيا من قبيل نشر الكثير من نتائج الدراسات على صورة كتب ونشرات وتحسينات في الآلات وتوصيات بتبني تشريعات بيئية تلزم الجماعات والأفراد بتصرفات مقننة في البر والبحر والجو.

والثاني اهتم بما يُعرف بالتوعية البيئية أو التعليم البيئي التي تهدف إلى توعية قطاعات المجتمع بالبيئة، والمشكلات الناجمة عن التعامل غير الصحيح معها. وقد تجلّى ذلك من خلال برامج للتوعية تظهر في وسائل الإعلام، وكذلك من خلال المناهج الدراسية. والتلوث البيئي هو تأثير التغيرات غير المرغوب فيها في محيطنا التي يكون لها آثار ضارة في الكائنات الحية النباتية والحيوانية.

غدت كيمياء البيئة في العقود الماضية تخصصا راسخا قائما بذاته في علم الكيمياء، وعلماء احتل مكانة مرموقة في كل من الدراسات الأكاديمية، وأنشطة البحث العلمي في كثير من الهيئات العالمية. وفي بداياتها الأولى، كانت من حيث الجوهر وصف الخصائص الكيميائية للطبيعة، وتركيز الملوثات فيها. ولكن مع نضج الموضوع، تحول ليشمل دراسات لافتة لمنظومات بالغة التعقيد، وطريقة بعيدة عن الجمود. ويركز البحث الحالي الجاري فيها الاهتمام بما يجري ضمن المكونات البيئية المختلفة وفيما بينها، وفي الطرائق التي تتفاعل بها الأنشطة البشرية مع التغيرات الطبيعية. وتستعمل الدراسات الجارية في الكيمياء البيئية معلومات تأتي من جميع الاختصاصات الفرعية المعروفة، وتبنى عليها، وتولد معارف جديدة بطرائق دقيقة التخصص. وإلى جانب البحث المتخصص، تتضمن الكيمياء البيئية أيضا محاولات لتكامل الأفكار المهمة ضمن الصورة الشاملة لطريقة عمل البيئة الطبيعية، ولاستجابتها للمؤثرات فيها.

يقع الكتاب في اثني عشر فصلا، وهو يتضمن شرحا وافيا لمناطق الغلاف الجوي، والأصناف الكيميائية الموجودة في كل منها، مثل كيمياء الستراتوسفير وطبقة الأوزون، وكيمياء التروبوسفير والضباب الدخاني، وكيمياء المتساقطات والعوامل المسببة لحموضة الأمطر.

ويحتوي الكتاب أيضا على وصف للضبوبات (الإير وسولات) الموجودة في الهواء، مثل رذاذ البحر، والغبار، ونواتج احتراق الوقود. وكذلك يشتمل الكتاب على وصف لكيمياء الهواء، وما يحتويه من جسيمات عالقة، ومواد عضوية متطايرة. يضاف إلى ذلك وصف شامل لكيمياء المناخ العالمي يتناول ما به من غازات.

ويشتمل الكتاب كذلك على الخواص الكيميائية والفيزيائية للغلاف المائي، وتوزيع الأصناف الكيميائية المختلفة في هذا الغلاف، ويحتوي الكتاب أيضا على شرح القضايا البيئية التي تتعلق بوجود المواد العضوية في الماء مثل مواد الذبال ومعداتها مع المعادن، كما يحتوي على طرائق معالجة المياه بأنواعها بشيء من التفصيل. ويشتمل أيضا على توضيح خطر النفايات الطبية وطريقة التعامل معها. كما يحتوي أيضا على إظهار الخطر الناجم عن التلوث الكهرومغناطيسي على الكائنات الحية.

وفي الكتاب أيضا دراسة عن الكيمياء البيئية للغرويات والمواد ذات النشاط السطحي، والوصف الكمي للتوازن، وتوزيع المواد العضوية بين الماء والتربة والرواسب المختلفة، فضلا عن أنه يشتمل على وصف دورة كل من الكربون والأزوت، وغيرها. ويناقش الكتاب أيضا طبيعة البيئة الأرضية، وتركيب التربة، وعمليات البخر، والقلوية والحمضية، وأشهر ملوثات التربة من مواد عضوية وغير عضوية.

كما تطرق الكتاب إلى مفهوم الكيمياء الخضراء، إذ أصبح من المؤكد تأثير صحة الإنسان بالمواد الكيميائية وبمرحلة تصنيعها المختلفة. فأتت الكيمياء الخضراء من أجل إيجاد الحلول المناسبة لمشاكل التصنيع القديمة، وذلك بإيجاد الحلول البديلة لكل السلبيات السابقة. يطمح هذا الكتاب إلى أن يكون مدخلا لتعريف الطالب بالأساس العلمي لمشاكل تلوث البيئة الرئيسية في عصرنا الحالي، وتوضيح حقيقة أن معظم هذه المشاكل معقدة، وتحتاج إلى دراسات طويلة للاحاطة بالجوانب العديدة للمشكلة، التي غالبا ما تكون مشتركة بين الاختصاصات العلمية المختلفة، ومن ثم تحتاج إلى تضافر جهود عدد كبير من الاختصاصيين.

المؤلفون



الفصل الأول

البيئة والتلوث

1.1 مقدمة:

البيئة بالنسبة الى الإنسان هي الوسط الذي يعيش فيه، مع بقية الأحياء الأخرى، يستمد منه زاده المادي وغير المادي، ويؤدي فيه نشاطه المتنوع. وهي الهواء الذي يتنفسه، والماء الذي يشربه، والأرض التي يسكن عليها ويزرعها، وما يحيط به من كائنات حية أو غير حية، وهي عناصر البيئة، التي يعيش فيها، التي تُعد الإطار الذي يمارس فيه حياته ونشاطاته المختلفة. إن البيئة، أو الوسط الإنساني بوصفه مجالا حيويًا، هي نظام يشمل كل الكائنات الحية، والهواء، والماء، والتربة، والأرض، التي يقيم عليها الإنسان. وهو ما يعني أن الحياة تدور في البيئة دورتها بشكل طبيعي. لقد بدأت علاقة الإنسان بالبيئة منذ نشأته على الأرض بالخوف من أخطارها وقسوتها، وجهله بالتعامل مع أسرارها. فأخذ يعمل ويناضل ويكفح من أجل تطويعها لمتطلباته، وتأمين حياته ليحمي نفسه من أخطارها. ومع تطور حياته بدأ يتعمق في أسرار الكون، ومظاهر البيئة فقامت بينهما علاقة من التوازن والتوافق المتبادل يستثمر البيئة فتعطيه مصادر الحياة بقدر ما يبذل فيها من جهد، ووصل الإنسان إلى عصر العلم والتقانة، واهتدى إلى الكثير من أسرار الطبيعة، وإلى ما في البيئة من تفاعلات بين المادة والطاقة، وصارت مهمة علمه أن يُوظف البيئة في خدمته ليحقق لنفسه المستوى الأفضل.

وقد أسهمت الكيمياء بالدور الأعظم في هذه النهضة الحضارية التي شملت شتى مجالات الحياة ثم تحول هذا التناغم بين الإنسان والبيئة الى عداء مرة أخرى. فقد أسرف الإنسان اسرافاً شديداً في استغلال أشياء كثيرة أخلت بهذا التوازن. فقد أسرف في استغلال الثروات الطبيعية من مصادر الوقود، ومن الخامات المعدنية وغيرها. حتى بدأت مصادرها تنشج بين يديه. كما أسرف في النشاط الصناعي فلوّث الأنهار والبحار والهواء. وأفسد الأرض الزراعية بإسرافه في استخدام المخصبات والمبيدات.

وتباينت الآراء حول من كانت الكيمياء صناعتهم، فرأى بعض الناس أن الكيميائيين قدموا للبشرية بصناعتهم التي وفرت للشعوب سبل الرفاهية التي تأسست عليها حضارتهم في مختلف مناحي حياتهم. إذ يرى البعض أن للكيمياء الفضل الأعظم في الثورة الطبية التي قدمت لهم العقاقير التي قضت على كثير من الأمراض التي دمرت البشرية لآلاف السنين، كما أنتجت الكيمياء الأسمدة الزراعية، ومحفزات النمو، والمبيدات الحشرية، فزادت المحاصيل، وتنوعت أصنافها لتوافر الغذاء لهذه الزيادة المتسارعة في عدد السكان. كما واكب التطور الكبير في علم الكيمياء تطور الحياة المادية وازدهارها لبلابين الأفراد من الملبس والسكن وغيرهما.

وفي الجانب الآخر رأى بعض الناس أن الكيميائيين دأبوا على تدمير الإنسان والبيئة. فتفاعلاتهم النووية ومفجراتهم (التي منحوها عليها جائزة نوبل للسلام)، وأسلحة الدمار الشامل من أسلحة كيميائية وبيولوجية وغيرها أبادت ملايين البشر. فضلا عن مخلفات صناعاتهم الكيميائية التي تقضى على الزرع، و لوثت الماء والهواء والتربة، وتسببت بأمراض جديدة لم تعرفها البشرية من قبل، هذا إلى جانب الكوارث البيئية العديدة من تغيّر في المناخ، والاحتباس الحراري، وتدمير طبقة الأوزون.

عند التحدث عن البيئة في اللغة العربية يُمزج في كثير من الأحيان بين مفهومي *"Ecology"* (علم التبيؤ) و *"Environment"* (علم البيئة) الذي يتضمن علم الإيكولوجي، فعلم الإيكولوجي، أحد فروع علم الأحياء الذي عرّفه لأول مرة العالم الألماني هيكل *"Ernest Heackel"* سنة 1866 بأنه يبحث بعلاقات الكائنات الحية مع بعضها ومع المحيط أو الوسط الذي تعيش فيه، ويُعرفنا هذا العلم بقدرة النظم البيئية الطبيعية المختلفة على تحمّل التغيرات السلبية الطارئة عليها، مثل قدرة المياه على التخلص من الملوثات العضوية، أو معالجتها عن طريق التنقية الذاتية *"Self Purification"*، أما علم البيئة *"Environment"*، فهو يبحث في المحيط الذي تعيش فيه الكائنات الحية، ويُدعى أيضا بالمحيط الحيوي *"Biosphere"* الذي يتضمن بمعناه الواسع العوامل الطبيعية والاجتماعية والثقافية والإنسانية التي تؤثر في أفراد الكائنات الحية وجماعاتها وتحدد شكلها وعلاقاتها وبقائها.

وحتى عهد قريب لم يكن العالم مهتما بتأثير المواد الكيميائية في صحة الإنسان وسلامة البيئة. وفي عام 1962 ظهر كتاب الربيع الصامت *Silent spring* للكاتبة راشيل كارسون *Rachael Carson* والذي تحدث فيه بإسهاب عن أثر بعض المبيدات الحشرية في بيض بعض أنواع الطيور، وكيف تسببت مبيدات الـ (DDT) ومبيدات حشرية أخرى بتأثيرات قاتلة من خلال تسلسلها إلى السلسلة الغذائية، وكيف أن هذه المبيدات ثابتة كيميائياً، ويتطلب تحليلها سنوات عديدة. وهناك ناقوس الخطر فأسرعت المجتمعات وطالبت بوضع القواعد المنظمة لتصنيع هذه المبيدات واستعمالها، والحد من استعمالها، أو إيجاد البدائل الأخرى الأقل خطورة على صحة الإنسان وسلامة البيئة.

2.1 البيئة الطبيعية:

وهي المظاهر التي لا علاقة للإنسان في وجودها ومنها: الجبال، والصحراء، والبحار، والمياه الجوفية والسطحية، والحياة النباتية والحيوانية. والبيئة الطبيعية ذات تأثير مباشر أو غير مباشر في حياة الإنسان *population*. وتشمل أيضاً النشاط الطبيعي للكرة الأرضية برمتها في علاقاتها المتنوعة مع الأشعة الكونية وأشعة الشمس، وما يحيط بها في هذا الكون الشاسع المترامي الأطراف، ابتداء من تربتها السطحية حتى أعماق أعماقها، الصلبة منها والسائلة والغازية، فضلاً عن الغلاف الحيوي *Biosphere* على سطح الأرض الذي يضم الإنسان والحيوان والنبات، وأيضاً الغلاف الجوي الذي يحيط بالكرة الأرضية، بطبقاته المتتالية.

3.1 البيئة المستحدثة:

وتتكون من البنية الأساسية المادية التي شيدتها الإنسان، ومن النظم الاجتماعية والمؤسسات التي أقامها، التي غيرت البيئة الطبيعية لخدمة الحاجات البشرية، وتشمل البيئة المشيدة استعمالات الأراضي للزراعة، والمناطق السكنية، والتنقيب فيها عن الثروات الطبيعية، وكذلك المناطق الصناعية والمراكز التجارية، وإقامة السدود والمشاريع الزراعية والمائية. ولكن التغيرات الأهم بدأت منذ الثورة العلمية الكبرى في القرن السابع عشر عندما

بدأ الإنسان يكتشف قوانين الطبيعة، ويحكم بالسيطرة على الطبيعة وتسخيرها لخدمته ورفاهيته.

وقد هيأت الاكتشافات العلمية في النصف الثاني من القرن الثامن عشر لظهور عصر الثورة الصناعية الأولى، التي قامت على الفحم الحجري والمحرك البخاري، اللذين سمحا للإنسان بالتجول في العالم واكتشافه ونهب موارده الطبيعية، على نحو أعظم وأشد دراسة من النهب الذي حدث عند اكتشاف القارة الأمريكية في نهاية القرن الخامس عشر، ونهب خيراتها من الذهب والفضة وتسخير سكانها لخدمة النهضة الأوروبية آنذاك. لقد أحدث الإنسان منذ ذلك العهد الصناعي تغييرات هائلة في باطن الأرض وعلى سطحها، وفي غطائها النباتي وثروتها الحيوانية وفي مياهها وهوائها وتربتها، فأقام المشاريع الزراعية والمائية والإنشائية والبنى التحتية، من طرق وسدود وخدمات متنوعة، ومشاريع صرف صحي وأمكن تجميع للنفايات، كما قام بقطع الأشجار وتجريف التربة واستنزاف الموارد الطبيعية، الأمر الذي أدى إلى تغيير معالم البيئة الطبيعية وتلويثها، وتهديد الأماكن الطبيعية التي كانت مأهولة بالتنوع الحيوي الهائل في الطبيعة، والمستقر فيها منذ مليارات السنين. وقد نجم عن ذلك كله مختلف أنواع التلوث والظواهر الاصطناعية، مثل: التلوث الضوضائي، والتلوث الإشعاعي، وتلوث الماء، وتلوث الهواء بالغازات والمواد المعلقة.

4.1 الطبقات البيئية: (Environmental Spheres)

يمكن تقسيم الجزء الذي نعيش فيه على سطح الأرض وما يحيط به إلى خمس طبقات بيئية. تلك الطبقات مجتمعة هي أساس تكون الحياة وبقائها على كوكب الأرض، وهي أساس استمرارها، وإحداث ضرر بأحدها ينعكس على أنماط الحياة الموجودة انعكاسا سلبيا. فالغلاف الجوي (Atmosphere) يحتوي على الغازات التي لا غنى عنها، وتكمن أهمية الغلاف المائي (Hydrosphere) باحتوائه على الماء (عصب الحياة)، وهو العنصر الذي لا يمكن الاستغناء عنه بأي حال من الأحوال، وزواله أو الإضرار به يعني انعدام الحياة أو تلاشيها. أما غلاف التربة (Pedosphere) فلا بد من وجوده خصبا لنمو النباتات. والغلاف الصخري (Lithosphere) يشكل الدعامة الأساسية لما يعلوه من أغلفة، وعزلا للحرارة العالية المنبعثة من باطن الأرض ومصدرا غنيا بالمعادن. أما الغلاف الحيوي

(Biosphere)، فهو الغلاف الذي تتمحور حوله كل الأغلفة الأخرى، وهو يحوي الإنسان وكافة أنواع الأحياء المعروفة وغير المعروفة. وفيما يلي نبذة عن أغلفة كوكب الأرض الخمسة:

1.4.1 الغلاف الجوي: (Atmosphere)

إن تاريخ هذا الكوكب الجيولوجي والكيميائي يشير إلى تغييرات شاسعة لمكونات الهواء حتى وصلت إلى هذا الوضع السائد منذ ظهور العنصر البشري. ويأتي الغلاف الجوي على رأس مقومات الحياة فهو المستودع النهائي والرئيس والطبيعي للأوكسجين والكريون والأزوت وبخار الماء وغيرها من الغازات في دورة المواد البيوجيوكيميائية، كما أن للغلاف الجوي دورا مهما في حماية الكائنات الحية من الإشعاعات الكونية والأجسام الفضائية التي تتساقط على الأرض، وله دور مهم في تنظيم الحرارة، وأيضا هو السر وراء عمليات انتقال الصوت. كما أن الهواء هو المحرك لأبخرة الماء التي تتساقط على هيئة أمطار. ونبلاشة الشمسية دور رئيس في عمليات تحريك الهواء من مستوى إلى آخر، وذلك من خلال عملية التسخين التي تتحول من طاقة حرارية إلى حركة دائمة. يحتوي الغلاف الجوي على الهواء الذي يتكون طبيعيا من الآتي:

الجدول (1.1) النسب الحجمية لمكونات هواء الغلاف الجوي

مكونات الهواء	الرمز	حجما (%)
أزوت	N_2	78.1
أوكسجين	O_2	20.9
أرغون	Ar	0.932
ثنائي أكسيد الكربون	CO_2	0.03
نيون	Ne	0.0018
هيليوم	He	0.0005
كربتون	Kr	0.0001
زينون	Xe	0.000009

ويمكن تقسيم الغلاف الجوي عدة طبقات يعلو بعضها بعضا كالتالي:

- الطبقة الدنيا منها تدعى بالتروبوسفير *Troposphere* وتمتد من سطح الأرض إلى ارتفاعات تصل إلى 17 km فوق خط الاستواء، وقرابة 8 km فوق القطبين. تتحرك الغيوم في هذه الطبقة، وتحدث فيها التغيرات المناخية. وتحتوي هذه الطبقة على 80% من كتلة الهواء، كما تنخفض درجة الحرارة في أعلاها بشكل كبير يصل إلى 50°C .

- طبقة الاستراتوسفير *Stratosphere* وهي طبقة تكاد تخلو من بخار الماء، ويصل ارتفاعها إلى 30 km ، وفي هذه الطبقة يوجد حزام الأوزون، وهو غاز ذو رائحة نفاذة يميل لونه إلى الزرقة، ويتركب من ثلاث ذرات من الأكسجين، ويرمز له كيميائياً بـ O_3 . وبعد الأوزون من أهم الغازات الموجودة في الغلاف الجوي حيث يشكل حزام الأوزون في هذه الطبقة بالرغم من ضآلة ثخنته (3 mm) درعا واقياً للأرض يقوم بامتصاص الأشعة فوق البنفسجية *Ultraviolet Radiation (UV)* الضارة التي تنبعث من الشمس والحرارة المرافقة لها. وتختلف الأشعة فوق البنفسجية المنبعثة من الشمس باختلاف أطوال موجاتها (UV_A و UV_B و UV_C)، والجزء الذي تعمل طبقة الأوزون على امتصاصه هو الأشعة فوق البنفسجية القصيرة الضارة UV_C الذي يتراوح طولها الموجي ما بين $100 - 200\text{ nm}$ بحيث لا تصل إلى الأرض بأي حال من الأحوال كما تمتص جزءاً من الأشعة فوق البنفسجية الضارة ذات المدى المتوسط، وتسمح بمرور الجزء المفيد مثل الأشعة ذات المدى الطويل.

- طبقة الميزوسفير *Mesosphere*، وتمتد إلى ارتفاع 80 km .

- طبقة الترموسفير *Thermosphere* التي تسمى أحياناً بالأيونوسفير *Ionosphere* وارتفاعها يمتد إلى 400 km . في هذه الطبقة تتأين الغازات بسبب الحرارة التي تصل حوالي 1000°C في حدودها العليا.

- ويعلو هذه الطبقات جميعاً طبقة الإكسوسفير *Exosphere* ، وهي الطبقة التي تدخل في الفضاء الخارجي، وفي هذه الطبقة يعدُّ غاز الهيدروجين هو الغاز الرئيس، وتكون الجاذبية الأرضية متدنية جداً وهذا يساعد على هروب بعض الغازات إلى الفضاء الخارجي. ويعاني الغلاف الجوي في عصرنا الحاضر من مشاكل جمة يأتي على رأسها تغيير المناخ، وتفرق طبقة الأوزون، وتلوث الهواء.

تشكل هذه المشاكل قضايا مثيرة للقلق في العالم ولاسيما أن معظم السكان أصبحوا يجتمعون في مدن ضخمة. و يعدُّ في الوطن العربي المصدر الرئيس لانبعاث الغازات مثل CO_2 الذي تنسب إلى ارتفاع معدلاته مشكلة التغير المناخي من استهلاك الوقود الأحفوري (النفط)، وتشكل الزيادة في عدد المركبات في المدن الكبرى المصدر الرئيس لتلوث الهواء في جميع المدن العربية، كما تشكل صناعة الطاقة والإسمنت مصدرين كبيرين لتلوث الجو. وللتقنيات القديمة التي لا تزال تُمارس في كثير من أجزاء الوطن العربي دور كبير في تفاقم مشاكل تلوث الهواء مثل تلك التقنية المستخدمة لإنتاج الطاقة أو مصانع الأسمدة والتعدين، هذا من ناحية، وللعوامل الطبيعية دور لا يقل خطورة من ناحية أخرى فالعواصف الرملية تسهم في رداءة نوعية الهواء في معظم أرجاء الوطن العربي الذي يضم مساحات هائلة من الصحاري.

2.4.1 الغلاف المائي: (Hydrosphere)

يتكوّن الماء كيميائياً من ارتباط ذرتي هيدروجين (H) مع ذرة أكسجين (O) ، ويرمز له كيميائياً بـ H_2O وله خواص كيميائية وفيزيائية تميزه من غيره. ومما لا شك فيه أن الماء أساس الحياة وسر بقاء جميع أنواع الكائنات الحية، وهو يمثل الجزء الأكبر من أجسامها، وتغطي المياه قرابة 71 % مساحة كوكب الأرض. والمياه في حركة دائمة في الطبيعة، وهذه الحركة ناتجة من الطاقة الشمسية التي تتحول من شكل إلى آخر مكونة دورة المياه في الطبيعة (الجدول 2.1).

الجدول (2.1)

مصدر المياه	كمية المياه (الف كم ³)	حجما (%)
المحيطات و البحار	1350000	97.6
الينابيع	33000	2.39
الغلاف الغازي	13	0.1

وترتبط المياه مع بعضها في النظام المائي عن طريق التيارات المائية التي تحدث باتجاهات مختلفة مثلا رأسيّة أو أفقية. تحدث هذه التيارات لأسباب طبيعية متعددة من أهمها اختلاف درجات الحرارة والكثافة للكتل المائية والرياح وتبادل الغازات، المد والجزر فضلا عن العديد من الظواهر الطبيعية الأخرى التي تؤثر في النظام الطبيعي المائي.

إذا نظرنا إلى المياه العذبة نجد أنها لا تُشكل إلا جزءا ضئيلا من حجم الكتلة المائية على هذا الكوكب، ومع ضآلة نسبتها لا يستفاد إلا من جزء يسير منها كالمياه الجارية (الأنهار والجدول)، والبحيرات العذبة والمياه السطحية والجوفية، أما الأجزاء الأخرى فلا يستفاد منها، إما لكونها في مناطق يصعب الوصول لها مثل القطبين، أو لحالتها الفزيائية (بخار ماء)، أو لاشتراكها مع مواد أخرى مثل (رطوبة التربة). إذن حجم المياه العذبة التي يمكن استفيد الإنسان منها صغير للغاية. ومع هذا فهذه المياه العذبة موزعه بالطبيعة بشكل يجعل بعض المناطق غنية بالمياه ومناطق أخرى فقيرة بها. لذا فالماء سلعة نادرة في كثير من المناطق، وعلى وجه الخصوص المنطقة العربية التي تنسم بالبيئة ذات الطابع الصحراوي. وقد أجهد الطلب الكبير على الموارد المائية في خلال العقود الماضية إمدادات المياه العذبة، وهذا أدى إلى تدهور نوعيتها. واليوم تُشكل أنماط الاستخدام غير المستدام للموارد المائية التي يفوق الطلب عليها المعروض منها القضية الرئيسة في كثير من المناطق على المستوى العالمي. تتركز هذه المشاكل في المناطق التي يسود فيها المناخ القاحل، وتزدني فيها معدلات هطول الأمطار عن (250 mm) سنويا. وأهم عامل حاسم في ازدياد الطلب على الموارد المائية هو الزيادة غير المخططة في نمو السكان في كثير من البقاع خاصة لسكان العالم الثالث الذي يشكل سكانه قرابة (80 %) من المجموع الكلي للسكان الذي قفز تعداداه إلى قرابة 7 مليار

نسمة. وقفز تعداد السكان في الوطن العربي ليصل إلى قرابة 300 مليون نسمة يعيش معظمهم في مناطق قاحلة أو شبة قاحلة. وتستأثر الزراعة في عالمنا العربي على حوالي 92 % من مجموع المياه المستهلكة بينما يستهلك القطاع السكنى قرابة 7 %، و 1 % للصناعة. ولنشاط الزراعة في الوطن العربي تم استهلاك الجزء الأكبر من الموارد الجوفية مما أدى إلى الاختلاف في نوعيتها نتيجة تسرب مياه البحر الذي لا يمكن وقفه في المناطق الساحلية. من جهة أخرى تلقى معظم المؤسسات المدنية والصناعية بالمخلفات السائلة في مجاري الأنهار والأجسام المائية القريبة وهذا أثر على نحو خطير في الحياة المائية والإنسان وذلك جراء نسب الملوثات في تلك المياه.

3.4.1 غلاف التربة: (Pedosphere)

يُقصد بغلاف التربة الطبقة العليا من القشرة الأرضية. وهي صخور هشة تتراوح ثخانتها بين سنتيمترات وعدة أمتار. لذا فهي مزيج معقد من المعادن والمواد العضوية إضافة إلى الماء والهواء اللذين يختبئان في الفراغات البينية. وتعد هذه الطبقة مهمة جدا للكانات الحية وعلى رأسها الإنسان، إذ تنمو فيها النباتات والحشائش، ويتكاثر عليها الحيوان الذي يتغذى على تلك النباتات. كما يعتمد الإنسان على ما تنتجه هذه الطبقة من منتجات نباتية أو حيوانية.

وإذا أخذنا نظرة سريعة على الحضارات التي سادت عبر الخقب التاريخية نجد أن قوامها الأساسي معتمد على الأنشطة الزراعية على عكس الحضارة المعاصرة التي اتخذت من الصناعة المحرك الأساسي لها. تلك الحضارات مثل الآشورية والبابلية والمصرية، وعدد من الحضارات تعرضت للانحيار لأسباب كثيرة يأتي في مقدمتها انحيار النشاط الزراعي. وهذا الانحيار كان بسبب إهمال التربة، والجور في استخدامها مما يؤدي إلى تدهورها. وتختلف مكونات التربة من موقع لآخر، إذ إن المكونات المعدنية هي فئات الصخور البارزة على القشرة الأرضية الناتجة عن عمليات التجوية (Weathering) التي تُعرف على أنها "عملية تفككت أو تحلل الصخور إلى مكوناتها المختلفة من معادن وأتربة بتأثير مباشر من عوامل المناخ، ودون نقل الفتات إلى مكان آخر". وكما هو معلوم فإن الصخور تختلف عن

بعضها بسبب الاختلاف في نشأتها وطريقة تكوينها. أما المحتوى العضوي للتربة فهو ناتج عن البقايا النباتية والحيوانية، لذا فإن التربة في المناطق الرطبة الباردة أعلى في مكوناتها العضوية من تلك في المناطق الجافة الحارة. وهذا عائد إلى وفرة الماء الذي يسمح بنمو النباتات، وتدني درجات الحرارة الذي يؤدي إلى البطء في عملية تحلل هذه المواد العضوية إلى مواد غير عضوية. وكلما كانت مكونات التربة غنية بالمواد المغذية انعكس ذلك إيجاباً على الأنشطة الزراعية، وتعدد الإنتاج، واتساع المراعي. كما أن للتربة قدرة تنظيمية فيزيائية، هذه القدرة تكمن في استيعاب التربة لكميات كبيرة من مياه الأمطار والسيول، والمحافظة على استقرار درجة حموضتها. ومن خصائص التربة أيضاً أن لها قدرة عالية على ترشيح المياه التي تمر من خلالها في اتجاه التشكيلات الجوفية. كما أن لها وظائف أخرى، فهي البيئة التي تحتوي على الكائنات الحية الدقيقة (*Microorganisms*) التي تقوم بتفكيك المواد العضوية إلى مواد بسيطة (الدورة البيوجيوكيميائية)، كما أنها ملاذ تحتمي به العديد من أنواع الكائنات الحية التي تعيش فيها. فضلاً عن كون التربة مصدراً لكثير من المواد الخام التي تستعمل للأغراض الصناعية.

5.1 النظام البيئي: (*Ecosystem*)

هو وحدة تنظيمية في مجال محدد تضم مكونات حية وغير حية، وهما يشكلان نظاماً خاضعاً لتوازن حركي، إذ يؤثر كل منهما في الآخر، ويتفاعل معه. فالمكونات غير الحية (*Abiotic Components*) تشمل المواد والعناصر اللاعضوية مثل الصخور الكلسية والسيليسية، والفحم، والأكسجين، والهيدروجين، والأزوت، والمواد العضوية مثل الفحوم الهيدروجينية، والبروتينات، والشحوم، فضلاً عن العناصر المناخية كالحرارة، والضوء، والرطوبة، والعناصر الفيزيائية كالجاذبية، والأشعة، وغيرها. أما المكونات الحية (*Biotic components*) فتشمل هذه المكونات العناصر المنتجة، والعناصر المستهلكة، والعناصر المفككة.

- العناصر المنتجة: (*Producers*) وتشمل الكائنات الحية التي لها القدرة على تحويل المركبات اللاعضوية البسيطة إلى مركبات معقدة كالنباتات الخضراء، والطحالب، وبعض أنواع البكتيريا التي تقوم بعملية التركيب الضوئي أو التركيب الكيميائي.

- العناصر المستهلكة: (Consumers) هي الكائنات التي تعتمد في غذائها على المواد العضوية التي تنتجها الكائنات ذاتية التغذية، سواء بطريقة مباشرة أو غير مباشرة وتشمل معظم أنواع البكتيريا، والفطريات، والحيوانات بكل أشكالها، وكذلك الكائنات التي تعتمد في غذائها على اللحوم والأعشاب مثل الإنسان.

- عناصر التفكك: (Decomposers) وهي الكائنات غير ذاتية التغذية تقوم بتفكيك أجسام الكائنات الحية الميتة للحصول على الطاقة اللازمة لحياتها، وتشمل البكتيريا والفطريات وتنقسم مجموعتين رئيسيتين حسب ما تحتاجه من أكسجين لإتمام عملية التفكك: عناصر تفكك هوائية (Aerobic microbes)، وعناصر تفكك لا هوائية (Anaerobic microbes)، وبهما تكتمل الدورة الغذائية، حيث تعمل النباتات الخضراء بوابة تدخل منها المركبات الأولية والبسيطة لتندمج في المكونات الحية للكائنات المختلفة. وتستمر الدورة إلى أن تكتمل بواسطة الكائنات المفككة بتحليل المواد الأولية والبسيطة في البيئة.

من الضروري لاستمرار الحياة سليمة أن يكون هناك توازن للأنظمة البيئية الموجودة في الغلاف الحيوي (Biosphere) أي أن يكون هناك توازن في الدورات الغذائية الأساسية، والسبل المتداخلة للطاقة داخل هذه النظم البيئية، بحيث يكون هناك توازن بين الإنتاج والاستهلاك والتفكك. ولكي يتحقق هذا التوازن يجب أن يكون هناك تعادل بين مستوى المدخلات الآتية من الوسط المحيط كالطاقة الشمسية، وثنائي أكسيد الكربون، والماء، والعناصر الغذائية، والمخرجات إلى الوسط المحيط مثل ثنائي أكسيد الكربون والطاقة الحرارية. فالتوازن البيئي على سطح الكرة الأرضية يعني أن عناصر البيئة ومعطياتها تحافظ على وجودها ونسبها المحددة، وعندما تجاوز الإنسان تأثيره في البيئة قدرة النظم البيئية على احتمال التغيرات، أحدث خلافاً بينا يهدد حياته وبقاءه على سطح الأرض. فتغيير المعالم الطبيعية من تجفيف للبحيرات، وبناء السدود، وقطع أشجار الغابات، وردم المستنقعات، واستخراج الفحم الحجري، والنفط الأحفوري، والنفايات السائلة والصلبة والغازية، فضلاً عن استخدام الأسمدة والمبيدات الزراعية، أدت إلى الإخلال بالتوازن البيئي، وتندر بتدمير الحياة على سطح الأرض، فالغلاف الغازي يتعرض إلى تلوث شديد وخاصة في المدن الصناعية،

ويُلقي في الغلاف المائي الفضلات الصناعية والمياه العادمة، وتُدفن النفايات الخطرة، أما اليابسة فتتعرض لكل أنواع التلوث فضلاً عن تدمير الجبال، واقتلاع الغابات وغيرها أدى إلى تدهور خصوبة التربة وانتشار الأمراض والأوبئة.

إن القوانين التي تخضع الطبيعة لها معقدة، وتؤدي في نهايتها إلى وجود توازن بين جميع العناصر البيئية، حيث تترابط هذه العناصر بعضها ببعض في تناغم دقيق يتيح لها أداء دورها بصورة متكاملة. فالتوازن يعني قدرة الطبيعة على التخلص من الملوثات على سطح الأرض دون مخاطرة تمتد الحياة البشرية. فالمواد التي تتكون منها النباتات، يحصل عليها من التربة، ليأكلها الحيوان الذي يتغذى عليه الإنسان. وعندما تموت هذه الكائنات تتحلل وتعود إلى التربة.

وبالرغم من تقدم الإنسان العلمي والتقني الذي كان من المفروض أن يستفيد منه لتحسين مستوى حياته، والمحافظة على بيئته الطبيعية، فإنه أصبح ضحية لهذا التقدم العلمي الذي أضر بالبيئة الطبيعية، وجعلها في كثير من الأحيان غير ملائمة لحياته، وذلك بسبب تجاهله للقوانين الطبيعية المنظمة للحياة. وبناء عليه فإن المحافظة على البيئة، وسلامة النظم البيئية، وتوازنها أصبح اليوم يشكل الشغل الشاغل للإنسان من أجل المحافظة على سلامة الكائنات الحية على الأرض.

6.1 مفهوم التلوث: (Concept of pollution)

التلوث هو إحداث تغيير في واحد أو أكثر من الخواص الفيزيائية أو الكيميائية أو الحيوية لبعض مكونات الغلاف الحيوي مثل الماء أو التربة أو الهواء أو النبات أو غيرها، وذلك بواسطة المواد التي تُقذف في البيئة، و تنتج من نشاط الإنسان أو الطبيعة، التي غالباً ما تؤدي إلى إحداث آثار ضارة على صحة الإنسان والحيوان والنبات، وأحياناً على المواد غير الحية المرتبطة بالبيئة. ومن ثم فإن التلوث يحدث نتيجة إدخال أي مادة غير مرغوبة إلى وسط من الأوساط، سواء كان هواء أو ماء أو تربة أو غذاء يؤدي عند وصولها لتركيز حرج إلى نتائج ضارة على صحة الإنسان والكائنات الحية الأخرى ذات الفائدة للإنسان.

وقد أصبح التلوث ظاهرة عالمية تعاني من أضرارها جميع الشعوب، إذ لم تعد البيئة المحيطة قادرة على تجديد مواردها الطبيعية وعلاج الخلل الحاصل بالتوازن البيئي الناتج من

جاء نشاط الإنسان وعبئه في بعض الأحيان. ويطالب علماء البيئة حالياً بحسن تداول وتصريف النفايات الخطرة، ولا سيما تلك التي تحمل بين طياتها مواد مشعة مثل نفايات محطات توليد الطاقة النووية، وبعض نفايات المستشفيات ومعاهد البحث العلمي والجامعات، حتى يمكن الحد من تأثيرها الضار في البيئة. وقد حددت المنظمات الدولية المعنية التركيز الذي يسمح بوجوده في البيئة لكل من تلك المواد الضارة.

1.6.1 مصادر التلوث: (Pollution Sources)

- مصادر طبيعية (Natural Sources) وهي المصادر التي لا دخل للإنسان فيها، لكنها تنتج عن ظواهر طبيعية مثل الغازات والأبخرة والحمم المندفعة من البراكين، وأكاسيد الأزوت الناتجة من حدوث الشرارة الكهربائية بين السحب عند حدوث البرق، واحتراق الغابات بشكل طبيعي جراء ارتفاع درجة الحرارة، أو انتشار حبوب اللقاح في الجو، أو الكائنات الحية الدقيقة كالبيكتيريا والفطريات والفيروسات.

- مصادر صناعية (Industrial sources) وهي مرتبطة ارتباطاً مباشراً أو غير مباشر بالتطور البشري وزيادة عدد السكان، وما ينتج عن ذلك من ملوثات ومخلفات للمصانع ووسائل النقل البرية والبحرية والجوية، وبقياء المواد الكيميائية المستخدمة في الزراعة الزائدة عن حاجة النبات، وأيضاً الملوثات الإشعاعية والمخلفات النووية الناتجة من المفاعلات النووية، ومن التجارب النووية التي تتسابق إليها بعض الدول.

- مصادر كيميائية (Chemical sources): وهي المواد الكيميائية التي يتعامل معها الإنسان، كالأسمدة والمبيدات بأنواعها المختلفة (نباتية وحشرية وفطرية)، والمنظفات الصناعية والمعقمات الكيميائية ونواتج الصناعات النفطية والغزل والنسيج فضلاً عن الحديد والصلب وغيرها.

- مصادر فيزيائية (Physical sources) كالتلوث بالضجيج، والتلوث بالإشعاع الذري، والتلوث الحراري الناتج عن استخدام كمية كبيرة من الماء للتبريد في محطات توليد الطاقة الكهربائية، ثم إعادتها إلى البيئة المائية، وهذا يسبب تلوثاً حرارياً لتلك البيئات.

- مصادر حيوية (*Biotic sources*): وهي الكائنات الحية التي تنتشر بشكل كبير في مختلف البيئات مسببة أضرارا خطيرة بصحة الإنسان وزراعته ومقتنياته وخاصة الحيوانية، وتشمل هذه الكائنات البكتيريا والفطور والفيروسات، وأنواعا أخرى. ومن الواضح أن مصادر التلوث الناجمة عن عمل الإنسان تفوق بكثير في تأثيرها المصادر الطبيعية. ولذلك أصبحت قضية حماية البيئة من التلوث من أهم القضايا التي تمثل تحديا حقيقيا لحياة الإنسان على الأرض.

2.6.1 مفاعيل التلوث: (*Pollution Effects*)

من الواضح أن الإنسان هو أكثر الكائنات الحية عُرضة للتلوث والتأثر بالملوثات خاصة الملوثات المقاومة للتفكك، وذلك لأنه يقع في قمة السلسلة الغذائية، والمثال الواضح على ذلك الكارثة التي حدثت لمواطني اليابان المقيمين بالقرب من خليج مينا ماتا حيث تفتش في سكان هذه المنطقة في الستينيات من القرن الماضي الشلل والأمراض العصبية بطريقة وبائية وهذا تسبب في موت عدد من سكان المنطقة، وقد اتضح أن السبب في ذلك تلوث مياه الخليج بالزئبق الناتج من الصناعات الموجودة على هذا الخليج، وهذا أدى إلى تركيز هذا العنصر السام في أجسام الأسماك ثم في أجسام الأشخاص الذين تناولوا هذه الأسماك. كما أوضحت الكثير من الدراسات أن الكثير من الملوثات الكيميائية مثل ثنائي كلورو ثنائي فينيل ثلاثي كلورو الايتان *DDT* ومركبات ثنائية الفينيل متعدد الكلور *PCBS* تؤثر في الوظائف الحيوية للإنسان. كما أن للتلوث أحيانا عواقب وخيمة يصعب التنبؤ بأخطارها كالخطر الناتج عن تلاشي طبقة الأوزون التي تحمي الأرض من تأثير الأشعة فوق البنفسجية الضارة. والتأثير الآخر للتلوث هو التكاليف الباهظة التي تنفقها بعض الدول لتنظيف البيئة، فقد وجد أن السيطرة على انبعاثات غاز ثنائي أكسيد الكربون الناتج عن احتراق الوقود إلى المستوى الذي كان عليه عام 1990 تكلف حوالي 2 % من الناتج القومي للبلاد المتقدمة.

الفصل الثاني

كيمياء الغلاف الجوي وتلوث الهواء

1.2 مقدمة:

يُعرف الغلاف الجوي، بأنه تلك الطبقة الرقيقة الشفافة التي تحيط بالكرة الأرضية إحاطة تامة، وتفصل سطحها عن الفراغ الكوني، وتكون ثخانة طبقاته بين 800 – 1000 km، ويبلغ أقصى ارتفاع له عند خط الاستواء، في حين يكون في أدنى مستواه عند القطبين. وقد يمتد الغلاف الجوي إلى حافة الفضاء الخارجي بثخانة تصل إلى 400 km، إلا أن ما يقرب من 99,9 % من كتلة هذا الغلاف تحيط بالكرة الأرضية حتى ارتفاع أقصاه 50 km، ويلتصق الغلاف الجوي بالكرة الأرضية بقوة الجاذبية الأرضية، وتقل كثافتها كلما ابتعدنا عن سطح الأرض. يُعد الغلاف الجوي من أهم عوامل استمرار الحياة على سطح الأرض، وذلك لاحتوائه على جميع الغازات اللازمة لجميع الكائنات الحية لكي تقوم بوظائفها الحيوية، فهو عامل فعال في المحافظة على ثبات درجة الحرارة اليومية على الأرض، وتقليل مدى الاختلاف في درجاتها بين الليل والنهار؛ فضلا عن أنه يعمل درعا واقيا لسطح الأرض يحجز الإشعاعات الضارة وخاصة الأشعة فوق البنفسجية، كما تتشأ فيه الرياح والسحب والأمطار. وتتضمن كيمياء الغلاف الجوي مركبات مثل الأكسجين والأزوت وثنائي أكسيد الكربون الداعمة للنباتات التي تقوم عليها جميع أنواع الحياة. ويبين الجدول (1.2) المقادير النسبية لأكثر أربعة غازات وفرة في الجو الجاف.

الجدول (1.2) المكونات الرئيسية للغلاف الجوي القريب من سطح الأرض

النسبة المئوية	المكوّن
78.08	الأزوت
20.95	الأكسجين
0.93	الأرغون
0.0378	ثنائي أكسيد الكربون

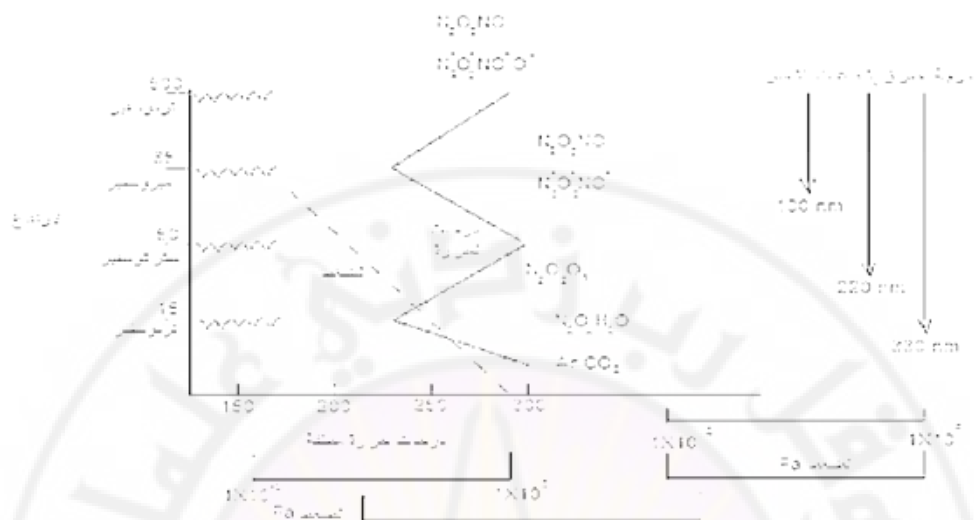
تبقى نسب الغازات في المزيج ثابتة تقريباً حتى ارتفاع 80 km . ويعزى هذا الثبات إلى أن الطاقة الحركية لجزيئات الغازات تكفي للتوازن مع قوى الجاذبية، وهذا يمنع من هبوطها إلى سطح الأرض. وفوق الارتفاع 80 km تبدأ تراكيز المركبات بالتغير بسبب التفاعلات الكيميائية الضوئية التي تفكك الأكسجين والأزوت الجزيئي. أما تركيب الغازات ذات التراكيز الضئيلة فلا يبقى ثابتاً لتعرضها لتفاعلات الإزالة التي تحصل في مناطق مختلفة. يمكن تقسيم الغلاف الجوي للأرض إلى أربع مناطق تبعاً لتغير درجة الحرارة في أجزاء هذا الغلاف مع تغير الارتفاع عن سطح الأرض (الشكل 1.2).

- التروبوسفير : (Troposphere) من $0 - 15 \text{ km}$ تنخفض درجة الحرارة حتى $- 60^\circ \text{C}$.

- الستراتوسفير : (Stratosphere) من $15 - 50 \text{ km}$ تزداد درجة الحرارة لتصل إلى 2000°C .

- الميزوسفير : (Mesosphere) من $50 - 85 \text{ km}$ تنخفض درجة الحرارة إلى نحو $- 90^\circ \text{C}$.

- الثرموسفير : (Thermosphere) من $85 - 500 \text{ km}$ ترتفع درجة الحرارة إلى 1200°C .



الشكل (1.2) مناطق الغلاف الجوي مع تغيرات درجة الحرارة والضغط والمركبات الكيميائية

2.2 كيمياء الغلاف الجوي:

1.2.2 تأثير أشعة الشمس: إن الضغط المنخفض الموجود في غلاف الترموسفير؛ الذي يساوي حوالي 0.0025 atm يدل على أن تركيز جزيئات الأكسجين والازوت منخفض جداً، ومن ثم عندما تدخل أشعة الشمس عبر هذا الغلاف فإن طاقتها تؤدي إلى تفكيك الجزيئات الثنائية إلى ذرات أحادية (1.2) و (2.2).

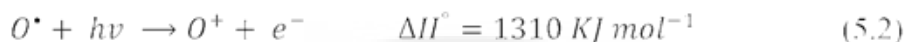
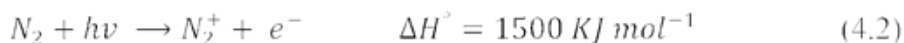


وهذا يؤدي إلى التفاعل بين بعض ذرات الأكسجين وذرات الازوت لتشكل NO (3.2):



فضلاً عن كسر الروابط الحاصل، يمكن لأشعة الشمس أيضاً أن تؤين كلا من الجزيئات والذرات الموجودة في تلك الطبقة، ولذلك يطلق عليها اسم الغلاف الجوي المتأين

(*Ionosphere*) (4.2) و (5.2)



تجري بعد عملية التأين تفاعلات عكسية تؤدي إلى تحرر كمية من الطاقة وهذا يفسر وجود درجة حرارة عالية في تلك الطبقة. وعند متابعة سير أشعة الشمس نحو سطح الأرض نلتقي بطبقة الأوزون في الستراتوسفير فيمتص جزءاً من طاقتها لينتفك إلى جزيء وذرة أكسجين مثارة يُرمز لها بالرمز (*). لتبقى كمية من طاقة أشعة الشمس محتجزة في تلك المنطقة.



وعند اصطدام الطيف المتبقي من أشعة الشمس بسطح الأرض يمتص جزئياً في الينبسة والماء، ثم يعاد إصداره على شكل أشعة تحت حمراء منخفضة الطاقة. حيث يمتص بعضها بشكل رئيسي من قبل غاز ثاني أكسيد الكربون وبخار الماء، وهذا يؤدي إلى ارتفاع درجة الحرارة بالقرب من سطح الأرض، أي يحصل ما يسمى ظاهرة (الاحتباس الحراري). نستنتج من ذلك أن طاقة الأشعة الشمسية الواردة إلى الأرض يتعرض جزء منها إلى الامتصاص، ويخزن الجزء الثاني بتفاعلات كيميائية، وينعكس الجزء الثالث عن سطح الأرض إلى الفضاء، وهذا يؤدي إلى المحافظة على طاقة الأرض في حالة توازن. إلا أن التغيرات القمرية التي يحدثها الإنسان تؤدي إلى الإخلال في هذا التوازن. كما سنرى لاحقاً.

2.2.2 تفاعلات الجذور الحرة:

يؤدي جذر الهيدروكسيل الحر (OH^*) دوراً مهماً في التفاعلات الكيميائية التي تحدث في الغلاف الجوي، ويتكون في الهواء بعدة طرق، ولكن أهمها الطريقة التي تتألف من أربع خطوات الأولى والثانية منها تفاعلات كيميائية ضوئية: (7.2) و (8.2)

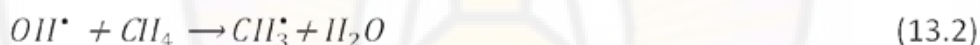
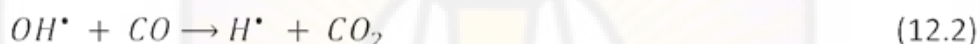




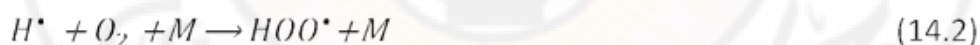
وتُعد ذرات الأكسجين المُثارة O^* ضرورية لتكوين جذر الهيدروكسيل OH^* بوجود جزيئات الماء، ويُرافق هذا التفاعل تفاعل آخر تتحول فيه الذرات المُثارة إلى ذرات عادية مع انطلاق كمية من الطاقة (11.2).



و قد يكون المركب M جزيئات أكسجين أو أزوت لأنها واسعة الانتشار في الغلاف الجوي. وبما أن جذر الهيدروكسيل عالي الفعالية، فإنه يصعب قياس تركيزه في الهواء، ولكن هناك تقديرات لتركيزه تصل إلى $2.5 \times 10^5 \text{ cm}^{-3}$ ، وقد يصل تركيزه إلى $2 \times 10^6 \text{ cm}^{-3}$ في المناطق الاستوائية، أو في حالات التلوث الشديد. وأهم التفاعلات التي يقوم بها هي مع أحادي أكسيد الكربون ومع الميثان، إذ تصل نسبة هذه التفاعلات إلى نحو 30 % - 70 % من مجموع تفاعلات جذر الهيدروكسيل (12.2) و (13.2).



وقد تتفاعل بعض النواتج السابقة لتشكيل مركبات أخرى كما في (14.2) و (15.2).

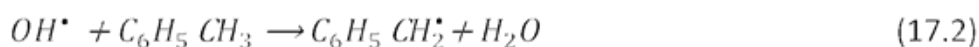


حيث إن HOO^* جذر البروكسيل، و CH_3OO^* جذر البروكسي ميثيل. وتُعد هذه الجذور عوامل أكسدة مهمة كما في أكسدة أكسيد الأزوت (16.2).

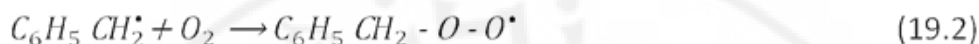


يمكن لجذر الهيدروكسيل أن يتفاعل مع بعض مركبات الانبعاثات الغازية في بعض المناطق، التي يمكن أن تقسم صنفين:

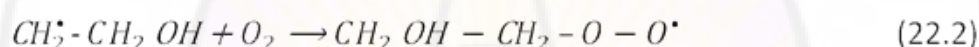
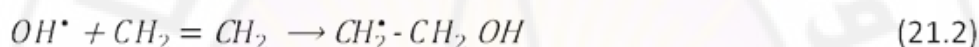
- الأول منهما يحدث فيه انتزاع ذرة هيدروجين، كما في تفاعله مع التولوين ومع الفورم ألدهيد.



وقد تتفاعل المواد الناتجة من هذين التفاعلين مع الأكسجين لتكوين مشتقات الهيدروكسيل: (19.2) و (20.2).



- أما القسم الثاني من هذه التفاعلات فهو يتضمن الإضافة إلى رابطة ثنائية كإضافة جذر الهيدروكسيل إلى الإيثيلين، وقد تتفاعل المادة الناتجة أيضا مع الأكسجين (22.2).



وهناك عدد كبير من المركبات العضوية التي توجد في الغلاف الجوي، إما نتيجة النشاط الحيوي أو النشاط الصناعي وغيرها، ولهذا فإن عدد التفاعلات التي يدخل فيها جذر الهيدروكسيل لا يمكن حصرها.

3.2 كيمياء الستراتوسفير:

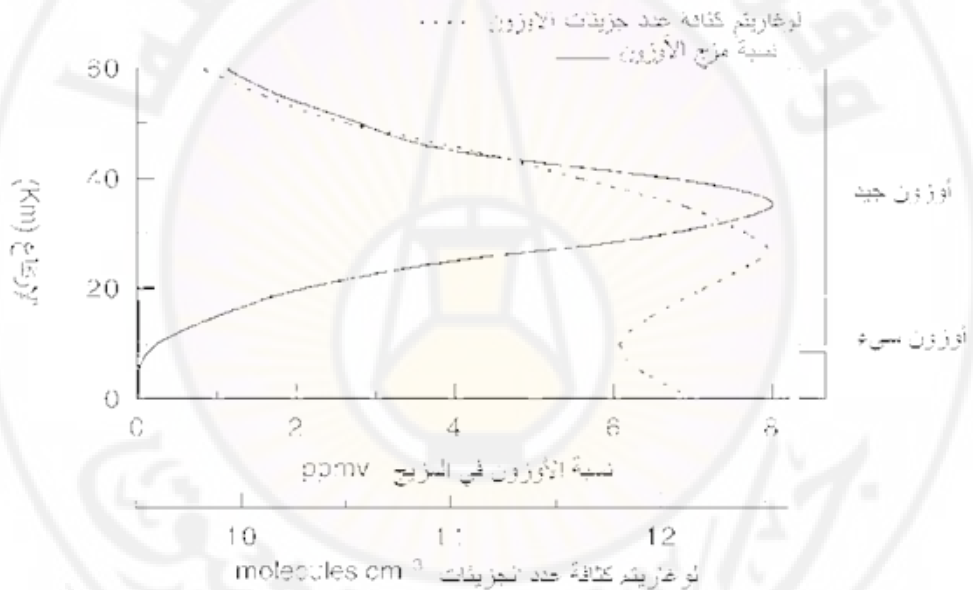
يُعزى الاهتمام في دراسة كيمياء الستراتوسفير إلى أن جزيئات الغاز في هذه الطبقة تعمل مراكز امتصاص تُقلل من نفاذ أشعة الشمس إلى الأرض. ويُعد مفعول ذلك عاملاً مهماً لطبيعة سير عجلة الحياة على الأرض. فضلاً عن ذلك، إن غازات الستراتوسفير تتغير كثيراً تبعاً للأنشطة البشرية.

الستراتوسفير كما رأينا، هو المنطقة الواقعة بين الارتفاعين 15 - 50 km فوق سطح الأرض. وهو يتميز بازدياد درجة الحرارة بازدياد الارتفاع، وهذا ما يقلل من حركات الحمل الحراري التي تؤدي إلى استقراره. على غرار التروبوسفير، فإن جزيئات الأكسجين والأزوت هما المكونان الرئيسان له، لكن أشعة الشمس ذات الطاقة العالية التي تصدم هذين

الغازين، تؤدي إلى تفاعلات مغايرة لتلك التي تحدث بالقرب من سطح الأرض. يتعلق أكثر هذه التفاعلات أهمية بتكونهما وتفككهما.

1.3.2 طبقة الأوزون

الأوزون هو غاز طبيعي النشأة يوجد في كل أنحاء الجو، لكن نسبة وجوده العظمي توجد عند ارتفاعات تمتد من 15 - 30 km فوق سطح الأرض، ويُدعى بالأوزون النافع. بينما الأوزون الذي يوجد عند ارتفاعات تمتد من 0 - 10 km يُدعى بالأوزون السيء. ويبين الشكل (2.2) منحنى التوزيع للأوزون الجيد والسيء.



الشكل (2.2) منحنى توزيع الأوزون الجيد والأوزون السيء

نلاحظ من المنحنى أنه يمكن في حال كانت كثافة الأوزون كبيرة بالقرب من سطح الأرض أن تكون سامة للكائنات الحية، على خلاف أوزون الستراتوسفير الذي يُخلص الأرض من الأشعة فوق البنفسجية القادمة من الشمس، التي تقع أطوال موجاتها في المجال بين 200 - 300 nm. وتصدر من الشمس إشعاعات كثيرة تصل أطوال موجاتها إلى أكثر من 1000 nm، وإلى أقل من 250 nm، وأكثرها شدة ما يكون عند 550 nm في المنطقة الصفراء من الطيف المرئي.

وتوفر الفوتونات ذات الطول الموجي الطويل الحرارة والضوء، وهي تُحدد مناخ الأرض وكل أنواع النشاط الحيوي، أما الإشعاعات ذات الطول الموجي القصير (الأشعة فوق البنفسجية) فهي تمثل جزءاً صغيراً من الإشعاع الشمسي، ولكن لها أهميتها الخاصة فهي قد تكون ضارة أو حتى مميتة بالنسبة إلى الكائنات الحية، ويمكن تقسيم الأشعة فوق البنفسجية حيويًا إلى ثلاثة أصناف كما يلي:

1- UV_A من 315 – 400 nm وهي الأشعة فوق البنفسجية القريبة وتتداخل مع الضوء المرئي، وتمثل نحو 7 % من الإشعاع الشمسي، ولا تعد ضارة للكائنات الحية.

2- UV_B من 280 – 315 nm وتمثل نحو 1.5 % من الإشعاع الشمسي، وهي ضارة لكل من النباتات والحيوانات خاصة بعد التعرض لها لمدة طويلة.

3- UV_C وهي تقل عن 280 nm وتمثل نحو 0.5 % من الإشعاع الشمسي، وهي تدمر كل أصناف الكائنات الحية.

وهذا النوع الأخير من UV_C يخترق الطبقات العليا من الغلاف الجوي، ولكنه يُمتص بكفاءة عالية بواسطة الأوزون، وبعض عناصر الغلاف الأخرى قبل أن يصل إلى سطح الأرض، ولكن أشعة UV_B لا تُمتص إلا جزئياً فقط، وعندما يقل تركيز الأوزون بنسبة عالية، فإن هذا يتسبب في نفاذ مستويات خطيرة من UV_B إلى التروبوسفير.

وتُستعمل وحدة خاصة في تحليل الأوزون تُعرف باسم (وحدة دوبسون)، ويرمز لها Du ، و $Du 100$ تساوي طبقة من الأوزون سمكها 1 mm من الأوزون النقي عند درجة الصفر سلسيوس، والضغط الجوي النظامي 1 atm. ويصل تركيز الأوزون عالمياً إلى نحو 300 Du ، ويتراوح بين 250 Du فوق المناطق الاستوائية إلى 450 Du في المناطق الشمالية والجنوبية من الكرة الأرضية. ويُستخدم مصطلح (ثقب الأوزون) لوصف قلة تركيز الأوزون كما سبق ملاحظة ذلك حديثاً في الربيع في المناطق القطبية وفي (تشرين الأول) في المنطقة القطبية الجنوبية، وفي (أذار) في المنطقة القطبية الشمالية. ولا يُعتبر مصطلح ثقب الأوزون بشكل جيد عن حالة الأوزون فوق هذه المناطق؛ فالأوزون مازال موجوداً في

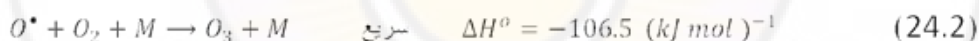
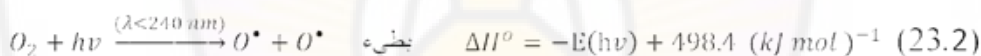
الستراتوسفير فوق المناطق القطبية، وإن كان تركيزه في الغلاف فوقها قد قل كثيرا، ومثال ذلك أن قياسات الأوزون فوق المنطقة القطبية الجنوبية دلت على أن تركيز طبقة الأوزون فوقها كان أقل من 150 DU.

2.3.2 كيمياء الأكسجين:

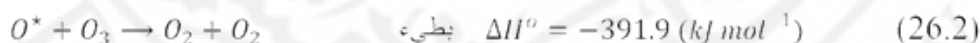
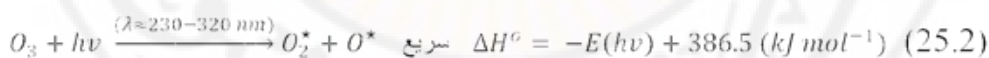
سلسلة تفاعل تشابمان: (Chapman reaction sequence)

يمكن وصف تكوّن الأوزون وتفككه في الستراتوسفير باستعمال كيمياء المركبات المحتوية على الأكسجين فقط. وكان أول من فعل هذا الوصف هو تشابمان (Chapman) عام 1930، الذي ضمن الوصف أربعة تفاعلات أساسية. ومثلت المحتويات الحرارية المعطاة مع التفاعلات مجموعة الطاقة الداخلة في تكوّن الروابط بين الذرات وتحطيمها، واشتقت الطاقة في اثنين من التفاعلات من طاقة الشمس، حيث تُعتبر طاقة الشمس دائما سالبة القيمة.

تفاعلات التكوّن:



تفاعلات التفكك:



والرمز M في التفاعل (24.2) هو مركب ثالث يشترك في التفاعل، وغالبا ما يكون N_2 أو O_2 ، و $E(h\nu)$ طاقة الفوتون التي تزيد عما هو ضروري لإحداث التفاعل. نظرا إلى أن العلاقة عكسية بين طول الموجة والطاقة، فإن الإشعاع الذي يزيد طول موجته عن 240 nm لا يمتلك طاقة كافية لتفكيك جزيء الأكسجين الثنائي. لذا فإن هذا الإشعاع الذي لا يمتص يخرق الستراتوسفير إلى التروبوسفير ليصل في النهاية إلى سطح الأرض.

3.3.2 الحسابات الترموديناميكية:

يُحسب مقدار الطاقة وطول موجة الإشعاع اللازم لحدوث هذه العملية الكيميائية أعلاه، بفرض أن تغير المحتوى الحراري لا يتعلق بدرجة الحرارة.

حساب تغير المحتوى الحراري لتفكك O_2 :

تُعطى ΔH^0 للتفاعل (23.2) بالعلاقة:

$$\Delta H^0 = 2\Delta H_f^0 (O_{(g)}) - \Delta H_f^0 (O_{2(g)})$$

$$\Delta H^0 = (2 \times 249.2) - 0 = 498.4 \quad (kJ \text{ mol}^{-1})$$

أي يحتاج تكوّن مولين من غاز الأكسجين الذري ابتداءً من مول واحد من غاز الأكسجين الجزيئي إلى طاقة مقدارها 498.4 kJ .

حساب طول موجة الضوء اللازمة لهذه الطاقة:

يُعطى طول موجة الأشعة فوق البنفسجية بالعلاقة:

$$\lambda = \frac{h c N_A}{E}$$

$$\lambda = \frac{(6.626 \times 10^{-34} \text{ Js}) (3 \times 10^8 \text{ ms}^{-1}) (10^9 \text{ nm m}^{-1}) (6.022 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1})}{498400 \text{ J mol}^{-1}}$$

$$\lambda = 240 \text{ nm}$$

حيث أن: h ثابت بلانك و c سرعة الضوء و N_A عدد أفوكادرو و E المحتوى

الحراري.

أي أن الطاقة التي مقدارها 498.4 kJ تكافئ أشعة شمسية طول موجتها 240 nm ، ونظراً إلى أن العلاقة عكسية بين طول الموجة والطاقة، فإن الإشعاع الذي طول موجته أكثر من 240 nm لا يملك طاقة كافية لتفكك جزيء الأكسجين. لذا فإن هذا الإشعاع الذي لا يُمتص يخترق الستراتوسفير إلى التروبوسفير ليصل إلى سطح الأرض.

حساب تغير المحتوى الحراري لتفاعل تكوّن الأوزون:

إن تغير المحتوى الحراري ΔH^0 في التفاعل (24.2) اللازم لتكوّن الأوزون من

ذرات الأكسجين وجزيئاته تحسب وفق ما يلي:

$$\Delta H^{\circ} = \Delta H_f^{\circ} (O_{3(g)}) - \Delta H_f^{\circ} (O_{(g)}) - \Delta H_f^{\circ} (O_{2(g)})$$

$$\Delta H^{\circ} = 142.7 - 249.2$$

$$\Delta H^{\circ} = -106.5 \quad kJ \, mol^{-1}$$

تشير القيمة السالبة هنا إلى أن التفاعل ناشر للحرارة.

4.3.2 تفاعلات طبقة الأوزون:

تُفسر التفاعلات والحسابات المذكورة أعلاه وجود طبقة الأوزون في الجزء السفلي من الستراتوسفير. أما في الجزء العلوي، فيكون الإشعاع الشمسي العالي الطاقة قويا، لذا يكون عمر الأكسجين الجزيئي قصيرا بسبب تفككه إلى الأكسجين الذري، فعند ارتفاع 50 km يكون عمر الأكسجين الجزيئي ساعة واحدة تقريبا. لهذا السبب تكون نسبة الأكسجين الذري O إلى الثاني O₂ مرتفعة نسبيا، وبما أن التركيز الكلي للأكسجين منخفض، فإن إنتاج الأوزون يبقى محددا بالتفاعل (24.2). وعند الارتفاعات التي تقل عن ذلك، يوجد وفرة من جزيئات الأكسجين الجزيئي، مع قليل من الإشعاع ذي الطاقة اللازمة لتفككه، فيكون محددا بالتفاعل (23.2). ويكون عمر الأكسجين الجزيئي حوالي خمس سنوات عند ارتفاع 20 km وفي المنطقة الواقعة بين هذين الارتفاعين، يوجد كل من الأكسجين الجزيئي والإشعاع عالي الطاقة اللازم لإنتاج الأكسجين الذري وهذا يؤدي إلى تكون الأوزون. وقد أجريت الدراسات عن كثافة عدد جزيئات الأوزون، ووجد أنها تقع على ارتفاع يقارب 23 km (الشكل 1.2). ولكن الارتفاع الحقيقي يتغير حسب فصول السنة والارتفاع عن سطح الأرض. وهناك عوامل أخرى تساعد على تخفيض تركيز الأوزون، كالتفاعل (26.2). فضلا عن إلى بعض تفاعلات الحفز التي تشترك فيها أصناف أخرى من المركبات.

1.4.3.2 تفاعلات التفكك الحفزي للأوزون:

يتعرض الأوزون في الستراتوسفير بشكل مستمر إلى تكون وتفكك، نتيجة تفاعلات كيميائية وكيميائية ضوئية. وتؤدي حركة هذه التفاعلات إلى حالة ثابتة على شكل طبقة أوزون مستقرة. إلا أن هناك أصنافا كيميائية أخرى فضلا عن الأكسجين تقود إلى تدمير طبقة

الأوزون. ويوجد جزء من تلك الأصناف بشكل طبيعي، في حين أن أصنافاً أخرى تنشأ من حركة تفاعلات صناعية حديثة. فيرتفع جزء منها من التروبوسفير إلى الستراتوسفير لتشارك في تفاعلات تحفيزية مفككة للأوزون. لذا سوف تُدرس عدة مسارات تحفيزية مستهلكة للأوزون من الستراتوسفير، وتختص معظمها لآلية عامة وفق ما يلي:



لقد وجد أن أكثر أصناف المحفزات أهمية هي الجذور الحرة، وقد صُنفت في ثلاث فئات. ويمثل كل من هذه الأصناف مقدرة مختلفة على تفكيك الأوزون تبعاً لارتفاع ونسبة وجودها في المراتج. فعند نهاية طبقة الستراتوسفير على ارتفاع 50 km يمكن لجذور HO_x أن تمثل ما يقرب من 70 % من آلية تفكك الأوزون. وعند ارتفاع حوالي 30 km تسيطر أصناف NO_x على دورة التفكك الحفزية. وتعدُّ هذه الأصناف مسؤولة عن 70 % من دورة التفكك في المنطقة التي تقع فوق التروبوسفير مباشرة. ويُعتقد أن هناك دورات حفزية أخرى بالقرب من هذا الارتفاع تسهم بالقدر نفسه في تفكك الأوزون.

2.4.3.2 التحفيز بأصناف تحتوي على الهيدروجين (HO_x):

تعتمد هذه الفئة من التفاعلات الحفزية على مصادر للهيدروجين والأكسجين، وأهمها الماء والميثان. على الرغم من أن كمية الماء والميثان التي تصل إلى الستراتوسفير ضئيلة جداً، إلا أنه يجري استخلاص الهيدروجين من الميثان بسلسلة من التفاعلات الكيميائية الضوئية التي تتضمن أصنافاً من الأكسجين، يُتكوّن في النهاية جزيئات ماء. وهذه السادة المشتقة من الميثان هي المسؤولة عن معظم الماء الموجود في الستراتوسفير. بعد ذلك يشارك الماء في سير أحد التفاعلات الآتية لتكوّن أصناف من جذر الهيدروكسيل:

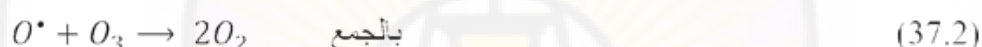


بعدئذ يمكن لجذر الهيدروكسيل أن يحفّر تفكك الأوزون:



الواقع أن تكون جذر الهيدروكسيل ينجم عن سير تفاعلات طبيعية بشكل عام، إلا أنه يتأثر بوفرة الميثان من مصادر في التروبوسفير، وخصوصا الأنشطة البشرية.

يمكن أيضا لجذر الهيدروجين المتكون وفق (31.2) التفاعل مع الأوزون ليكون جذر هيدروكسيل وأكسجين جزيئي. وتكون النتيجة مماثلة لنتيجة التفاعل (30.2) إذ يسهم جزيء واحد من الماء في تكون جذري هيدروكسيل يشتركان في دورة تفكك الأوزون.



3.4.3.2 التحفيز بأصناف تحتوي على الآزوت (NO_x):

يوجد في التروبوسفير أكسيدا الآزوت NO و NO_2 نتيجة لتكونهما بعمليات احتراق مختلفة كالتى تحصل في محطات انتدفة وتوليد الطاقة والمركبات وغيرها. وتسميان مجتمعة معا بـ NO_x ، إلا أن عمري هذين الجذرين قصير جداً، ولا يتجاوز أربعة أيام، لأنهما يتحولان إلى حمض الآزوت الذي يزول في أثناء هطول المطر. ونتيجة لذلك لا يرتفع إلى الستراتوسفير إلا جزء صغير من الموجود في التروبوسفير. ولكن أدى تطور استخدام الطيران، التي تطير على ارتفاعات بين 17 - 20 km إلى زيادة نسب هذه الأكاسيد في الستراتوسفير. ويشارك أكسيد الآزوت في سير العمليات الحفزية بشكل مشابه لما حصل في الدورات الحفزية السابقة.



وتوجد طريقة أخرى يتكون بها أكسيد الأزوت في الستراتوسفير ، وبشكل خاص على ارتفاع يزيد عن 30 km ، فيصبح التفكك الكيميائي الضوئي للأزوت الثنائي ممكناً، إذ تنتج ذرات أزوت مثارة الكترونياً N^* ، وأخرى غير مثارة في مستوى الطاقة الدنيا، ولكن تمتلك طاقة حركية عالية N . ويتفاعل بعدئذ أزوت الطاقة الدنيا مع الأكسجين الثنائي، فينتج أكسيد الأزوت.



ولا يتوقف اشتراك أكسيد الأزوت في التفاعلات التحفيزية فقط، ولكن يمكن لأكسيد الأزوت أن يتفاعل مع جذور الهيدروكسيل لتكوين حمض النتروز (43.2).



ونظراً إلى أن كلا الجذرين يُحفزان تدمير الأوزون وليس الحمض الناتج، فإن تفاعلهما معا يفيد في التقليل من فرصة تفكك الأوزون.

4.4.3.2 دور أكسيد النتروز N_2O في التفاعلات الحفزية:

يتولد أكسيد النتروز في بيئات التربة والماء، بعمليات طبيعية تسمى إزالة النترة *Denitrification*، وهي عملية تحتاج إلى ظروف إرجاع وإلى أيونات النترات بوصفها إحدى المتفاعلات. ويكثر تكوُّنه في التربة التي تُزود بكميات كبيرة من الأسمدة الأزوتية.

أكسيد النتروز ليس جذراً، ولا يمتص أشعة الشمس ليتفكك ضوئياً، ولا ينحل في الماء. لذا يُعدُّ صنفاً مستقراً في التروبوسفير وتقدَّر مدة مكوثه فيه بـ 120 سنة. ويهاجر كثيراً منه إلى الستراتوسفير حيث يحصل عند ارتفاع يقل عن 30 km تفاعل مع ذرات الأكسجين المثارة ليتكون أكسيد الأزوت (44.2).



5.4.3.2 التحفيز بأصناف تحتوي على الكلور (ClO_x):

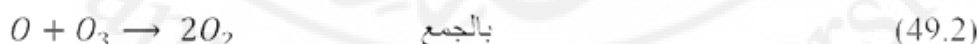
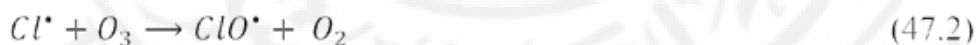
تُعدُّ الجذور التي تحتوي على الكلور Cl^* و ClO^* (وينطبق ذلك على البروم) أكثر الأصناف قابلية للتفاعل في الستراتوسفير التي تُحفَّز تفكك الأوزون. ويُشتق الجذران من كل من المركبات الطبيعية والمركبات الصناعية التي ينتجها الإنسان. وأهم المواد الطبيعية التي تعطي الكلور هو كلور الميثيل CH_3Cl الذي يتكوَّن وينطلق في الجو بشكل أساسي من تفاعلات حيوية في المحيطات، وبكميات صغيرة من حرق النباتات، ومن الانبعاثات البركانية. وعندما يصل إلى الستراتوسفير يتفكك ضوئياً ليعطي جذر الكلور الذري:



ولكن كلور الميثيل المتونَّد في المحيطات لا يصل جميعه إلى الستراتوسفير، لأنه يزول عند ارتفاعات أقل بتفاعله مع جذر الهيدروكسيل، ولا يتجاوز مكوَّنه في التروبوسفير أكثر من سنة ونصف.



وهناك مصادر طبيعية أخرى للكلور، منها غاز كلور الهيدروجين الذي ينطلق من البراكين وأيونات الكلور التي تتولد من رذاذ مياه البحار، ولكن هذه المصادر قصيرة العمر في التروبوسفير، لأن المطر يغسلها قبل وصولها إلى الستراتوسفير. وعلى غرار ما سبق يمكن وصف آلية تفكك الأوزون بواسطة الكلور الذري بالسلسلة الآتية:



وهناك أيضاً تفاعلات حفزية أخرى تتضمن الكلور مع أصناف أخرى من الجذور الهالوجينية منها:





ويمكن أن يحلّ البروم محلّ الكلور في دورة تفكك الأوزون، وهما يمثلان معا حوالي 60 % من ضرائق تفكك الأوزون بالهالوجينات.

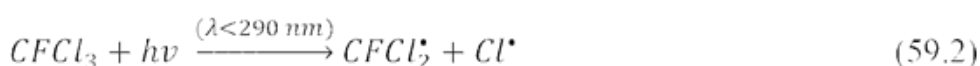


5.3.2 النشاط البشري مصدراً للكلور:

1.5.3.2 تأثير مركبات الكلورو فلورو كربون (CFCs): (Clorofluorocarbons)

مركبات الكلورو فلورو كربون (CFCs) هي مجموعة من المركبات التي طُورت أول مرة في ثلاثينيات القرن العشرين، وهي تتصف بخواص تجعلها مفيدة جداً في عدد من التطبيقات. فمن خواصها المهمة انخفاض اللزوجة والتوتر السطحي ودرجة الغليان، فضلاً عن الخمول الحيوي والكيميائي الذي جعلها غير سامة، وغير قابلة للاحتراق. وعند ضغط هذه الغازات تطرح كمية من الحرارة، وحين رفع الضغط عنها تعود إلى شكلها الغازي تمتصة كمية كبيرة من الحرارة. لذا يُستفاد منها في وسائل التبريد وصنع البوليمرات الرغوية والمحلات المستعملة في تنظيف الإلكترونيات والتجهيزات الأخرى.

وبالرغم من أنها مركبات أثقل من الهواء إلا أنها تمتاز بالهواء وتوزع فيه بانتظام في طبقة التروبوسفير نتيجة تيارات الهواء الحملية. ونظراً إلى عدم قابليتها للتفاعل فإنه يستمر وجودها في التروبوسفير ولكن بعضاً منها يخترق طبقة الستراتوسفير. وعندها تتعرض للتفكك بالأشعة فوق البنفسجية، والتفاعل التالي يبين تفكك أحد أصناف هذه المواد:

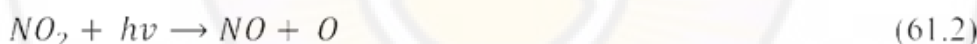


ويستطيع جذر الكلور الناتج المشاركة في التفاعلات الحفزية المبينة في (47.2) و (49.2). ويمكن أن يتكون جذر كلور ثان أو ثالث بتفكك الجذر $CFCl_2$ وهذا يساعد على زيادة تفكك الأوزون.

وتُعد مركبات الفلورو كربون التي لا تحتوي على ذرات من الكلور عديمة النشاط، وليس لها قدرة على تفكيك الأوزون. وذلك بسبب أن رابطة الفلورو كربون $C - F$ لها محتوى انتالبي مرتفع يصل إلى 484 kJ mol^{-1} ، وهو أعلى من المحتوى الانتالبي لرابطة $C - Cl$ الذي يصل إلى 338 kJ mol^{-1} ، ولهذا فإن التفكك الضوئي لرابطة $C - F$ في الستراتوسفير لا يحدث إلا بنسبة ضئيلة.

2.5.3.2 الدورات الحفزية الصفيرية:

الدورات الحفزية الصفيرية هي التي لا تُنتج أو تُفكك أي شيء، وإنما تقوم بالتحويل فيما بين الأصناف X و XO بدون أن تؤدي إلى إزالة الأكسجين الأحادي. فالدورة الصفيرية التي تتضمن أكاسيد الأوزون هي الآتية:



وهذا التسلسل يتنافس مع دورة NO_x الحفزية، ويجري في أثناء النهار فقط لأنه يحتاج إلى أشعة قريبة من الأشعة فوق البنفسجية لتحقيق خطوة التفكك الضوئي. وفي الوقت الذي تكون فيه النتيجة النهائية هي تفكك الأوزون، فإن تراكيز أصناف الأكسجين الأحادي لا تتغير، فتحصل إعادة تكوين سريع للأوزون بالنسبة نفسها وفق التفاعل (24.2). لذا تُسمى هذه العملية بالدورة الصفيرية.

وهناك تفاعل آخر يحدث مع NO_2 يؤدي إلى تكوين NO_3 بوصفه مركباً وسطياً ويحقق دورة صفيرية أخرى:



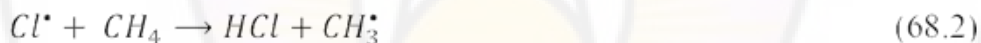
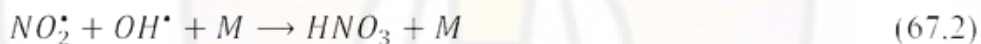


فضلا عن إلى المشاركة بالدورة الصفرية، يتفاعل بعض من الـ NO_3 في عملية كيميائية لثلاثة أصناف لتكوين N_2O_5 :



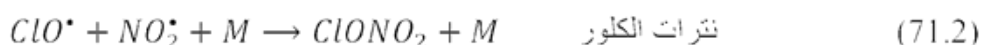
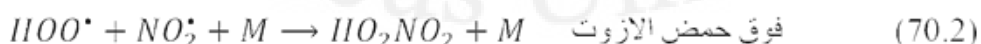
يعدُّ الـ N_2O_5 مركبا مستقرا نسبيا، وهو ليس عاملا مُحفِّزا لتفكك الأوزون. لذا يتصرف بوصفه صنفا خزان الـ NO_x *reservoir species*، يحتوي على نسبة تقارب 10 - 5 % من NO_x الكلي. ولا يُعدُّ تَكُون الـ N_2O_5 ضياعا دائما لأصناف الأزوت الأحادي لأن التفاعل عكوس، ويتفكك إلى NO_2 و NO_3 . لذا يعمل التفاعل على الحد مؤقتا من توافر الـ NO_x لتفكك الأوزون في الستراتوسفير.

ويتكون مركبان خازنان آخران على درجة كبيرة من الأهمية في الستراتوسفير وفق:



يُخزَّن نحو 50 % من الـ NO_x في خزان حمض الأزوت، في حين أن 70 % من كلور الستراتوسفير يُخزَّن على شكل حمض كلور الماء. وقد يتفكك ضوئيا حمض الأزوت في النهار مكونا ثنائي أكسيد الأزوت في التفاعل العكسي لتفاعل (67.2)، بينما يعطي حمض كلور الماء الكلور والماء بعد التفاعل مع جذر الهيدروكسيل.

يضاف إلى ذلك أنه جرى في الآونة الأخيرة تحديد عدة أصناف تعمل على تخزين الكلور والـ NO_x في الستراتوسفير. ومن التفاعلات التي تعطي تلك الأصناف:



وتعمل هذه المركبات على تخزين الأصناف الحفزية إلى أن تتسرب عائدة إلى التروبوسفير، أو تتحرر على شكل محفزات نشطة. ومن عواقب تحررها نشوء ثقب الأوزون في السنوات الأخيرة في القطب الجنوبي.

3.5.3.2 تكوّن ثقب الأوزون في المناطق القطبية:

نظرا إلى أهمية طبقة الأوزون في حماية الكائنات الحية من فعل الأشعة فوق البنفسجية، فقد رصدت قياساته في الستراتوسفير في شتى أنحاء العالم منذ أواسط خمسينيات القرن العشرين. يقع أحد مواقع الرصد التابع للمركز البريطاني في محطة خليج هالي في القارة المتجمدة الجنوبية، وقد رُصد في أوائل الثمانينيات انخفاضاً ملحوظاً في تراكيز الأوزون في بداية الربيع في ذلك الموقع. وفي عام 1984 صار واضحاً أن نقصان الأوزون أصبح حدثاً سنوياً يتكرر في بداية الربيع، ويصل ضياعه الأعظم في شهري أيلول وتشرين الأول. وقد كان متوسط عمود الأوزون بين عامي 1956 و 1966 حوالي $DU\ 314$ ، وانخفض بعد ذلك بين عامي 1983 و 1993 إلى نحو $DU\ 182$ ، في حين أن الشحانة انخفضت في السنوات الثلاث الأولى من القرن الحادي والعشرين إلى $DU\ 150$ وهذا دعا إلى إجراء مزيد من البحوث لفهم هذه الظاهرة غير المتوقعة.

وقد تبين أن العوامل الجوية فضلاً عن تجمع الأصناف التي تخزن المواد النشطة فوق منطقة القطب هو السبب الرئيس لهذه الظاهرة، وبمجرد ظهور الضوء في فصل الربيع القطبي تتفاعل هذه المواد، وتُطلق الأصناف التي تساعد على تفكك الأوزون.

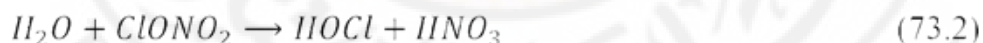
وخلال الشتاء الطويل المظلم في منطقة القطب تتسبب حركة دوران الأرض في دفع تيار من الهواء نحو القطب الجنوبي، وهذا ينتج عنه دوامة هائلة كما في الشكل (3.2)، وتحدث في هذه المنطقة عدة تفاعلات كيميائية مهمة. كما يحدث في هذه الدوامة تجمع للسحب بسبب البرودة الشديدة وغياب ضوء الشمس، وتنقسم هذه السحب نوعين: النوع الأول يتكوّن عند درجة حرارة تقارب $193\ K^{\circ}$ ، ويتكوّن من قطرات من حمض الأزوت والماء قطرها حوالي $1\ \mu m$ بنسبة 3:1 على الترتيب، والنوع الثاني يتكوّن عندما تنخفض درجة الحرارة إلى $187\ K^{\circ}$ ، وهذا النوع يتكوّن من بلورات من الثلج حجمها يقارب $10\ \mu m$.

ويوجد في هذه الدوامة أيضا المواد المتوازنة للكلور ولأكاسيد الأوزون مثل: حمض كلور الماء تفاعل (68.2)، وحمض تحت الكلوري تفاعل (69.2)، ونترات الكلور تفاعل (71.2).



الشكل (3.2) ثقب الأوزون في القارة المتجمدة الجنوبية والدوامة القطبية وأماكن الأوزون ومقاديره النسبية أثناء شروق الشمس

وفي أثناء الشتاء تدخل هذه الأصناف السابقة في تفاعلات غير متجانسة على الغيوم القطبية تنطلق فيها جزيئات الكلور (72.2) وحمض تحت الكلوري (73.2).



وتدوم هذه الحالة المستقرة نسبيا حتى بدء شروق الشمس في نهاية شهر تشرين الأول. حينئذ، توفر أشعة الشمس طاقة لتفكك الكلور وحمض تحت الكلوري ضوئياً لتكون جذر الكلور.



ويقوم جذر الكلور بتفكيك الأوزون طبقاً للدورة الحفزية المألوفة، أو وفقاً للتفاعلات

الآتية:



وتدوم هذه الحالة إلى أن ترتفع درجة حرارة الهواء فتزِيل الدوامة، وتبدد غيوم الستراتوسفير القطبية. ويحصل ذلك من منتصف الربيع حتى نهايته، فتعود جذور الكلور للارتباط معاً، وتكوين حمض كلور الماء ونترات الكلور، ويبدأ مستوى الأوزون بالعودة إلى مستويات ما قبل الثقب. ويوجد قلق من أن كتلة الغلاف الجوي ذات تركيز أوزون منخفض سوف تستمر بالتوسع فوق المنطقة الجنوبية من الأرض، معرضة مزيداً من البشر إلى مستويات مرتفعة من الأشعة فوق البنفسجية.

وقد لوحظ في عام 1991 أن نسبة الكبريتات وجدت بتركيز أعلى من المعتاد فوق القطب الشمالي نتيجة لثورة بركان بيناتوبو في الفلبين. وهي توجد عادة في الستراتوسفير على شكل هُباب، إذ تعمل محفزاً على إزالة الغاز N_2O_5 بتكوين حمض الأوزون:



والنتيجة النهائية للتفاعل (81.2) هي أنه أصبح وسيلة لإزالة أصناف الـ NO_x من طبقة الستراتوسفير في القطب الشمالي، ملغياً بذلك أحد الأصناف ذات الصلة بالدورات المؤخرة التي تقيد جذور أكسيد الكلور في التفاعل (71.2)، وهذا ينتج عنه زيادة في تركيز الكلور النشط، وزيادة في سرعة تخریب طبقة الأوزون.

4.2 كيمياء التروبوسفير – الضباب الدخاني: (Tropospheric Chemistry – smog)

نظرا إلى أن التروبوسفير هو الجو الذي نعيش فيه، فإن التفاعلات الكيميائية التي تشتمل على الغازات الموجودة فيه تؤثر تأثيرا مباشرا في حياة الكائنات الحية، وفي البيئة المحيطة.

مفهوم الضباب الدخاني:

الضباب الدخاني smog هو نوع من ملوثات الهواء تحجب الرؤية، وهو مكون من جسيمات صلبة ورياح سائل (الأيروسولات) aerosols. والكلمة الإنكليزية smog هي مختصر لكلمتين (دخان smoke) و (ضباب fog). ويوجد نوعان: الضباب الدخاني الفحامي المسمى ضباب لندن، والضباب الدخاني الكيميائي الضوئي المسمى ضباب لوس أنجلوس.

1.4.2 الضباب الدخاني الفحامي: (Classical smog)

هو الضباب الناتج عن استخدام الفحم الحجري بشكل واسع. ويتميز بتركيز عال من هباب الفحم غير المحترق وغاز ثنائي أكسيد الكبريت. وبما أن SO_2 هو عامل إرجاع ويمتلك صفة حمضية، فإن للضباب الدخاني خواص حمضية وإرجاعية.

ظهرت حالات الضباب الدخاني الفحامي في كثير من المدن الصناعية الأوروبية في القرن التاسع عشر، وأشهرها لندن. فقد استعمل الفحم الحجري ذو النسبة العالية من الكبريت لأغراض الصناعة والتدفئة، أدى إلى ظهور ضباب دخاني كثيف في لندن استمر لعدة أسابيع إلى وفاة 4000 شخص عام 1952. وما زاد في تشكل الضباب الدخاني الفحامي هو استخدام الآليات لمحركات ثنائية الشوط، التي تنفث فحوما هيدروجينية طيارة وأحادي أكسيد الكربون بكميات كبيرة.

2.4.2 الضباب الدخاني الكيميائي الضوئي: (Photochemical smog)

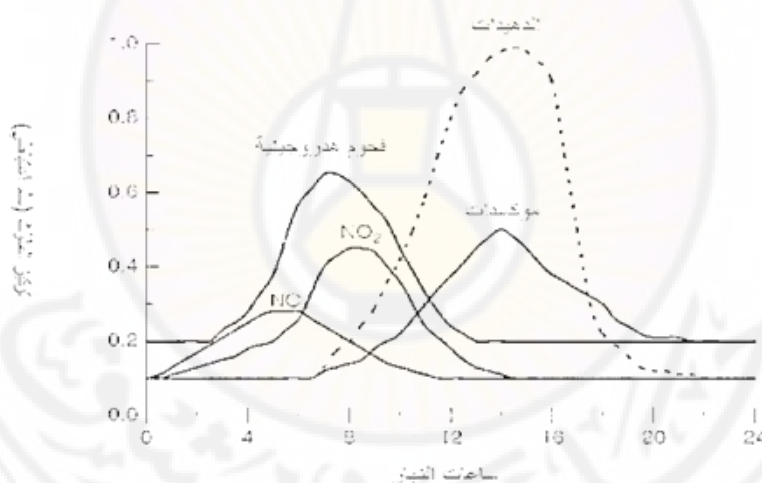
ينجم الضباب الدخاني الكيميائي الضوئي بالدرجة الأولى نتيجة لاحتراق النفط في محركات الآليات، تتبعها سلسلة من التفاعلات الكيميائية والكيميائية الضوئية التي تحصل في الجو. ويحتوي هذا الضباب على مستويات مرتفعة من المؤكسدات، ونواتج التفاعل المحتوية

على الكربون، ويحتاج لحدوثه فحوما هيدروجينية غير محترقة وأكاسيد الأوزون. وهناك نوعان من التفاعلات المولدة لهذا النوع من الضباب، فإذا حدثت في منطقة دافئة كانت تفاعلات حرارية، وإذا حدثت في منطقة باردة مع استقرار في الجو وعدم حدوث حركات هواء حملية، مع وجود لأشعة الشمس، كانت تفاعلات كيميائية ضوئية. وأكثر المدن التي تتوفر فيها تلك الشروط هي لوس أنجلوس بالولايات المتحدة.

ومن الملاحظ أن الضباب الكيميائي الضوئي يتزايد انتشارا بالمقارنة مع الضباب الكيميائي الفحمي، نظرا إلى تزايد الاعتماد على مشتقات النفط مصدرا للطاقة.

3.4.2 كيمياء الضباب الدخاني الكيميائي الضوئي:

يمكن توضيح سير عملية كيمياء تكون الضباب الدخاني الضوئي بالشكل (4.2)



الشكل (4.2) منحنيات تكون الضباب الدخاني الضوئي خلال ساعات النهار

بفرض أنه في يوم مشمس دافئ أجريت القياسات، فعندما تبدأ حركة المرور في شوارع المدينة من الساعة السادسة صباحا، تبدأ نسبة كل من أحادي أكسيد الأوزون NO والفحوم الهيدروجينية في الزيادة، وتصل نسبة NO إلى أعلى قيمة لها، ثم تبدأ بعد ذلك بالانخفاض في الوقت الذي تزداد فيه نسبة NO_2 في الهواء. ومع تقدم ساعات النهار تبدأ نسبة كل من الفحوم الهيدروجينية و NO_2 بالانخفاض، وتبدأ نسبة الألكهيدات والمواد المؤكسدة بالارتفاع، ويستمر الضباب الكيميائي الضوئي المكون من خليط من الفحوم

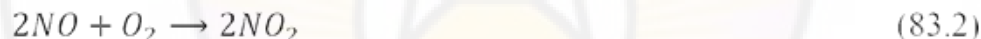
الهيدروجينية غير تامة الاحتراق، والأوزون والمواد المؤكسدة الأخرى من منتصف النهار إلى آخر النهار تقريباً، وهو يظهر على هيئة سديم يمكن أن يسبب التهاب العيون والأغشية المخاطية، كما أنه يؤثر في نمو النباتات. وتكرر هذه العملية بشكل أقل عند الحركة المرورية المسائية، مع انخفاض عام لتركيز جميع المركبات المذكورة باتجاه المستويات الطبيعية التي تبقى ثابتة طوال الليل.

1.3.4.2 كيمياء تكوّن جذر الهيدروكسيل:

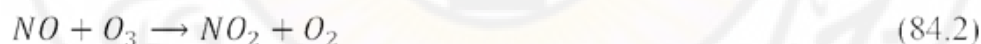
يعدّ جذر الهيدروكسيل المحور الأساسي للتفاعلات الكيميائية التي تؤدي إلى تكوّن الضباب الدخاني. ووفقاً لما مر فإن جذر الهيدروكسيل يتكوّن عبر سلسلة من التفاعلات:



وبما أن التفاعل ناشر للحرارة فإن NO يتكوّن في ظروف الطاقة العالية كالتي تحدث في محركات الاحتراق الداخلي، وعندما يختلط بالهواء الجوي فإنه يتأكسد بواسطة الأكسجين أو بعض المؤكسّات الأخرى إلى NO_2 .



فضلاً عن أن هناك طريقة أخرى لتكوّن ثنائي أكسيد الأزوت حسب الآلية الآتية:



أما الطريق الثالث لتكوّن ثنائي أكسيد الأزوت فهي تفاعل أحادي أكسيد الأزوت مع جذر البروكسيل:



وغاز NO_2 الناتج عن التفاعل (85.2) يمتص ضوء الشمس المرئي وفوق البنفسجي لينتفكك مطلقاً الأكسجين الذري.



يتفاعل الأكسجين الذري مع الأكسجين الجزيئي بوجود جسم ثالث M لينتكوّن الأوزون، كالتفاعل الذي يحصل في طبقة الستراتوسفير.



ثم يتفكك الأوزون ضوئياً بواسطة أشعة الشمس فوق البنفسجية:



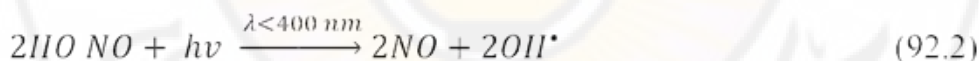
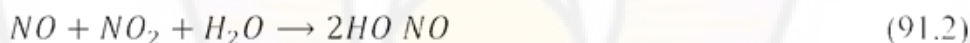
ويتحول جزء كبير من ذرات الأكسجين الذري والجزيئي المثارة إلى جزيئات أكسجين في حالتها المستقرة عن طريق التصادم، ولكن ما يتبقى من هذه الذرات المثارة يتفاعل مع بخار الماء مكوناً جذور هيدروكسيل.



لذا يمكن لجزيء NO_2 الواحد أن يكون جذري هيدروكسيل، ويعطى مجموع التفاعلات (89.2 - 86.2) بالتفاعل (90.2):



فضلاً عن هذه الطريقة التي تُعد من أهم الطرق لتكوين جذر الهيدروكسيل، توجد آلية أخرى من تفاعلات تتضمن ثنائي أكسيد الأوزون كما يلي:



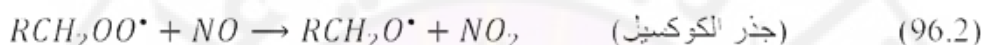
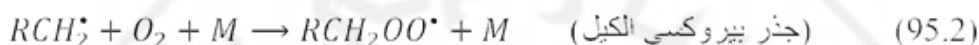
يُعدُّ التفاعلان (91.2) و (92.2) في الأجواء ذات نسبة التلوث المرتفعة على درجة كبيرة من الأهمية، لأن كل جزيء من ثنائي أكسيد الأوزون يعطي جذري هيدروكسيل، ويكون التفاعل الإجمالي (93.2):



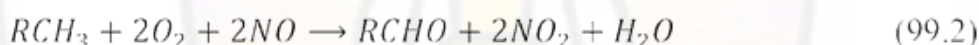
ومن الجدير بالذكر أن ازدياد سرعة تكون جذور الهيدروكسيل في أجواء المدن ينجم عن انبعاث أكاسيد الأوزون من محركات الاحتراق الداخلي، بينما في أجواء الريف يكون تركيز جذور الهيدروكسيل أقل. فضلاً عن أن زيادة درجة الحرارة وضوء الشمس تسهم في زيادة تركيز جذور الهيدروكسيل، لهذا السبب تكون قيم التركيز أكبر في المناطق المدارية مقارنة بالمناطق المعتدلة.

2.3.4.2 أكسدة الفحوم الهيدروجينية:

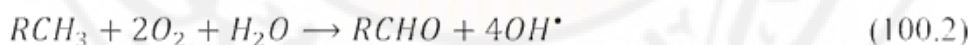
إن المصدر الأساسي للفحوم الهيدروجينية الطيارة هو أيضا محركات الاحتراق الداخلي، حيث تتأكسد بتفاعلات يبتدئها جذر الهيدروكسيل شديد الفعالية. ومثال على ذلك نأخذ سلسلة أكسدة فحم هيدروجيني أليفاتي يبتدئها جذر الهيدروكسيل:



نلاحظ أن كل خطوة في هذه السلسلة تكوّن جذرا جديدا، وعند جمع هذه المعادلات ينتج التفاعل الكلي (99.2):



رأينا في التفاعل (2.94) أن NO_2 هو المصدر الأساسي لتكوّن $OH^\bullet$ ، فضلا عن كونه المادة الأولية للأوزون، فبالجمع مع التفاعل (2.100) يصبح تفاعل أكسدة الفحوم الهيدروجينية:



كان من الممكن أن تتسارع وتيرة أكسدة الفحوم الهيدروجينية لو لم توجد وسائل أخرى لإزالة جذور الهيدروكسيل من الجو. ومن بين هذه الوسائل ثنائي أكسيد الأزوت وجذر الهيدروبيروكسيل:

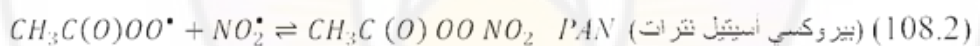
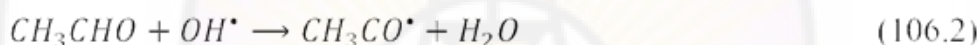


تتصف نواتج هذه التفاعلات بالاستقرار نسبياً. في حين ينحل حمض الأزوت والماء الأكسجيني بماء المطر المتساقط. ومن الملاحظ أن إنتاج جذر الهيدروكسيل يتضمن خطوتين كيميائيتين ضوئيتين، لذا يؤدي حلول الظلام إلى الحد من تفاعلات تكوّن الضباب الدخاني الكيميائي الضوئي.

تجري بعض التفاعلات الثانوية المهمة في أثناء حدوث أكسدة الفحوم الهيدروجينية كالتي مرت سابقاً:

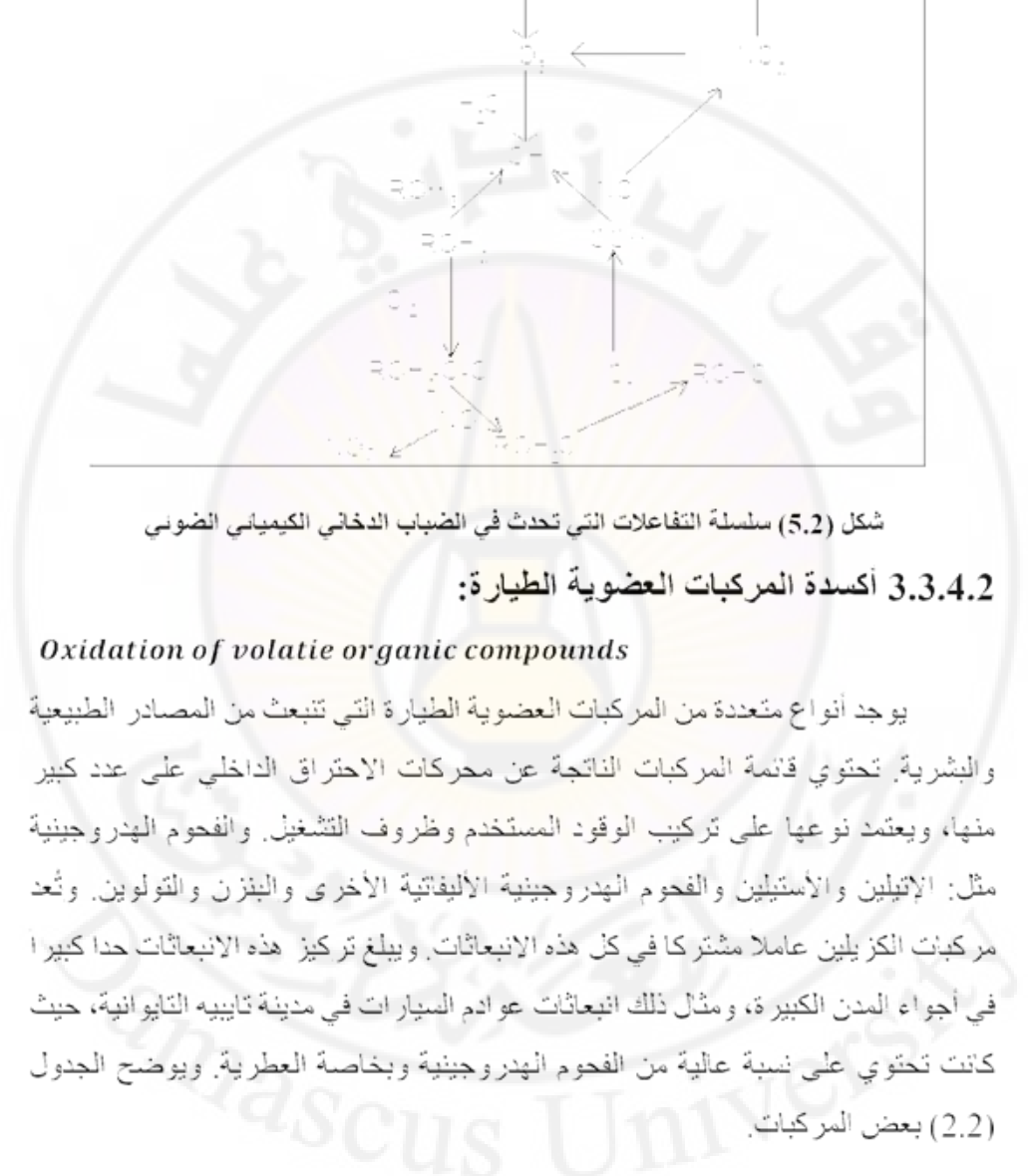


فضلاً عن تفاعل مركبات الألدهيد الناتجة من أكسدة الفحوم الهيدروجينية مع جذور الهيدروكسيل ومثال ذلك الأسيت ألدهيد:



وتعني الذرة ضمن الأقواس في الصيغ السابقة أن هذه الذرة مرتبطة بذرة الكربون المحاذية مباشرة برابطة ثنائية ومن ثم نستطيع كتابة الصيغة خطياً.

تُعد مجموعة مركبات *PANs* المركبات الرئيسية الموجودة في الضباب الدخاني الكيميائي الضوئي التي تهيج العين. فضلاً عن أنها تعمل مخازن لمركبات أكاسيد الأزوت. ويمكن لمركبات *PANs* أن تنتقل لمسافات طويلة ضمن تيارات الهواء، كون جزيئاتها مستقرة نسبياً عند درجات الحرارة المنخفضة، وما يمكن من استمرار ظروف وجود الضباب الدخاني، هو تفكك مركبات *PANs* في الأجواء الدافئة بسير تفاعل معاكس للتفاعل (108.2) ليتحرر NO_2 مع إمكان تكوّن O_3 وجذور $OH^\bullet$. ويمكن تمثيل تتابع التفاعلات السابقة كما في شكل (5.2).



شكل (5.2) سلسلة التفاعلات التي تحدث في الضباب الدخاني الكيميائي الضوئي

3.3.4.2 أكسدة المركبات العضوية الطيارة:

Oxidation of volatile organic compounds

يوجد أنواع متعددة من المركبات العضوية الطيارة التي تنبعث من المصادر الطبيعية والبشرية. تحتوي قائمة المركبات الناتجة عن محركات الاحتراق الداخلي على عدد كبير منها، ويعتمد نوعها على تركيب الوقود المستخدم وظروف التشغيل. والفحوم الهيدروجينية مثل: الإيثيلين والأستيلين والفحوم الهيدروجينية الأليفاتية الأخرى والبنزين والتولوين. وتعد مركبات الكزيلين عاملاً مشتركاً في كل هذه الانبعاثات. ويبلغ تركيز هذه الانبعاثات حداً كبيراً في أجواء المدن الكبيرة، ومثل ذلك انبعاثات عوادم السيارات في مدينة تايبيه التاوانية، حيث كانت تحتوي على نسبة عالية من الفحوم الهيدروجينية وبخاصة العطرية. ويوضح الجدول (2.2) بعض المركبات.

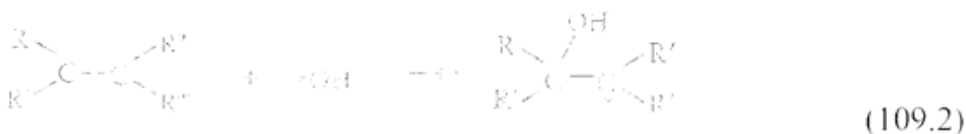
الجدول (2.2) متوسط تركيز المواد العضوية الطيارة في جو مدينة تايبيه (1993)

المركب	التركيز $\mu g m^{-3}$
<i>toluene</i>	980
<i>m,p - xylene</i>	910
<i>o - xylene</i>	510
<i>benzen</i>	370
<i>ethylbenzen</i>	310
<i>1,3,5 - trimethylbenzen</i>	230
<i>1 - ethyl, 4 - methylbenzen</i>	200
<i>hexane</i>	150
<i>heptane</i>	130
<i>1 - ethyl - 1,2 - methylbenzen</i>	120

ويوجد أليتان لأكسدة هذه الفحوم الهيدروجينية بجذور الهيدروكسيل، الأولى تبدأ بانتزاع ذرة هيدروجين من جزيء الفحم الهيدروجيني لتكوين جزيء ماء، وينتج من هذا التفاعل جذر عضوي. ويمكن لتفاعل الانتزاع أن يحصل كلما كانت ذرة هيدروجين متوافرة للانتزاع، ولكن سرعة التفاعل تعتمد على قوة الرابطة بين الكربون والهيدروجين. ويكون نزع ذرة الهيدروجين المتصلة بذرة الكربون الثالثة أسهل من نزعها من ذرة الكربون الثانوية أو الأولية.

4.3.4.2 المركبات غير المشبعة (الألكينات): *alkenes*

تتلخص الآلية الثانية في تفاعل إضافة الكتر وفيلية لجذر هيدروكسيل إلى رابطة ثنائية أو أي رابطة أخرى غير مشبعة، حيث تكون الكثافة الإلكترونية مرتفعة (109.2)، وهذا التفاعل هو الذي يؤدي إلى قابلية التفاعل العالية التي تتصف بها هذه الفئة من المركبات:



تعد هذه الفئة من المركبات غير المشبعة عالية التفاعلية بسبب احتوائها على رابطة غير مشبعة ومن ثم كثافة الكترونية عالية، وهذا يجعلها ركيزة مهمة لتفاعل إضافة الكتر وفيلية لجذر الهيدروكسيل إلى الرابطة غير المشبعة (109.2).

تلي هذه الخطوة إضافة جزيء أكسجين إلى المركب الناتج فيتكون مركب بيتا هيدروكسي بروكسيل β - hydroxy peroxy الذي ينقل ذرة أكسجين إلى أكسيد الأزوت:



ويخضع جذر بيتا هيدروكسي الكيلوكسيل β - hydroxy alkyloxyلالتفكك:



وفي النهاية، ينتزع جزيء الأكسجين الثاني ذرة الهيدروجين من جذر الالكوكسيل ليُكوّن جذر الهيدروبيروكسيل hydroperoxyl مع كيتون ketone، ويتفاعل مع الأكسجين، وبذلك يكون ناتج التفاعل الكلي مركبين كيتونيين..



(113.2)



(114.2)

5.3.4.2 المركبات غير المشبعة (الألكينات): *alkynes*

تبدأ الخطوة الأولى في حالة الألكينات بإضافة جذر هيدروكسيل أيضاً، وتكون الإضافة إلى الرابطة الثلاثية ذات الكثافة الإلكترونية العالية، وفي حالة الأسيتيلين تكون نواتج التفاعل الرئيسية هي الغليوكسال $(CHO)_2$ (glyoxal)، وحمض الفورميك $HCOOH$ (formic acid).

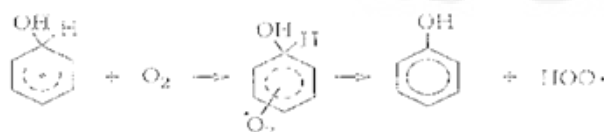
6.3.4.2 المركبات غير المشبعة (العطرية): *aromatics*

وعلى غرار مركبات الفحوم الهيدروجينية الأخرى، تتأكسد العطريات في تفاعلات يبدوها جذر الهيدروكسيل. حيث تنتزع ذرة الهيدروجين أولاً، وتستمر السلسلة بطريقة تفاعلات مركبات الألكيل الأخرى نفسها، وتكون النواتج النهائية مركبات ألدهيدية. وعندما يخلو المركب العطري من مجموعة الألكيل يضاف جذر الهيدروكسيل إلى الحلقة العطرية كما يلي:



(115.2)

وبالتفاعل مع جزيء أكسجين يتكون الفينول وجذر الهيدروبروكسيل:

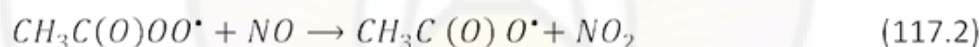


(116.2)

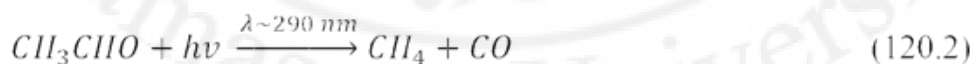
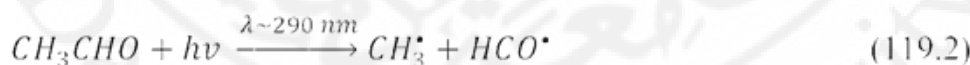
إضافة إلى هذه السلسلة من التفاعلات، لوحظ أحيانا انفتاح للحلقة العطرية المؤكسدة و يتكون منها عدة مواد أخرى ذات خصائص سينية. ومن وجهة النظر البينية فإن أهم المركبات العطرية هي متعددة الحلقات، لأنها مركبات ثابتة تجاه تفاعلات الأكسدة، ولهذا فهي تبقى زمنا طويلا في الجو، وغالبا على شكل ضبوبات (ايروسولات).

7.3.4.2 الألهيدات والكيثونات كنواتج للأكسدة الكيميائية الضوئية:

تعد الألهيدات والكيثونات نواتج مهمة لعدة طرائق أكسدة، وهي مركبات مستقرة إلى حد ما، ويمكن أن تمكث في الجو 24 ساعة. وكما تبين من التفاعلات (106.2) و (108.2)، تتمثل إحدى السلاسل بتفاعل بيتندنه جذر هندروكسيل، يتبعه إضافة جزيء أكسجين، ثم التفاعل مع جزيء أزوت لينتج مركب ينتمي إلى فئة مركبات الـ PANs. وتبدأ سلسلة أخرى أيضا بالتفاعلين (106.2) و (107.2)، ليعطي جذر البيروكسي أستيل ذرة أكسجين إلى أحادي أكسيد الأزوت، ويتفكك الناتج بقطر رابطة كربون - كربون لينتج جذر الميتيل وثنائي أكسيد الكربون (117.2) و (118.2).



والطريقة المهمة الثالثة لتفكك الألهيدات هي التفكك الضوئي، حيث تستطيع الألهيدات امتصاص الأشعة فوق البنفسجية التي تزيد أطوالها الموجية عن 290 nm، وهذا يؤدي إلى تفككها الكيميائي الضوئي، فالأسييت ألدهيد مثلا يتفكك وفق التفاعلات الآتية:



نستنتج من ذلك كله، أن هناك ثلاثة تفاعلات على الأقل يمكن أن تستهلك الألهيدات التي تتكون في الضباب الدخاني الكيميائي الضوئي هي:

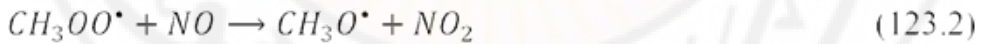
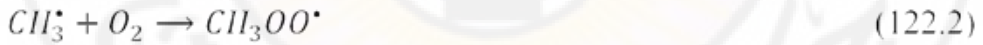
- تفاعل تكون فئة مركبات الـ PANs.

- تفاعل تكون جذر الألكيل وثنائي أكسيد الكربون.

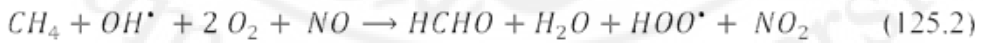
- التفكك الضوئي الذي يعطي ألكان وأحادي أكسيد الكربون.

8.3.4.2 أكسدة الميثان:

يوجد الميثان في الجو من عدة مصادر، وتركيزه يقارب 1.8 ppmv ، وهو أعلى من تراكيز جميع الفحوم الهيدروجينية الأخرى. إلا أن ثمة حالات في بعض المدن يمكن أن تصل نسب مزج الفحوم الهيدروجينية غير الميثان إلى قيم كبيرة تصل إلى $5 - 10 \text{ ppmv}$ نتيجة للانبعاثات الناتجة عن السيارات ومحطات توليد الطاقة وغيرها. وثمة مصادر طبيعية وصناعية للميثان، فهو ينطلق من استخراج ونقله الغاز الطبيعي، وهو يتكون بمعظمه من الميثان. ويتولد أيضاً بتفاعلات حيوية في التربة المغمورة بالماء كالمستنقعات، وفي مكب النفايات. والميثان بطبيعته غاز احتباس حراري، لدوره في امتصاص الأشعة تحت الحمراء. الفحوم الهيدروجينية جميعها عرضة للأكسدة بسلسلة تفاعلات يبدأها جذر الهيدروكسيل، ولكن معدل أكسدة الميثان أبطأ بكثير من ذلك الخاص بالفحوم الهيدروجينية الأخرى. وهذا يجعل فترة مكوثه في الجو تزيد عن عشر سنوات. ويعد الميثان أحد المستهلكين الرئيسيين لجذر الهيدروكسيل، والتفاعلات هي:



والنتيجة هي تكون الفورم ألدهيد، ومجموع التفاعلات هو:



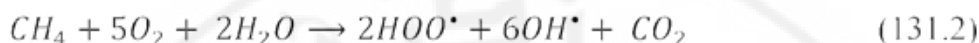
ويدخل الفورم ألدهيد في تفاعلات إضافية، أهمها التفكك الضوئي:



ثم يخضع جذرا الهيدروجين والهيدروبيروكسيل إلى التفاعلين الآتيين:



والتفاعل الصافي المكافئ لتلك التفاعلات هو:



إذ تعطي أكسده الميثان في النهاية ثنائي أكسيد الكربون الذي يعدُّ مركبا كربونيا مستقرا.

4.4.2 غازات العادم من آلات الاحتراق الداخلي:

أشرنا سابقا إلى أن المصدر الرئيس للمواد الكيميائية العضوية، وغيرها من ملوثات الجو الصناعية، هي الآليات بمختلف أنواعها. وتعد غازات العادم الناتجة من الملوثات الرئيسية للغلاف الجوي. ففي كثير من بلدان العالم تستعمل في الآليات محركات احتراق داخلي رباعية الشوط تعمل بمشتقات النفط. وينتشر استعمال محركات انديزل في الآليات الكبيرة، كالحافلات والقطارات والسفن، ومحطات توليد الطاقة الكهربائية. أما المحركات الثنائية الشوط فهي أقل استعمالا في الآليات الكبيرة، ولكنها تمثل وسائل مهمة لتشغيل الكثير من الآلات الزراعية والصناعية والدراجات النارية ومحركات القوارب.

تعتمد طبيعة الانبعاثات من المحركات ومقاديرها على أنواع تلك المحركات، وعلى الوقود المستعمل فيها. إلا أنه من الناحية الكمية من الصعب مقارنة الانبعاثات من أنواع المحركات المختلفة، فأحجام المحركات مختلفة، فضلا عن أنه توجد في بعض أنواع المحركات محفزات تفاعل تزيل جزءا من الغازات السينة قبل ذهابها إلى العادم. كما أن بعضها يكون في حالة مستهلكة وسينة التشغيل وهذا يجعل المواد المنبعثة منها مختلفة في طبيعتها وعالية التركيز.

1.4.4.2 محركات الغازولين رباعية الشوط:

تعمل المحركات رباعية الشوط وفق دورة أوتو (*Otto*) الشبيهة بدورة كارنو (*Karnot*) الحرارية. ويُعطى مردود محرك أوتو بالعلاقة:

$$\frac{W_{cycle}}{Q_{bc}} = 1 - \frac{T_2}{T_1} = 1 - \left[\frac{V_d}{V_c} \right]^{R/C_v} \quad (132.2)$$

في هذه العلاقة، W_{cycle} هو العمل الذي ينتجه المحرك، و Q_{bc} هي الحرارة المتولدة في الأسطوانة في أثناء الاحتراق. والنسبة المعطاة في الطرف الأيسر من المعادلة تعطي المردود الترموديناميكي للمحرك. و R هو ثابت الغازات العام، و C_v هي السعة الحرارية للغاز عند حجم ثابت. و T_1 و T_2 هما درجتا حرارة الغاز عند بداية شوط القوة ونهايته، و V_c و V_d هما الحجمان الموافقان لبداية ذلك الشوط ونهايته. ونسبة الحجم عندما يكون المكبس في الأسفل إلى الحجم عندما يكون في الأعلى تساوي نسبة الضغط:

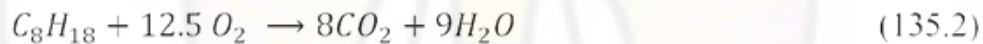
$$\frac{V_c}{V_d} = r_c \quad (133.2)$$

$$\frac{W_{cycle}}{Q_{bc}} = 1 - \left[\frac{1}{r_c} \right]^{R/C_v} \quad (134.2)$$

إن مردود الوقود الجيد في محرك الاحتراق الداخلي يتطلب محركاً مصمماً بحيث يتصف بنسبة ضغط عالية r_c . إلا أن نسب الضغط العالية تؤدي إلى عملية الدق *Knock* في المحرك التي يجب التخلص منها بأحدى الطريقتين:

الطريقة الأولى: زيادة رقم أوكتان الغازولين. تميل الفحوم الهيدروجينية الخطية إلى إحداث دق عند نسب ضغط منخفضة نسبياً، في حين إن الفحوم الهيدروجينية العطرية والمتفرعة السلسلة تحترق بهدوء عند نسب ضغط عالية. لذا اعتمد نتيجة التجارب مزيج من إيزو أوكتان والهيبتان بنسبة 13:87 على الترتيب. واعتمدت النسبة المئوية للإيزو أوكتان رقم أوكتان، لذا يكون رقم أوكتان المزيج السابق 87. ويمكن رفع رقم الأوكتان بإضافة مركبات تحتوي على الأكسجين كالإيثانول أو ميثيل ثالثي بوتيل إثير.

الطريقة الأولى: إضافة رباعي إيثيل الرصاص $(C_2H_5)_4Pb$ بمعدل 1 g L^{-1} إلى الغاز ولين تحسن خواص منع الدق. وقد استعملت على نطاق واسع حتى عهد قريب لتحسين أداء المحركات. فالرصاص المضاف يتفاعل مع مركبات مضافة إلى الغاز ولين مثل برومو بنزن لينتكون بروميد الرصاص الذي يخرج مع العادم، ويكون هباباً يترسب على التربة والماء والأشجار والخضراوات. لذلك فإن كثيراً من الدول تفرض عدم استعمال رباعي إيثيل الرصاص لهذا الغرض. ومع أن المواصفات التي وضعت عام 1990 تُحتمل ألا تزيد نسبته عن 0.74 g L^{-1} إلا أن استخدام كميات كبيرة من الوقود تجعل هذه النسبة عالية الخطورة. ويمكن كتابة تفاعل الاحتراق الكامل لإيزوأوكتان كما يلي:



ويظهر من المعادلة أن نسب الكتل الفعالة لكل من الأكسجين والوقود تصل نسبتها إلى 1 : 3.5 ، وهي تعني نسبة الهواء إلى الوقود تقارب 1 : 17 ، وعندما تقل نسبة الأكسجين عن ذلك يحدث احتراق غير كامل للوقود، وعندها سيحتوي العادم على أحادي أكسيد الكربون ومزيج من الفحوم الهيدروجينية. ومن المعروف أن غاز CO يمنع تحميل الأكسجين على هيموغلوبين الدم، لذا أقصى نسبة مسموح بها من هذا الغاز هي 10 - 30 ppmv في الهواء الجوي. أما الفحوم الهيدروجينية فتؤدي إلى تكون الضباب الدخاني الضوئي. ويمكن تقليل نسبة هذه الفحوم بزيادة حجم الهواء المختلط بالوقود، ولكن هذا سيؤدي إلى رفع درجة حرارة الاحتراق كما أنه يزيد من تركيز الأوزون، وبالتالي يزيد من تكون أكسيد الأوزون.

وتستعمل التقنية الحديثة حالياً نظام تحفيز ثلاثي الاتجاه قادر على تخفيض مستويات ثلاثة أنواع من النواتج المنبعثة، هي الفحوم الهيدروجينية عدا الميتان، وأحادي أكسيد الكربون، وأكسيد الأوزون. وتعتمد المنظومة على حفاز مُحمّل على سيراميك له مساحة سطح كبيرة، يمر خلاله غاز العادم. ويصنع الحفاز الأول من الراديوم الذي يسهل إرجاع أكاسيد الأوزون

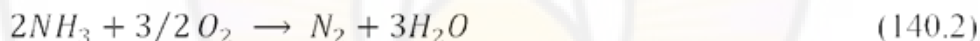
ليتكون ثنائي أكسيد الأزوت. أما عامل الإرجاع في هذه الحالة فهو أحد المكونات الموجودة في تيار غاز العادم الذي لم يتأكسد كلياً. يمكن للفحوم الهيدروجينية غير المتفاعلة والهيدروجين وأحادي أكسيد الكربون أن تتفاعل بهذه الطريقة.



في أثناء سير هذا التفاعل، يتولد بعض الأمونيا بسبب تفاعل أكسيد الأزوت مع الهيدروجين الذي يوجد نتيجة لتفكك بعض مكونات الوقود.



ولإتمام أكسدة ما تبقى من فحوم هيدروجينية وأحادي أكسيد الكربون والأمونيا تزود هذه المنظومة ببعض الماء، ويمرر فوق حفاز آخر من البلاديوم أو البلاتين أو بعض الأكاسيد مثل Fe_2O_3 أو CoO . Cr_2O_3 للمساعدة على أكسدة المكونات المرجعة.



ويؤدي استعمال منظومات التحفيز الثلاثية إلى تقليص انبعاث هذه الغازات بنسبة 80 % أو أكثر. إلا أنه مازالت هناك بعض المشاكل التي يجب حلها، وأهمها تقليص الانبعاثات في أثناء بداية عمل المحرك عندما تكون درجة حرارة حفاز ليست كافية لحصول تفاعل جيد لغازات العادم.

2.4.4.2 محركات الغازولين ثنائية الشوط:

يُستعمل المحرك ثنائي الشوط لتحريك الآليات الصغيرة للاستغناء عن الجهد البشري. من سمات هذه المحركات هي دخول مزيج الوقود والهواء إلى الأسطوانة، وخروج غازات الاحتراق في الوقت نفسه، ويمكن أن يؤدي هذا إلى عدم احتراق الفحوم الهيدروجينية كلياً وخروجه مع غازات الاحتراق، زد على ذلك إضافة زيت التزليق إلى الغازولين الذي لا يسهل أكسدته. كما أن الاشتعال يحدث عند درجة حرارة تقل عن الدرجة التي تحدث في

محركات رباعية الشوط وهذا يؤدي إلى غازات احتراق ذات تركيب منخفض بأكسيد الأزوت وغني بالأكسجين والفحوم الهيدروجينية.

ويمكن مقارنة كمية كل من أحادي أكسيد الكربون وأكسيد الأزوت المنبعثة في غاز عادم لمحركين لهما الاستطاعة نفسها 7.5 kwh ($27 \times 10^6 \text{ J}$) يعملان بالغازولين أحدهما ثنائي الشوط والآخر رباعي الشوط كما في الجدول (3.2).

الجدول (3.2)

نوع المحرك	CO	NO_x	فحوم هيدروجينية $\mu g J^{-1} 10^{-2}$
ثنائي الشوط	165	0.3	89
رباعي الشوط	127	0.7	7

تؤكد هذه البيانات أن المحرك ثنائي الشوط يُصدر مقادير كبيرة نسبياً من الفحوم الهيدروجينية، ومقادير صغيرة نسبياً من أكسيد الأزوت. وللتقليل من انبعاثات الفحوم الهيدروجينية يمكن استخدام الحفازات من نوع المؤكسدة. ولكي يكون عمل الحفاز فعالاً يجب تبريد غازات العادم إلى الحد المناسب لعمل الحفاز، وذلك بإدخال مزيد من هواء التبريد مباشرة قبل عبور منظومة التحفيز.

3.4.4.2 محركات الديزل:

محركات الديزل هي محركات رباعية الشوط تعمل بنسب ضغط أعلى من تلك في محركات الغازولين. ويؤدي الضغط العالي إلى درجة حرارة عالية تجعل مزيج الوقود يشتعل تلقائياً بدون وجود شمعة اشتعال. ويستعمل في هذا النوع وقود أقل جودة وأعلى درجة غليان من الغازولين. ونظراً إلى أن الوقود يُحقن عند اكتمال شوط الضغط، يكون امتزاج الوقود بالهواء غير تام وهذا يسبب انبعاث جسيمات هباب فحم غير محترق، ومواد عضوية قابلة للانحلال في الماء، وهي نوعان منها ما هو محترق، ومنها ما هو غير كامل الاحتراق، وهي تكون على شكل ضبوبات في الهواء. والانبعاثات الغازية في هذه الحالة قليلة بسبب ارتفاع

درجة غليان الوقود المستخدم، ولكن نسبة مركبات الكبريت في الضبوطات هنا أعلى من محركات الغازولين، وتصل إلى نحو 0.1 – 0.3 % ، كما أن نسبة أكاسيد الأوزون أعلى أيضاً بسبب ارتفاع درجة حرارة المحرك.

ويمكن استخدام مصائد الهباب التي تستخدم غالباً مركب متعدد رباعي فلور الإيتين (*polytetrafluoroethene*) لتقليل جسيمات الهباب في غاز العادم، ولكن عندما يتجمع الهباب بمرور الزمن يُقلل من سريان غازات الاحتراق، ولهذا لابد من تزويد هذه المصائد بجهاز لإحراق هذا الهباب المتراكم، أو استخدام حفاز مؤكسد مثل البلاديوم أو البلاتين الموضوع على جسم مسامي.

5.4.2 كيمياء التروبوسفير – المتساقطات:

إن المطر والتلج من أكثر أنواع المتساقطات المعروفة للإنسان، ولكن من ناحية علم البيئة مصطلح التساقط يمكن تقسيمه فئتين: الفئة الأولى وتتضمن التساقط الرطب ويعني المطر الذي قد يحتوي على جسيمات سائلة أو صلبة وكذلك الثلج والبرد، أما الفئة الثانية فتتضمن تساقط جسيمات صلبة مثل الغبار أو غازية مثل ثاني أكسيد الكبريت، وعندما يتكاثف بخار الماء ليكون السحب فإن مركبات كيميائية متعددة تدخل في تكوين قطرات الماء، وعندما يهطل المطر فإن هذه المركبات الكيميائية تسقط معها على سطح الأرض. تسمى هذه العملية بالغسل المطري، أما عندما تجرف قطرات المطر المركبات الكيميائية الموجودة تحت الغيوم، وتحملها إلى سطح الأرض، تسمى الكس المطري.

1.5.4.2 تركيب المطر: (Composition of rain)

عندما تكون مياه المطر في حالة توازن مع المركبات الغازية التي في الهواء، فإنها تُشكل محاليل لهذه الغازات، التي يتحكم في تركيزها قانون هنري ($C_g = K \cdot P_g$)، ومن ضمن هذه الغازات غاز ثاني أكسيد الكربون الذي وصلت نسبته في النصف الشمالي من الكرة الأرضية إلى حوالي 378 ppm عام 2004 ، والمحلول الناتج من هذا الغاز عبارة عن حمض ضعيف، وتصل درجة حموضة محلوله المائي في الهواء غير الملوث إلى $pH = 5.7$ ، ويعني هذا أن مياه المطر المنحل فيها ثاني أكسيد الكربون عبارة عن مياه حمضية

إلى حد ما، ويصل تركيز أيونات الهيدرونيوم فيها إلى نحو 20 مرة أكثر من المياه النقية. وبما أن أغلب غاز ثنائي أكسيد الكربون المنحل في مياه المطر هو الموجود في الجو طبيعياً، فإننا تعدّ درجة حموضة مياه الأمطار غير الملوثة هو $pH = 5.7$.

وهناك بعض المصادر الطبيعية الأخرى التي تنتج غازات حمضية بعضها على هيئة حموض عضوية، أو بعض مركبات الكبريت التي تنتج عن طريق بعض العمليات الحيوية، وهي قد تزيد قليلاً من حموضة مياه الأمطار إلى حد ما. فضلاً عن ذلك، هناك مصادر طبيعية أخرى لها تأثير أيضاً في مياه الأمطار، ومثال ذلك أن الغبار المحتوي على كربونات الكالسيوم عندما يختلط بمياه المطر يجعلها تميل إلى القلوية إلى حد ما؛ ولهذا فإن التمييز بين المواد التي من أصل طبيعي أو ناتجة من النشاط البشري التي تختلط بمياه الأمطار أمر غير ممكن في كثير من الأحيان، وإذا أخذنا كل هذه العوامل في الاعتبار فإن درجة حموضة مياه الأمطار غير الملوثة يقع بين $pH = 4.5 - 8$ أو أعلى قليلاً. ويبدو لنا من ذلك أن مياه الأمطار ليست مياهها نقية تماماً، ويبين الجدول (4.2) تركيز الأصداف الكيميائية الرئيسية في مواقع مختلفة على سطح الأرض.

جدول (4.2) تركيز المركبات الكيميائية الرئيسية في مياه أمطار بعض المناطق

التركيز $\mu mol L^{-1}$				
النرويج	استراليا	الهند	برمودا	
H^+	57	16.5	0.04	16.2
	$pH = 4.2$	$pH = 4.8$	$pH = 7.4$	$pH = 4.8$
Cl^-	58	11.8	155	175
NO_3^-	38	4.3	18	5.5
SO_4^{2-}	68	6.3	11	36.5
Ca^{2+}	9	2.5	55	9.7
Mg^{2+}	13	2.0	35	34.5

147	150	7.0	56	Na^+
4.3	36	0.9	4	K^+
3.8	28	2.4	38	NH_4^+

وهذه الأصناف الكيميائية توجد أيضاً في مياه الأمطار في مناطق أخرى كثيرة على سطح الأرض. وينتج كل من الصوديوم والكلور من مياه المحيطات، التي تُعد أيضاً مسؤولة عن وجود كميات صغيرة من كل من البوتاسيوم والكالسيوم والمغنزيوم وبعض الكبريتات، ولكن استخدام الأملاح لصهر الجليد في بلدان مثل روسيا وكندا يُعد أيضاً مسؤولاً عن زيادة كل من الصوديوم والكالسيوم والكلور في أمطار هذه البلاد.

وتزداد نسبة الكالسيوم والمغنزيوم، في مياه الأمطار عندما يختلط الغبار بهذه المياه. وتتشأ أيونات الأمونيوم من بعض العمليات البيولوجية التي تتضمن الأزوت كما في مخلفات النباتات والحيوانات، وكذلك من استخدام الأسمدة الزراعية الأزوتية.

وبما أن كاتيونات الصوديوم والبوتاسيوم والكالسيوم والمغنزيوم تنشأ غالباً من مصادر طبيعية، ولا يصل تركيزها في مياه الأمطار إلى حدود كبيرة بالنسبة إلى $\mu mol L^{-1}$ فإن وجودها ليس ذا شأن بيئي كبير. أما مركبات أكاسيد الكبريت والأزوت التي لها خواص حمضية فهي الأكثر أهمية، وهي السبب الحقيقي في تكون ما يسمى بالأمطار الحمضية، وهي تنشأ في أغلب الأحيان نتيجة لبعض الأنشطة البشرية. ويبين جدول (5.2) نسب كل من مركبات الكبريت والأزوت في الهواء، والمصادر المنتجة لها ومدة مكوث كل منها في الجو.

جدول (5.2) نسب مركبات الكبريت والأزوت في الهواء

المصدر	مدة المكوث في الجو (يوم)	نسبتها في الهواء $ppbv$	المادة
الوقود الأحفوري-انكثلة الحبيبية- البرق- تفكك حيوي	10 - 0.2	10 - 1	أكاسيد الأزوت NO_x
الأمدة- فضلات الحيوانات- تفكك حيوي	70 - 2	10 - 1	الأمونيا NH_3
الوقود الأحفوري- الكتلة الحيوية - خامات الكبريت	5 - 3	0.3 - 0.01	ثنائي أكسيد الكبريت SO_2
الأراضي الرطبة	50 تقريبا	0.5 - 0.05	كبريت الهيدروجين H_2S
والتربة المغمورة	1 تقريبا	0.07 - 0.01	ثنائي كبريت الكربون CS_2
المحيطات	2500 - 200	0.5 - 0.3	ثنائي ميثيل الكبريت $(CH_3)_2S$

2.5.4.2 تكوّن حمض الأزوت في الغلاف الجوي:

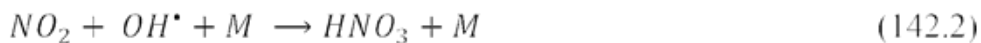
تبدأ سلسلة التفاعلات التي تكوّن حمض الأزوت بانبعاثات أكسيد الأزوت التي تصدر عن عمليات الاحتراق بشكل رئيس، ويأتي بعضه من مركبات الأزوت العضوية الموجودة في أنواع الوقود مثل الخشب. كما ينطلق على شكل نواتج ثانوية للكاننات الحية الدقيقة في التربة. ويضيف البرق أيضا جزءا من أكسيد الأزوت إلى الجو.

3.5.4.2 كيمياء أكاسيد الأزوت أثناء النهار:

يتأكسد أكسيد الأزوت بـ O_2 أو O_3 أو ROO^* . فعلى سبيل المثال:



ثم يسهم ثنائي أكسيد الأزوت الناتج في تكوّن الأوزون وجذر الهيدروكسيل، ولذا يعدّ مسهما في ابتداء سلسلة تكون الضباب الدخاني الكيميائي الضوئي. أما الآلية الرئيسية لإزالة من الجو تتضمن تحويله إلى حمض الأزوت بأكسدة ثنائي أكسيد الأزوت بواسطة جذر الهيدروكسيل:



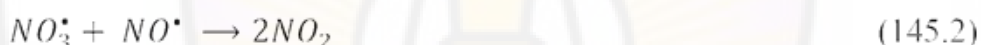
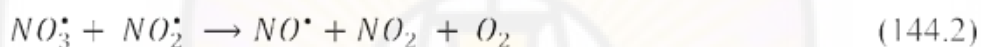
وبما أن التفاعل (142.2) يتضمن مواد تكونت بفعل ضوء الشمس (أي تفاعل كيميائي ضوئي) فإن هذا التفاعل يحدث بالنهار.

4.5.4.2 كيمياء أكاسيد الآزوت أثناء الليل:

عند حلول الظلام، تبدأ سلسلة التفاعلات التي تكون حمض الآزوت بجذر النترات الذي يتكون في النهار والليل، ولكنه يتراكم ليلاً لأنه ينحل ضوئياً في أثناء النهار). يعطى تفاعل تكوين جذر النترات بالتفاعل:



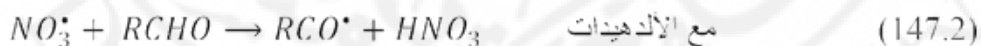
ويدخل جذر النترات في عدة تفاعلات، وهو قد يتفكك بواسطة بعض أكاسيد الآزوت NO_x كما يلي:



ويمكن إضافة جذر النترات إلى الأوليفينات:



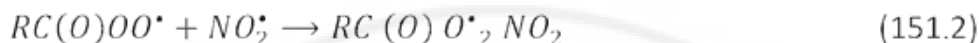
وبما أن الناتج هو جذر، فهو عرضة إلى مزيد من التفاعلات. أيضاً، يبدأ جذر النترات سلسلة تفاعلات بانتزاع الهيدروجين أولاً. وفي هذه الحالات يتكون حمض الآزوت:



وتشارك جذور الألكيل الناتجة جزئياً في مزيد من التفاعلات، ومنها إضافة الأكسجين. وهناك تفاعلان سريعان من الناحية الحركية يدخل فيهما جذر النترات، وثلاثي أكسيد الآزوت لينتج خماسي أكسيد الآزوت الذي يكون بعد ذلك حمض الآزوت.



وفي كثير من الأحيان يدخل معظم أكاسيد الأزوت الجوية ليلاً في التفاعلات (143.2) و (149.2) و (150.2). ويتحول جزء صغير من أكاسيد الأزوت في النهاية إلى مركبات PANs (بيروكسي أسيتيل نترات).



ويُزال حمض الأزوت من الجو بالتساقط الرطب أو الجاف، فهو مكون أساسي في تكوين الأمطار الحمضية، أو بتفاعله مع الأمونيا المتطايرة من الأسمدة الأزوتية والنبوة الموجودة في بول الحيوانات ومصادر أخرى.



ويمكن لنترات الأمونيوم أن تعمل نوى تتكاثف عليها قطرات الماء، أو تتساقط بوصفها جزءاً من الجسيمات الصلبة في الهواء.

5.5.4.2 تكوّن حمض الكبريت في الغلاف الجوي:

يُعد سير عمليات تكوّن حمض الكبريت أكثر تعقيداً من سير عمليات تكوّن حمض الأزوت. فسلسلة التفاعل يمكن أن تبدأ بطيف واسع من مركبات الكبريت المرجعة والمؤكسدة ذات المنشأ الطبيعي بمعظمها. ويحتوي كل من كبريت الهيدروجين، وكبريت الكربونيل، وثنائي كبريت الكربون، ومركبتو الميثان (الميثان ثيول)، وثنائي ميثيل الكبريت، وثنائي ميثيل ثنائي الكبريت، على عنصر الكبريت في أدنى حالات أكسدة (-2). وتنطلق هذه المركبات من المحيطات، ومن التربة في ظروف إرجاع نتيجة لسير عمليات حيوية دقيقة متنوعة، تعززها درجات الحرارة العالية.

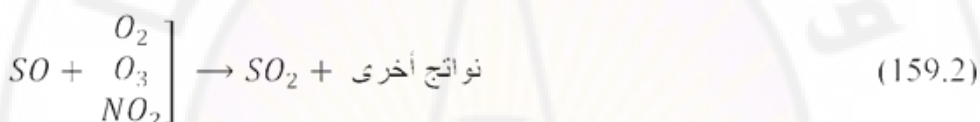
6.5.4.2 أكسدة مركبات الكبريت المرجعة:

عند وصول مركبات الكبريت إلى الجو مباشرة تبدأ سلسلة التفاعلات، و يتأكسد كبريت الهيدروجين وثنائي كبريت الكربون وكبريت الكربونيل بواسطة جذر الهيدروكسيل معطية جذر التيونيل $SH^{\bullet}$





ومن بين مركبات الكبريت الثلاثة، يتفاعل كبريت الهيدروجين وثنائي كبريت الكربون بسرعة، بينما كبريت الكربونيل الذي ينبعث مباشرة من المحيطات، أو يتكون بأكسدة ثنائي كبريت الكربون أكثر ثباتاً. وتؤدي أكسدة التيونيل إلى تكون ثنائي أكسيد الكبريت:



وتولد العوالق النباتية التي تعيش عند سطح الماء في المحيطات مقداراً كبيراً من ثنائي ميثيل الكبريت بالتركيب الضوئي، وهو من الناحية الكمية أكثر مركبات الكبريت المرجعة أهمية التي تنطلق إلى الغلاف الجوي. ويتفاعل جذر الهيدروكسيل مع ثنائي ميثيل الكبريت بانتزاع أو إضافة الهيدروجين:



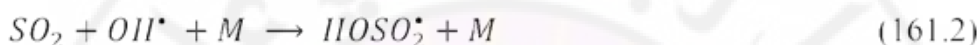
حيث تتضمن نواتج الأكسدة الأخرى ثنائي ميثيل سلفوكسيد *dimethylsulfoxide* وحمض كبريت الميثان *methane sulfonic acid* (CH_3SO_3H)، وقد وجد كلاهما في المعلقات الجوية فوق البحار، فضلاً عن ثنائي أكسيد الكبريت.

يمكن لجميع مركبات الكبريت المرجعة أن تتأكسد، وأحد نواتج الأكسدة الرئيسية هو ثنائي أكسيد الكبريت الذي يتحول في النهاية إلى حمض الكبريت. وينبعث أيضاً ثنائي أكسيد

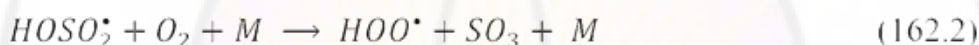
الكبريت من عمليات التعدين ومن احتراق الوقود الأحفوري، وهذه الزيادة في كميات ثنائي أكسيد الكبريت الناتجة عن النشاط البشري تساعد على رفع درجة الحموضة في أجواء بعض المدن وفي المناطق الصناعية.

7.5.4.2 أكسدة ثنائي أكسيد الكبريت:

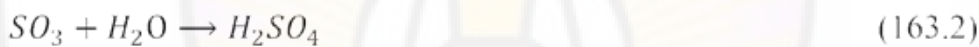
ينتج حمض الكبريت من ثنائي أكسيد الكبريت بسلسلة من التفاعلات في الطور الغازي، وتبدأ بالتفاعل الآتي:



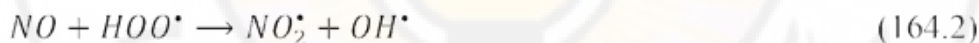
ويمكن للجذر $HOSO_2^\bullet$ أن يدخل في عدد من التفاعلات السريعة التي يؤدي بعضها إلى تكون حمض الكبريت.



ويؤدي هذا التفاعل انحلال SO_3 في الماء ليتكون حمض الكبريت:



ويتفاعل جذر الهيدروبروكسيل الناتج في التفاعل الأول مع أكسيد الأزوت:



ويشارك جذر ثنائي أكسيد الأزوت وجذر الهيدروكسيل في سلسلة تفاعلات تكون حمض الأزوت:



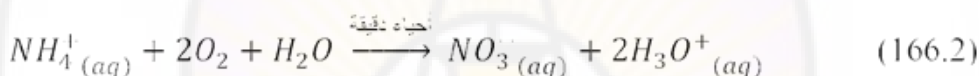
8.5.4.2 أكسدة ثنائي أكسيد الكبريت الحفزية:

تعد أكسدة ثنائي أكسيد الكبريت بالأكسجين في وسط مائي بطيئة جداً. إلا أن وجود مقادير صغيرة من بعض الأيونات يحفز التفاعل. ومن المعادن التي وجد أنها تزيد من سرعة التفاعل، الحديد الثنائي (II) والثلاثي (III)، والمنغنيز الثنائي (II)، والنحاس الثنائي (II)، والكوبالت الثلاثي (III). وفي الماء المحمض تنحل تراكيز صغيرة من هذه المعادن، وتصبح هذه الأصناف المنحلة عوامل تحفيز. وقد وجد أن مواد صلبة أخرى مثل جسيمات الفحم تزيد

من معدل الأكسدة بالأكسجين الجزيئي. ولكن بشكل عام لا تسهم التفاعلات الحفزية بنسبة كبيرة في عملية أكسدة ثنائي أكسيد الكبريت بالأكسجين الجزيئي.

9.5.4.2 العوامل المسببة لحموضة الأمطار:

يتضمن الجدول (4.2) قائمة الأيونات الرئيسية التي توجد في المتساقطات. وهي تعد متعادلة كيميائياً، ولكن هناك أيونات تحل بالتوازن حمض - أساس القائم، هي أيونات الأمونيوم والهيدرونيوم. يحدد أيون الهيدرونيوم درجة حموضة المحلول مباشرة، بينما أيون الأمونيوم يعد حمضاً ضعيفاً جداً ($pK_a = 9.25$)، فإنه غير قادر على إعطاء بروتونات، لذا يكون مفعوله في حموضة المتساقطات مهملاً. ومع ذلك فإن أيون الأمونيوم عندما يوجد في الماء أو في التربة، وبوجود الهواء يتحول بواسطة الأكسدة الحيوية إلى أيونات هيدرونيوم، وبذلك يؤثر بطريقة غير مباشرة في زيادة الحموضة.



6.4.2 ملوثات هواء المدن:

1.6.4.2 الضبوبات (الأيروسولات) الموجودة في الجو: "Atmospheric Aerosols":

الضبوبات عبارة عن جسيمات دقيقة معلقة في الهواء وهذه الجسيمات قد تكون جسيمات صلبة أو سائلة. وتتميز هذه الجسيمات بأنها تؤدي إلى بعثرة أشعة الضوء وبذلك تؤثر في شدة الضوء؛ ولهذا فإن وجود تركيز عال من هذه الجسيمات يؤدي إلى ظهور ما يشبه السديم في الهواء، ولكي يحدث هذا لابد أن يكون حجم هذه الجسيمات مساوياً طول موجة أشعة الضوء أو أكبر منها قليلاً، وأن يكون على الأقل عشر طول الموجة 400 nm أي $0.04 \mu\text{m}$.

وتحتاج الجسيمات التي يزيد قطرها على $10 \mu\text{m}$ إلى تيار قوي من الهواء للاحتفاظ بحالتها العالقة في الهواء، ولكن الجسيمات الدقيقة جداً لا يستمر بقاؤها طويلاً في الهواء لأنها تتجمع عادة، وتتحول إلى جسيمات كبيرة، أما الجسيمات التي يكون حجمها بين $0.01 - 1 \mu\text{m}$ فإنها ستبقى عالقة في الهواء طويلاً لمدة قد تصل إلى شهر أو أكثر.

وتُطلق عدة أسماء على هذه الجسيمات العالقة، فهي تسمى أحياناً الغبار، أو الدخان، أو الرماد المتطاير " *fly ash* " عندما تكون هذه الجسيمات جسيمات صلبة، وقد تسمى سحباً أو سديماً أو ضباباً أو ضباباً دخانياً عندما تكون الجسيمات العالقة في الهواء جسيمات سائلة.

وتنبعث كثير من جسيمات الضبوب مثل الغبار والدخان وغبار الطلع على هيئة جسيمات لها حجمها الخاص، ولكن هناك بعض أنواع الضبوب الذي ينتج من تفاعل بعض الغازات في الهواء مما يفتح عنها جسيمات صلبة أو سائلة ومن أمثلة ذلك السحب والضباب وهي تعرف باسم ضبوبات التكثيف " *Condensation aerosols* " كما توجد عملية تكثيف أخرى تكون ضبوب الضباب الدخاني الكيميائي الضوئي الذي سبق ذكره.

وعلى الرغم من انتشار بعض الضبوبات في الأجواء الباردة إلا أن بعضاً منها له أثر ضار في صحة الإنسان عندما يحتوي على بعض الأصناف الكيميائية.

ويصعب جداً التقدير الفعلي لتركيز الجسيمات التي تتصاعد إلى الغلاف الجوي، ولكن عندما نأخذ في الاعتبار الكميات التي تتصاعد إلى الهواء من مختلف المصادر الطبيعية أو المصادر الناتجة من النشاط البشري نجد أن الصورة ليست جيدة وتُشكل مشكلة عامة.

ويمثل الجدول (6.2) المصادر الرئيسية للضبوبات مع تقدير تقريبي للكميات الصادرة كل عام، ولا يحتوي هذا الجدول على الضبوبات السائلة مثل الضباب والسحب.

جدول (6.2) تقدير كمي للجسيمات المكونة للضبوبات

الضبوب	طبيعي N ، بشري H	التصاعد السنوي $Tg\ y^{-1}$
رذاذ البحار	N	1500-100
الغبار	N, H	750-100
حرائق الغابات	N, H	100-35
انبعاثات البراكين	N	50

الشهب	N	I
حرق الوقود البشري	H	50
التكاثف (المتساقطات)	N, H	1500

$1 \text{ Tg} = 10^{12} \text{ g}$ (ترا غرام)

ويبدو من ذلك أن الناتج السنوي من جسيمات الضبوب على مستوى العالم يصل إلى نحو $2500 - 4000 \text{ Tg y}^{-1}$ ، وبالرغم من أن هذا التقدير يُعدّ تقريبيًا إلا أنه يتفق في حدود مقبولة مع كثير من القيم التي ترد من أماكن مختلفة.

2.6.4.2 رذاذ البحر: "Sea spray"

تُساعد الرياح القوية على توليد الأمواج التي تتكوّن منها فقاعات صغيرة جدًا من الرغوة بمعدل يزيد على $10^{16} \text{ m}^{-2} \text{ s}^{-1}$ ، وهذه الرغوة هي التي تُكوّن القمم البيضاء للأمواج، وبعد انقضاء جزء من ألف من الثانية تنهار هذه الفقاعات وتعطي كل منها نحو 10^{-1} قطرات صغيرة من الماء، يصل قطر كل منها إلى $5 - 25 \mu\text{m}$ ، وتحتوي على كتلة من أملاح البحر تقع بين $2 - 300 \text{ pg}$ (بيكو غرام) ، وقد تحتوي القطرات الأكبر التي يصل قطرها إلى $25 - 500 \mu\text{m}$ من 300 pg إلى $2 \mu\text{g}$ من الملح. وقد تعود بعض القطرات الكبيرة إلى سطح البحر، ولكن القطرات الصغيرة تسبح في الهواء، وسريعًا ما يتبخر ما بها من ماء تاركة في الهواء ضبوبًا من أملاح البحر التي يتكوّن منها سطح الماء.

وتحتوي الطبقة الرقيقة لسطح مياه البحار والمحيطات على العديد من المواد ذات النشاط السطحي من بينها جزيئات عضوية كبيرة الحجم يمكن أن تمتاز بعض المواد العضوية المتعادلة أو بعض الأيونات المعدنية، وعلى هذا فإن الضبوب الناتج من تبخر قطرات رذاذ البحر يحتوي على أصناف أخرى غير كلور الصوديوم. ويمكن وصف تركيب هذا الضبوب بعامل تركيز كيميائي ("Chemical Concentration Factor") (CCF) منسوبًا إلى أحد العناصر الرئيسية التي توجد في مياه البحر وهو الصوديوم كما يلي:

$$CCF = \frac{(C_X/C_{Na})_{aerosol}}{(C_X/C_{Na})_{sea}} \quad (167.2)$$

حيث C_X و C_{Na} في البسط هي تركيز العنصر المطلوب، وتركيز الصوديوم في الضبوب، ومثيلاتها في المقام هي تركيزها في مياه البحر. وقد لوحظت قيم لعامل التركيز الكيميائي CCF أكبر من 100 بالنسبة إلى بعض العناصر مثل الزئبق، والرصاص، والكاديوم، وهذه العناصر تميل إلى تكوين معقدات مع بعض الحموض الكربوكسيلية وبعض المرتبطات المحتوية على الأزوت مثل بعض المركبات العضوية ذات الجزيئات الكبيرة الموجودة بمياه المحيطات، كذلك لوحظت قيم CCF كبيرة لبعض الأصناف الكيميائية العضوية.

3.6.4.2 الغبار " Dust " :

يتكون ضبوب الغبار بطرائق فيزيائية بسيطة، إذ تنتشر بعض الجسيمات صغيرة القطر، مثل خامات الطفل (طين تصنع منه الأواني الفخارية) وبعض المواد العضوية، في الهواء بتأثير انسيارات الهوائية، وعندما تحمل تيارات الهواء هذه الجسيمات فوق سطح الأرض، فإنها تصطدم بمواد صلبة أخرى على الأرض، وهذا يؤدي إلى تفتت هذه المواد إلى جسيمات صغيرة يحملها معه الهواء، وتضاف بذلك إلى الضبوب. وقد وجد أن التركيب الكيميائي للغبار يعكس صورة تركيب المواد الصلبة الموجودة على سطح الأرض، ومثال ذلك أن غبار الصحراء يتكون أساساً من مواد سليكاتية، وقد تحملها الرياح لمسافة مئات، وأحياناً آلاف الكيلو مترات إلى أماكن تبعد كثيراً عن الصحراء.

وتستخدم معاملات التركيز الكيميائي بطريقة مماثلة لضبوب رذاذ البحر، ويستخدم فيها عنصر قياسي هو السليكون، لأنه مكون رئيس لقشرة الأرض. إلا أن صعوبة تحليل هذا العنصر جعلت استخدامه نادراً، ويستخدم عنصر الألومنيوم بدلاً له، وهو عنصر كثير الانتشار في قشرة الأرض. وتختلف معاملات التركيز في هذه الحالة عن حالة رذاذ البحر بسبب تغير التركيب الكيميائي لسطح الأرض من مكان لآخر، وتتدخل بعض الأنشطة البشرية مثل الزراعة وغيرها.

وقد أجريت دراسات على غبار مناطق المدن فوجد أن غبار المدن يحتوي على بعض أجزاء النباتات، وإطارات السيارات وشظايا من مكابح السيارات، وبعض الجسيمات الصلبة على هيئة ضبوب من عوادم السيارات، وبعض المواد الطبيعية والمصنعة الأخرى.

4.6.4.2 نواتج الاحتراق: "Combustion Products"

تتكوّن نواتج الاحتراق نتيجة لبعض الأنشطة البشرية أو الطبيعية مثل المنشآت الصناعية، ومحطات القوى الكهربائية، أو حرائق الغابات، والنواتج الأساسي في كل هذه الحالات هو غاز ثنائي أكسيد الكربون، وبخار الماء، وقد توجد نواتج أخرى بكميات صغيرة، ويعتمد ذلك على نوع الوقود، وعلى الطريقة التي يحرق بها. وعندما تكون عملية الاحتراق غير كاملة تحتوي نواتج الاحتراق على جسيمات دقيقة من الكربون تظهر على هيئة دخان أسود، ويحدث ذلك عادة عندما تكون نسبة الوقود أعلى من نسبة المادة المؤكسدة، أو عندما تكون درجة حرارة الاحتراق منخفضة نسبياً.

وعادة ما يحتوي الفحم على مواد سيلكاتية غير قابلة للاحتراق، وهي تبقى عادة في نهاية عملية الاحتراق على هيئة رماد، ولكن بعض جسيمات هذا الرماد الدقيقة قد تخرج مع غازات الاحتراق إلى الهواء، ويُعبّر عنها باسم الرماد المتطاير "*fly ash*"، ويبين الجدول (7.2) مستويات الرماد المتطاير عند حرق الفحم.

الجدول (7.2) مجالات مكونات الرماد المتطاير من احتراق الفحم الحجري

العنصر	النسبة %	الوسطي %	العنصر	المجال ($\mu\text{g g}^{-1}$)	المتوسط $\mu\text{g/g}^{-1}$
Si	28-9,0	21	P	1,0 - 0,1	0,3
Al	15 - 4,6	11	Zn	2700- 27	450
Fe	18 - 2,5	7,6	V	650 - 95	270
Ca	22-0,7	6,2	Cr	650 - 37	250
K	2,5 - 0,3	1,4	Pb	2100 - 21	170
S	6,4 - 0,1	1,3	As	1400 - 8	160
Mg	4,2 - 0,2	1,1	U	30 - 11	19
Na	6,3 - 0,1	0,9	Cd	17 - 6	12
Ti	1,0 - 0,1	0,7			

وعند استخلاص الرماد المتطاير بالماء يعطي محلولاً قلوياً، ويصل الـ pH في بعض الأحيان إلى 11، ويدل هذا على أن الرماد المتطاير الذي يتجمع في المرسبات التي تنثقل هذا الرماد يصلح لمعالجة التربة الحمضية، وهناك مجموعة من نواتج الاحتراق لها أهمية خاصة بسبب تأثيرها المسبب للإصابة بالسرطان، وهي مجموعة الفحوم الهيدروجينية العطرية متعددة الحلقات (Poly Aromatic Hydrocarbons) P.A.H.s، وتتكون هذه المواد عند حرق الخشب أو الفحم أو أنواع الوقود المحتوية على الكربون في وجود نسبة قليلة من الأكسجين، وفي درجة حرارة منخفضة نسبياً. وتتعلق كميات كبيرة من هذه الفحوم الهيدروجينية عند التنقية الكهربائية لمعدن الألومنيوم بوجود أقطاب من الكربون. ومن أهم هذه الفحوم الهيدروجينية العطرية الانتراسين، والبايرين والكريسين (الشكل 6.2).



الشكل (6.2)

وقد تبين أن بعض أنواع الدخان تحتوي على نحو 150 فحماً هيدروجينياً عطرياً تحتوي من حلقتين إلى سبع حلقات، وتتصل ببعضها بمجموعات الكيل أو غيرها من المجموعات، وتصل كتلتها الجزيئية بين 128 - 300، ومواد صغيرة الحجم سهلة التطاير، ولكن المواد الأخرى ذات الكتلة الجزيئية الكبيرة توجد على هيئة راسب تغطي الجسيمات المكونة للدخان، وقد وجد أن الكريسين وكتلته الجزيئية تساوي 228 يتوزع بالتساوي بين الطور البخاري والطور الصلب.

وقد دلت قياسات الهواء في مدينة هاملتون بأونتاريو بكندا على أن نسبة الفحوم الهيدروجينية العطرية في الصيف تصل إلى 10 ng m^{-3} ، ونحو 30 ng m^{-3} في الشتاء، وهي تصاحب جسيمات الكربون في الهواء، ونحو 80% منها تقل أقطارها عن $3.3 \mu\text{m}$.

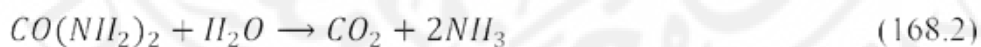
ويمكن أن نجد أيضا هذه الفحوم الهيدروجينية في أماكن بعيدة عن المنشآت الصناعية، وقد وجد أن تركيز كل منها يصل إلى 1 ng m^{-3} في هواء المنطقة القطبية الشمالية المجاورة للولايات المتحدة، ويدل هذا على أن هذه الفحوم الهيدروجينية قد حملتها الرياح، كما أنها تدل على مدى ثبات هذه المركبات.

5.6.4.2 ضبوبات التكاثف: "Condensation Aerosols"

ضبوبات كبريتات الأمونيوم:

تدور بعض العمليات الكيميائية بين بعض الغازات الموجودة في الغلاف الجوي، ويؤدي بعضها إلى تكون ضبوبات تكاثف سائلة أو صلبة، وتعد كل من كبريتات الأمونيوم الحمضية NH_4HSO_4 وكبريتات الأمونيوم $(NH_4)_2SO_4$ من أهم ضبوبات التكاثف، وتتكون الأولى منهما بأكسدة المركبات العضوية للكبريت ثنائي التكافؤ مثل ثنائي مثيل الكبريت $(CH_3)_2S$.

وكما سبق ذكره فإن الأكسجين وجذر الهيدروكسيل يتسببان في أكسدة الغازات المحتوية على الكبريت إلى ثنائي أكسيد الكبريت، ويضاف هذا الأكسيد الناتج إلى ثنائي أكسيد الكبريت المنبعث من المنشآت الصناعية، ويتأكسد في نهاية الأمر متحولاً إلى حمض الكبريت. وفي الوقت نفسه ينبعث الأمونيا من عدة مصادر، ومنها عمليات التفكك الجرثومي للبروتينات وغيرها التي يتكون فيها الأمونيا وأيونات الأمونيوم، فضلا عن تحلل فضلات الحيوانات الموجودة بأكوام السباح، وتحلل اليوريا الموجودة بالبول إلى الأمونيا وثنائي أكسيد الكربون.



وتعتمد كمية الأمونيا الناتجة على درجة الحرارة، ونسبة الرطوبة، وطبيعة التربة، و pH ، ونوع النباتات التي تنمو فيها وما بها من فضلات، ويمكن القول على المستوى العالمي أن نحو 20 % من الأزوت الموجود بفضلات الحيوانات يتحول إلى أمونيا.

وعلى نحو مشابه، عندما تستعمل أسمدة تحتوي على أزوت مرجع (أيونات أمونيوم أو بولة) يتصاعد الأمونيا الغازي في البيئة القلوية، ولكن أيونات الأمونيوم تتكون في البيئة الحمضية أو البيئة المعتدلة، وتحلل أيونات الأمونيوم في المحاليل المائية في التربة، وهي إما

تُمتص على سطح مواد التبادل الكاتيوني في التربة، أو تتأكسد إلى النترات قبل أن تمتصها النباتات.

وتتفاعل الأمونيا مع حمض الكبريت لتكوين كبريتات الأمونيوم الحمضية، أو كبريتات الأمونيوم ويتكون كل منهما في الهواء على هيئة جسيمات يصل قطرها إلى $0.1 - 1 \mu m$ ، ونظرا إلى أن حمض الكبريت يوجد في الهواء بنسبة أكبر، فإن كبريتات الأمونيوم الحمضية تتكون بنسبة أكبر.



وتتجمع قطرات الماء حول هذه الجسيمات مكونة للسحب، وعندما تكون الجسيمات وفيرة العدد تتكون السحب من عدد كبير من القطيرات الصغيرة، وهي تظهر على هيئة سحب بيضاء تعكس الضوء بصورة أكبر من السحب التي تتكون من قطرات كبيرة من الماء.

6.6.4.2 الآثار البيئية للدقائق المعلقة:

مع أنه من الصعب فصل تأثير الدقائق المعلقة في الصحة العامة عن بقية مكونات ظاهرة تلوث الهواء كغازات الـ SO_2 والـ NO_x والمركبات العضوية الطيارة، لأنها توجد جميعا في نفس الوقت في الهواء الملوث، إلا أن دراسات إحصائية عديدة تشير إلى علاقة متبادلة قوية بين تركيز الدقائق المعلقة الصغيرة في الهواء، وعدد الإصابات بأمراض الجهاز التنفسي وأمراض القلب، فضلا عن زيادة حدة الأمراض المزمنة كالربو والتهاب القصبات، وتقدر دراسة نُشرت في الولايات المتحدة عام 1998 أن تلوث الهواء بالدقائق المعلقة يسبب 30000 حالة وفاة مفاجئة سنويا خصوصا بين المسنين والمصابين بمشاكل في الجهاز التنفسي، ونتيجة لدراسات مماثلة في القارة الأوروبية عدت منظمة الصحة العالمية في تقرير لها عام 2005 تلوث الهواء بالدقائق المعلقة أحد أهم الأسباب لتدهور الصحة في المدن الأوروبية.

تُظهر الدراسات المخبرية أن الدقائق المعلقة الصغيرة ذات القطر الذي لا يتجاوز $2.5 \mu m$ قادرة على أن تتجاوز (بسبب صغر حجمها) كافة دفاعات الجسم ضد الأجسام

الدخيلة والوصول إلى الرئة حيث لا توجد وسائل طبيعية سريعة لإزالة هذه الدقائق الصغيرة على سطحها غازات وحموضاً قوية ومواد عضوية سامة، وتوصلها إلى الرئة حيث تسبب أضراراً بليغة لأنسجة الرئة، وفي حال كونها قابلة للانحلال بالماء تخترق الأوعية الدموية في الرئة وتصل بواسطة الدورة الدموية إلى بقية خلايا الجسم.

فضلاً عن الآثار الصحية السيئة لتلوث الهواء بالدقائق المعلقة، يسبب هذا التلوث خسائر اقتصادية ناتجة عن تلوث الأبنية والمنشآت والمفروشات والملابس وتآكل الأجسام المعدنية وغيرها، كما تسبب هذه الدقائق مشاكل للسلامة العامة لقدرتها على تشتيت الضوء حيث تظهر على شكل ضباب يحجب الرؤية ويزيد من خطورة حوادث المرور.

7.6.4.2 ملوثات أخرى لأجواء المدن:

- غاز أحادي أكسيد الكربون CO : ينتج هذا الغاز بسبب الاحتراق غير الكامل للوقود وبشكل خاص في وسائل النقل، وذلك لعدم توافر الأكسجين اللازم للاحتراق. لذا نلاحظ ارتفاعاً كبيراً في نسبة وجود هذا الغاز داخل المدن عنه في خارجها. وكذلك ينتج عن العديد من الصناعات كصناعة الحديد والصلب ومصافي النفط، فضلاً عن انطلاقه من فعل الأحياء الدقيقة داخل التربة. إلا أن غازات العادم تشكل المصدر الأساسي لهذا الغاز.

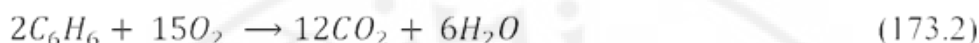
يتميز هذا الغاز بأنه لا لون له ولا رائحة ولا طعم، ويوجد في الهواء غير الملوث بتركيز لا يزيد عن 0.1 ppmv ، ويتأكسد في الطبيعة إلى غاز ثنائي أكسيد الكربون بوجود أشعة الشمس.



يعد من أكثر الغازات الملوثة للهواء سمية، ويعزى ذلك إلى قدرته على الاتحاد مع كريات الدم الحمراء الذي يفوق قدرة الأكسجين بـ 250 مرة، ليشكل مركباً ثابتاً يعطل عملية نقل الأكسجين.

غاز ثنائي أكسيد الكربون CO_2 : هو غاز عديم اللون والرائحة. يتراوح تركيزه في الهواء غير الملوث $300 - 320 \text{ ppmv}$ ، وبسبب انطلاق كميات كبيرة منه من مصادر مختلفة، فقد وصل تركيزه إلى أكثر من 400 ppmv عام 2015 في مختبر هاواي الأمريكي.

وينتج هذا الغاز عند احتراق الفحم الهيدروجينية، إذ يشكل نسبة 21 % من مجموع الغازات المتصاعدة، كذلك ينتج من صناعات متعددة ومن تخمر السكر. إلا أن احتراق الوقود كاملاً يشكل المصدر الرئيس لهذا الغاز كما يتضح من التفاعلات الآتية:



- غاز كبريت الهيدروجين H_2S : هو غاز عديم اللون وله رائحة البيض الفاسد، وهو أثقل من الهواء. والتركيز المسموح به في الهواء $0.003 - 0.008 \text{ ppmv}$. كما يمكن أن يتأكسد بأكسجين الهواء إلى أكاسيد الكبريت التي تتفاعل مع الرطوبة الجوية منتجة حمض الكبريت الذي يسقط على هيئة أمطار حمضية مؤدية إلى الإضرار بالنظام البيئي الذي تسقط عليه. ينتج غاز H_2S من تخمر المخلفات البشرية ومن تكرير النفط والصناعات البترولية، كذلك ينتج من الصناعات الجلدية وصناعة المطاط. كما يصدر من فوهات البراكين، ويوجد في بعض ينابيع المياه المعدنية. ويعدُّ غازاً ساماً جداً لما له من تأثير في الجهاز التنفسي والعصبي.

- الأوزون O_3 : يمتاز غاز الأوزون برائحة خاصة ومميزة، ويؤدي دوراً مهماً في حماية الكرة الأرضية من الأشعة فوق البنفسجية في طبقة الستراتوسفير. أما في طبقة التروبوسفير فيوجد بنسبة لا تتجاوز 0.02 ppmv ، ولكن زيادة تركيزه عن هذا الحد يُعدُّ من ملوثات الهواء. يُعدُّ الأوزون عاملاً مؤكسداً قوياً للمواد العضوية. ويؤدي إلى الإضرار بالجهاز التنفسي والكريات الحمراء بالدم ويستطيع تعطيل 40 % منها. وإذا ارتفعت نسبته إلى أكثر من 5 ppmv يمكن أن يسبب التهابات حادة تصل إلى النزيف الرئوي.

- الغبار والجسيمات العالقة: تطلق كثير من المصانع غازات في الجو تحتوي على كثير من المركبات شديدة السمية، مثل مركبات الزرنيخ والفسفور والكبريت والسيليونيوم والأسبستوس، كما تطلق الغبار المحمل بالمعادن الثقيلة كالزئبق والرصاص والكاديوم وغيره. وتبقى هذه المركبات معلقة بالهواء على شكل رذاذ أو ضباب خفيف، وتحمله الرياح

إلى أماكن بعيدة. وتسبب هذه المكونات العديد من الأضرار لكافة الكائنات الحية كالربو والسعال والتشوهات الجينية والسرطان وأمراض القلب.

7.4.2 تلوث الهواء بالعناصر المعدنية:

- الرصاص Pb : يعد أحد أنواع ملوثات الهواء التي تنبعث من مصادر متعددة يستخدم فيها معدن الرصاص أو أحد مركباته مواداً خاماً لصناعة المبيدات الحشرية المختلفة، وحرّوف الطباعة، وصناعة المدخّرات الرصاصية. كما تستخدم مركبات الرصاص المختلفة مثل كبريت الرصاص وكرومات الرصاص في صناعة مواد الطلاء. ويعد استخدام مركبات الرصاص مع وقود السيارات، الذي ما زال يستخدم في سيارات السباق، مثل رباعي إيثيل الرصاص أحد المسببات لتلوث الهواء بجسيمات الرصاص.

- الزئبق Hg : يعد الزئبق من الملوثات الخطرة، ولا سيما بعد معرفة أن الزئبق اللاعضوي يتحول إلى مركب عضوي سام هو ميثيل الزئبق عن طريق بعض الكائنات الحية الدقيقة الذي يتركز في العظام. فضلاً عن بخار الزئبق الذي يسبب دماراً للجهاز العصبي المركزي. وأهم مصادر أبخرة الزئبق في الهواء محطات توليد الطاقة التي تعمل بالفحم ومصانع موازين الحرارة الزئبقية.

- الكاديوم Cd : يوجد في الطبيعة بتركيز منخفضة في الماء والتربة، وتستخدم مركبات الكاديوم عوامل مضادة للاحتكاك، ويستخدم في الصناعات الكهربائية، وفي المفاعلات النووية، إذ تنطلق جسيمات الكاديوم إلى الهواء. وتتساقط جسيمات الكاديوم مع الأمطار، ثم تتركز في أنسجة النباتات لتنتقل بعد ذلك إلى الكائنات الحية. وقد تسبب زيادة تركيز الكاديوم في أعضاء الجسم إلى أمراض السرطان وتشوهات الأجنة.

- الزرنيخ As : يعد من العناصر واسعة الانتشار في الطبيعة، ويستخدم في كثير من الصناعات مثل صناعة المبيدات الحشرية، والمواد الطبية، وكذلك يستخدم في مركبات حافظة للخشب. تقوم بعض أنواع الفطور بتحويل الزرنيخ إلى بخار سام فتسبب تلوث الهواء به. يؤثر الزرنيخ في تفاعلات الأكسدة الفسفورية في الجسم بسبب تنافس الزرنيخ مع الفسفور في التفاعلات الحيوية.

8.4.2 ملوثات الهواء داخل المنازل:

يقضي البشر جزءاً كبيراً من حياتهم داخل المنازل والغرف المغلقة، ويتعرضون بذلك إلى أجواء تختلف نسبة نقائها أو تلوثها، فمن مشافي معقمة شديدة النقاوة، إلى بيئة سينة التهوية في المصانع والمطاحن التي ينتشر فيها الغبار. وفي بعض المناطق من العالم حيث يكون المناخ دافئاً، تكون المنازل مفتوحة معظم الوقت، ويكون تغيير هوائها سريعاً. أما في الفصول الباردة في مناطق أخرى، فتحصل التدفئة أو يجري طهي الطعام باستعمال مواقد مفتوحة في غرف بدون تهوية، كما تستعمل أنواع من الوقود مختلفة، فضلاً عن التدخين وعمليات التنظيف، وهذا يؤدي إلى جملة من الانبعاثات الغازية والجسيمية. وهناك أربعة عوامل تحدد نوعية الهواء داخل المنازل:

1 - إذا كان المسكن جيد التهوية فإن نوعية الهواء في داخله تعتمد على طبيعة الهواء المحيط بالمبنى، فهناك ملوثات لا تتكون داخل المسكن مثل الأوزون لأن تكونه يحتاج إلى الأشعة فوق البنفسجية، إلا في حالة استخدام بعض المعدات مثل آلات النسخ والمرسبات التي تعمل بالكهرباء الساكنة المستعملة لمكافحة الغبار، ومع ذلك فقد وجدت نسبة من الأوزون في هواء المساكن تصل حتى $5 - 15 \mu\text{gm}^{-3}$. وفي معظم الحالات يأتي الأوزون الموجود داخل الأبنية من الهواء الخارجي.

2 - معدل مبادلة الهواء في المسكن. وهذا يتعلق بواقع المبنى وتصميمه، ففي التصميم المفتوح في المناطق المعتدلة حرارياً، يحصل كثير من التبادل في الساعة. ففي البيوت المعزولة حرارياً خلال فصل الشتاء يبدل الهواء عادة مرة كل ساعة، في حين أن المباني محكمة الإغلاق بغرض توفير الطاقة تبدل هواءها مرة كل ساعتين، وتصل أحياناً إلى مرة كل عشر ساعات. وفي كلتا الحالتين يكون تأثير الهواء الخارجي في نوعية الهواء الداخلي أقل بكثير. وفي هذه الحالة فإن وجود أي عامل ملوث في هواء المسكن يزداد تركيزه بمرور الوقت.

3 - نوعية المواد الموجودة في المبنى، سواء أكانت مواد بناء أم غير ذلك. فكثير من البوليميرات الحديثة المستعملة في البناء هي مصدر للفورم ألدهيد، وكذلك تحتوي مواد البناء

المشتقة من التربة مثل الغضار والإسمنت وغيرها، على مقادير ضئيلة من عناصر مشعة تولد غاز الرادون الذي يمثل مصدرا للإشعاع ألفا.

4 - الأنشطة التي تحصل داخل المبنى تحدد طبيعة الجو الداخلي فيه. فحرق الوقود من أجل التدفئة أو طهي الطعام، والتدخين في الجو المغلق، يعطي انبعاثات غازية وجسيمية. وكل أنشطة التنظيف سواء أكانت بوسائل ميكانيكية تثير الغبار، أم بمساعدات التنظيف التي تحتوي على محلات طيارة تؤثر في الهواء الداخلي للمسكن.

9.4.2 النشاط الإشعاعي:

يأتي النشاط الإشعاعي في المساكن من غاز الرادون Rn ، وهو غاز مشع ضعيف الفعالية الكيميائية ينتج من تلاشي سلسلة تبدأ باليورانيوم (238) والثوريوم (232)، وهما يوجدان بتركيز منخفض في كثير من الخامات الجيولوجية، ويصل عمر النصف لكل منهما إلى 4.5 و 14 مليار سنة على الترتيب. وبسبب هذا العمر الطويل بقيت مقادير ضئيلة منهما في التربة المحيطة بالمباني، وفي بعض مواد البناء المشتقة من الصخور أو المصادر الأرضية الأخرى، وفي الماء الموجود على تماس مع التربة والصخور أيضا. ويتلاشى كل من اليورانيوم والثوريوم في سلسلة من التفاعلات الكيميائية الإشعاعية المعقدة التي تنبعث منها أشعة ألفا وبيتا وغاما. ومن النواتج في هذه التفاعلات الرادون (222) والرادون (220). كما هو مبين في الشكل (7.2):

عمر النصف	العنصر المشع	طبيعة الإشعاع
4.5×10^9 سنة	يورانيوم (238)	
24.5 يوم	ثوريوم (234)	α
1.14 دقيقة	بروتكتينيوم (234)	β
2.33×10^5 سنة	يورانيوم (234)	β
8.3×10^4 سنة	ثوريوم (230)	α
1590 سنة	راديوم (226)	α
3.825 يوم	رادون 222	α
3.05 دقيقة	بولونيوم (218)	α
26.8 دقيقة	رصاص (214)	α
19.7 دقيقة	بيزموت (214)	β
1.5×10^{-4} ثانية	بولونيوم (214)	β
22 سنة	رصاص (210)	α
5 يوم	بيزموت (210)	β
140 يوم	بولونيوم (210)	β
مستقر	رصاص (206)	α

الشكل (7.2) سلسلة تفاعلات تلاشي عنصر يورانيوم (238)

يمتص الهواء جسيمات ألفا الثقيلة بسهولة، وقلة قليلة منها تستطيع الانتقال إلى مسافة تتراوح من (30 - 40 cm). وحينما تصادفها نسج حية تمتص بقوة أكبر، لكنها لا تتغلغل

في العمق بعيدا عن السطح. ونتيجة لذلك لا تمثل انبعاثات جسيمات ألفا من اليورانيوم والثوريوم المباشرة والضعيفة مصدرا للقلق.

إلا أن الحالة مختلفة مع غاز الرادون الناتج من سلسلة التفاعلات السابقة، فهو يخرج من مواد البناء والتربة والماء الموجودة في المحيط، ويتحرر في الجو الداخلي حيث يمكن استنشاقه. حينئذ يتلاشى الرادون (222) (عمر النصف يساوي 3.8 يوم) والرادون (220) (عمر النصف يساوي 55.6 ثانية) من خلال إصدار جسيمات ألفا مباشرة ضمن الرنتين. وتتضمن نواتج التلاشي الإشعاعي نظائر مشعة لمعادن مثل البولونيوم (212 - 214 - 216 - 218)، التي تترسب على الأنسجة. ويحرر من تلاشي هذه النظائر المشعة المزيد من جسيمات ألفا التي تؤثر مباشرة في الخلايا. ويتصف الرادون (220) بعمر نصف قصير جدا، وهذا ما يجعل المدة المتاحة للخروج والتراكم في الجو المحيط قصيرة، لذا يندر وجوده ونقل أهميته مقارنة بالرادون (222).

* * *



الفصل الثالث

الاحتباس الحراري

1.3 الطاقة الشمسية والأرض:

تعد الشمس أكبر مصدر لمعظم الطاقة المتوافرة على الأرض. ويعبر عن الطاقة التي تشعها الشمس بدلالة إشعاع الجسم الأسود. ووفقاً لعلاقة بلانك، تعطى الطاقة المشعة عند طول موجة λ معينة من أي مادة ذات درجة حرارة محددة بالعلاقة:

$$M_{\lambda} = \frac{2\pi hc^2}{\lambda^5} \left[\frac{1}{e^{(hc/kT\lambda-1)}} \right] \quad (1.3)$$

حيث: M_{λ} هي الطاقة المشعة مقدرة بـ $h \cdot Wm^{-2}$ هو ثابت بلانك $h = 6.63 \times 10^{-34} Js$ ، و c هي سرعة الضوء $c = 300 \times 10^8 ms^{-1}$ ، و λ هو طول الموجة مقدراً بالمتر و k هو ثابت بولتزمان $k = 1.38 \times 10^{-23} JK^{-1}$ ، و T هي درجة الحرارة مقدرة بالكلفن.



الشكل (1.3) التوزيع الطيفي لجسم أسود مشع وحدات M_{λ} هي $Wm^{-2} \mu m^{-1}$

من الواضح أن أشعة الشمس تُصدر طيفاً كهربائياً واسعاً، يشمل جزءاً من الأشعة فوق البنفسجية القريبة، وكل الطيف المرئي وجزءاً من الأشعة تحت الحمراء.

يُمتص كثير من الأشعة الشمسية بواسطة جزيئات في أعلى التروبوسفير. تُسمى الطاقة الكلية التي تصل إلى الجزء من الفضاء الذي تشغله الأرض السائلة الشمسية F_s ، ويساوي مقدارها الوسطي 1368 Wm^{-2} . إلا أن جزءاً من هذه الطاقة فقط يمكن أن يُمتص عملياً من سطح الأرض. ويبين الشكل (2.3) رسماً توضيحياً لما يحدث للطاقة الشمسية حين تدفقها عبر المنظومة الأرضية.



الشكل (2.3) التدفقات النسبية للطاقة الشمسية في غلاف جو الأرض (قائمة على أساس المجموع 100)

نلاحظ أن جزءاً من السائلة الشمسية الواردة ينعكس عائداً إلى الفضاء بدون إسهام في توازن الطاقة على الأرض. وأن ما يصل منها بشكل فعلي إلى اليابسة والماء لا يزيد عن 46%. وبعد الامتصاص تصبح الأشعة عالية الطاقة، وقصيرة الموجة كالأشعة فوق البنفسجية، والضوء المرئي مصدراً للطاقة في تنمية الكتلة الحيوية، والإسهام في تدفئة سطح الأرض، وفي التحولات الطورية للماء. وتعد هذه الحالات ضرورية لحزن الطاقة، بما أن مقدار الطاقة على الأرض ثابت، لذا سوف يُعاد إصدار مقدار من الطاقة مكافئ للمقدار الذي يستقبل، على شكل أشعة تحت الحمراء ذات طول الموجة الأطول والطاقة الأقل.

2.3 غازات ومعلقات الاحتباس الحراري:

أصبحت أصناف الغازات والمعلقات التي تتبادل التأثير مع الإشعاع الحراري المنبعث من سطح الأرض معروفة اليوم. وسبب المشكلة البيئية المسماة باحترار الغلاف الجوي، أو ظاهرة الاحتباس الحراري هي أنه في وقتنا الحالي، تركيز بعض مكونات الغلاف الجوي التي تمتص الأمواج تحت الحمراء الحرارية، وتعيد تحريرها نحو الأرض في ازدياد سريع، وهذا يؤدي إلى امتصاص كمية أكبر من الأشعة الحرارية المنعكسة إلى الفضاء ويرفع بذلك درجة حرارة الأرض. ويبين الجدول (1.3) تراكيز تلك الغازات وكمية مساهمتها في احترار الغلاف الجوي.

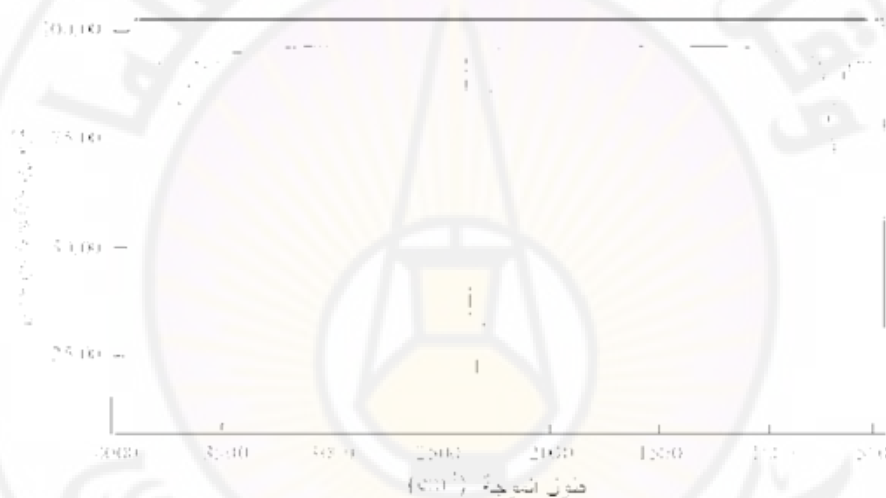
الجدول (1.3) تركيز غازات الاحتباس الحراري واسهاماتها المتزايدة في احتجاز الاشعة

المركب الغازي	التركيز قبل عام 1750	التركيز عام 2003	المساهمة (Wm^{-2})
CO_2	ppmv 280	ppmv 378	1.46
CH_4	ppmv 0.70	ppmv 1.78	0.48
N_2O	ppmv 0.27	ppmv 0.32	0.18
O_3	ppmv 0.025	pptv 0.034	0.35
فريون 11 (CCl_3F)	0	pptv 268	0.34
فريون 12 (CCl_2F_2)	0	pptv 533	0.34
Trifluoroethane CFC – 113	0	pptv 80	0.34
CCl_4	0	pptv 94	0.34
ميثيل كلوروفورم (ClO_2CH_3)	0	pptv 34	0.34
HCFC-22 (CHF_2Cl)	0	pptv 146	0.34
فلوروفورم (CHF_3)	0	pptv 14	0.34
C_2F_6 Perfluoroethane	0	pptv 3	0.34
SF_6 sulfur hexafluoride	0	pptv 4.8	0.002

يسمى الإسهام في الاحتباس الحراري احتجاز الأشعة الذي يُعبر عن الطاقة الإضافية للمتر المربع المتاحة للأرض والمقترنة بزيادة تركيز كل غاز.

1.2.3 ثنائي أكسيد الكربون CO_2 :

يُعدُّ ثنائي أكسيد الكربون مسهما رئيسا في الاحتباس الحراري. فهو يمتص الأشعة في المجال $14 - 19 \mu m$ ($530 - 710 \text{ cm}^{-1}$)، و $4.0 - 4.3 \mu m$ ($2300 - 2500 \text{ cm}^{-1}$)، كما يوضح الشكل (3.3).



الشكل (3.3) امتصاص ثنائي أكسيد الكربون لطيف الأشعة تحت الحمراء

يوجد لثنائي أكسيد الكربون مصادر كثيرة منها تنفس الكائنات الحية، واحتراق الأخشاب والأعشاب، واحتراق الكتلة الحيوية.



وفي بعض المحيطات تؤدي تيارات الماء الصاعدة الغنية بثنائي أكسيد الكربون إلى تحرير مقادير كبيرة من هذا الغاز، وبشكل خاص المحيط الهادي. فضلا عن ذلك تؤثر الأنشطة البشرية تأثيرا كبيرا في دورة الكربون على الأرض، كاحتراق الوقود الأحفوري والفحم الحجري. وثمة عمليات كيميائية تعمل على استهلاك ثنائي أكسيد الكربون، كالتركيب

الضوئي الذي تقوم به النباتات، والتفاعل الكلي الملخص لمجموعة تفاعلات معقدة يجري عكس المعادلة (2.3)، وهي تعمل مصارف طبيعية لثنائي أكسيد الكربون الشكل (4.3). وبالرغم أن العلاقات بين مصادر هذا الغاز ومصارفه ليست مفهومة تماماً، إلا أن جميع العمليات الكيميائية التي تتضمن ثنائي أكسيد الكربون تتمثل بزيادة سنوية شبه ثابتة تساوي نحو 1.5 ppmv أي نحو 0.5% من تركيزه في عام 2004 المساوي 387 ppmv في الغلاف الجوي. ويقدر مفعول الاحتباس الحراري الحالي الناجم عنه بنحو 50 Wm^{-2} .

الشكل (4.3) مصادر ومصارف غاز CO_2

2.2.3 بخار الماء:

بخار الماء من أكثر غازات الاحتباس الحراري أهمية للأرض، إذ يمتص الأشعة تحت الحمراء في المجالين: $2.5 - 3.5 \mu\text{m}$ ($3300 - 4000 \text{ cm}^{-1}$)، و $5.0 - 8.0 \mu\text{m}$ ($1250 - 2000 \text{ cm}^{-1}$)، وفي مجال واسع تحت وفوق $14 \mu\text{m}$ (700 cm^{-1}) كما يوضح الشكل (5.3).

الشكل (5.3) امتصاص بخار الماء لطيف الأشعة تحت الحمراء

تبقى نسبة وجود بخار الماء في الجو ثابتة بغض النظر عن المكان والزمان وتساوي 1 % ، ولا يوجد للنشاط البشري أي تأثير في زيادة هذه النسبة. يُعد ثنائي أكسيد الكربون وبخار الماء أهم غازين من غازات الاحتباس الحراري. فهما يمتصان معا معظم الإشعاع الموجود في منطقة الأشعة تحت الحمراء الحرارية، ويبين الشكل (6.3) مقارنة بين امتصاص ثنائي أكسيد الكربون وبخار الماء للطاقة.



الشكل (6.3)

3.2.3 الميثان CH_4 :

يُعدُّ غاز الميثان الثالث في الأهمية بعد بخار الماء وغاز ثاني أكسيد الكربون بوصفه مسببا لظاهرة الاحتباس الحراري، وإذ بلغ تركيزه في الهواء في عام 2003 1.8 ppmv ، مع ازدياد سنوي يبلغ 1 % تقريبا، ويساوي عمر الميثان في التروبوسفير 12 سنة ، وتتبع أهمية غاز الميثان لظاهرة احترار الغلاف الجوي من أن قدرة جزيء الـ CH_4 على امتصاص الأشعة تحت الحمراء تعادل 21 مرة قدرة جزيء الـ CO_2 ، كما أن جزيء الـ CH_4 يمتص الأشعة تحت الحمراء الحرارية في المجالين $3.0 - 3.6 \mu m$ ($3300 - cm^{-1}$) و $7.1 - 8.3 \mu m$ ($1200 - 1400 cm^{-1}$)، المسمى بالنافذة لأن غازي ثاني أكسيد الكربون وبخار الماء لا يمتصان ضمن هذا المجال كما يوضح الشكل (7.3).

يُقدر علماء البيئة أن 80 % من غاز الميثان الذي ينطلق إلى الغلاف الجوي في الوقت الحاضر يأتي من مصادر ناتجة عن النشاطات الإنسانية بينما يرجع الـ 20 % المتبقية إلى مصادر طبيعية.



الشكل (7.3) امتصاص الميثان لطيف الأشعة تحت الحمراء

يتكوّن غاز الـ CH_4 طبيعيا في أثناء تحلل المواد العضوية كالنباتات الميتة بواسطة بكتيريا لا هوائية "Anaerobic Bacteria" ، في وسط فقير بغاز الأكسجين، وينشأ هذا الوسط في المياه الراكدة للمستنقعات، وفي أثناء الفيضانات الموسمية وفي البحيرات والأنهار

الملوثة بالنفايات العضوية، وينشأ أيضا في معدة الحيوانات المجتررة كالأبقار و الماعز و الأغنام عند تخزين غذائها الغني بمادة السيليلوز "*Cellulose*" و هضمه، حيث تُطلق هذه الحيوانات كمية كبيرة من غاز الميثان إلى الهواء.

تُعد عملية طمر النفايات الصلبة وتسرب الغاز من أنابيب نقل الغاز الطبيعي ومصافي تكرير النفط والنشاطات الزراعية، وتربية الحيوانات، وعمليات استخراج الفحم الحجري، و حرق المخلفات الحيوانية والنباتية، ومعامل معالجة مياه الصرف الصحي وبعض النشاطات الصناعية كصناعة الإسمنت وتوليد الطاقة الكهرومائية من أهم النشاطات الإنسانية التي تتسبب في الوقت الحالي بإطلاق غاز الميثان إلى الهواء.

إن زوال الميثان من هواء التروبوسفير يتم بشكل رئيس بتفككه بالأكسدة بواسطة جذر الهيدروكسيل:



ويعتمد مدى حدوث تلك الأكسدة على توافر جذر الهيدروكسيل، وهذا يتحدد بتوافر أحادي أكسيد الكربون. إن انبعاثات غاز أحادي أكسيد الكربون كبيرة في البلدان الصناعية، لذا يتركز الكثير من الميثان في الجو بسبب الإفراط في استعمال الوقود الأحفوري وما ينتج عنه من غاز أحادي أكسيد الكربون. ويسهم حاليا الميثان في الاحتباس الحراري بـ 1.7 Wm^{-2} .

4.2.3 الأوزون O_3 :

يمتص الأوزون طيف الأشعة تحت الحمراء فيما بين $9.0 - 10.0 \mu m$ ($1000 - 1100 \text{ cm}^{-1}$)، ولهذا يُعدُّ غاز احتباس حراري ذا كفاءة عالية. لقد أدى الإنتاج الكبير لأكاسيد الأزوت عن طريق حرائق الغابات إلى ازدياد تركيز الأوزون المنخفض (السين) بمقدار 1.6 % سنويا. كما يُسهم انخفاض تركيز الأوزون في طبقة الستراتوسفير، الذي يسمح بوصول مزيد من الأشعة فوق البنفسجية إلى الأرض، في الاحتباس الحراري أيضا. وتقدر نسبة وجوده الوسطي في الغلاف الجوي كله حوالي 34 ppbv. أما إسهام الأوزون الكلي في الاحتباس الحراري فيسأوي تقريبا 1.3 Wm^{-2} .

5.2.3 أكسيد النتروز

يُظهر منحنى امتصاص أكسيد النتروز للأشعة تحت الحمراء عدة قمم تحت $5 \mu m$ وفوق 2000 cm^{-1} ويؤدي قمة كبيرة في نافذة الأشعة تحت الحمراء بين $8.7 \mu m$ و $7.4 \mu m$ ($1350 - 1150 \text{ cm}^{-1}$) (الشكل 8.3)، وقد بلغ تركيز أكسيد النتروز في عام 2002 مقدار 318 ppbv ، وهو في تزايد بمعدل 0.3% سنوياً.



الشكل (8.3) امتصاص أكسيد النتروز لطيف الأشعة تحت الحمراء

يُعرف غاز أكسيد النتروز بـغاز الضحك، ويستعمل مخدراً موضعياً وخصوصاً في عيادات أطباء الأسنان، وهو غاز عديم اللون ذو رائحة مقبولة وغير قابل للاشتعال، وينطلق غاز الـ N_2O من المحيطات والغابات الاستوائية نتيجة ظاهرتين طبيعيتين متشابهتين ومتعارضتين بواسطة بكتيريا خاصة، تُعرف الظاهرة الأولى بالنترة "*Nitrification*" والثانية بإزالة النترة "*Denitrification*"، ويرجع اليهما معا حوالي 60% من كمية غاز الـ N_2O المنطلقة إلى الغلاف الجوي سنوياً في العصر الحالي.

وكما هو الحال مع غاز الميثان، ترجع أهمية غاز أكسيد النتروز لظاهرة الاحتباس الحراري مع صغر تركيزه في الهواء مقارنة بغازي ثنائي أكسيد الكربون وبخار الماء لقدره جزيء الـ N_2O على امتصاص الأشعة تحت الحمراء التي تعادل أكثر بـ 300 مرة قدرة جزيء الـ CO_2 على امتصاص هذه الأشعة، ولكون هذا الامتصاص أيضاً يتم ضمن مجال

النافذة $7.4 - 8.7 \mu m$ الذي تُحرر خلاله الأرض الجزء الأكبر من الأشعة تحت الحمراء الحرارية.

لا تجري لغاز الـ N_2O أية تفاعلات في التروبوسفير مثل غاز الميثان، ولذلك فزمن إقامته في الغلاف الجوي طويلة جدا (حوالي 120 سنة)، وهذا عامل مهم جدا لظاهرة الاحتباس الحراري. كما يرتفع غاز أكسيد النتروز ببطء إلى الستراتوسفير، حيث يشارك في تفاعلات تفكك الأوزون.

6.2.3 مركبات كلورو فلورو كربون (CFCs):

فضلا عن دور مركبات الكلورو فلورو كربون في تحفيز تفكك أوزون الستراتوسفير، لها أيضا دور مهم في ظاهرة الاحتباس الحراري. فهي تمتص الأشعة في المجال ما بين $8.0 - 12.0 \mu m$ ($1000 - 1100 \text{ cm}^{-1}$)، إلا أن لكل مركب مجال امتصاص معين في تلك النافذة. مثلا، يتصف ثنائي كلورو ثنائي فلورو ميثان ($CFC - 12$) بقمم امتصاص شديدة جدا عند $9.5 \mu m$ (1050 cm^{-1}) و $11.1 \mu m$ (900 cm^{-1}) (الشكل 9.3). استُبدلت مركبات الـ ($CFCs$) بمركبات الهيدرو كلورو فلورو كربون ($HCFCs$) المطورة حديثاً، التي تمتص الأشعة في المجال نفسه تقريبا، إلا أن مدة مكوثها في التروبوسفير أقصر كثيرا من مركبات ($CFCs$). وبشكل عام يساوي التركيز الإجمالي لجميع الـ ($CFCs$) والـ ($HCFCs$) معا حوالي $1 - 2 \text{ ppbv}$ ، حيث كان هناك تزايد سنوي بمعدل 5 % حتى إعلان اتفاقية مونتريال. فتناقص تركيز ($CFCs$) إلى النصف في العقد السابق، بينما تزايد تركيز ($HCFCs$) بمعدلات كبيرة.



الشكل (9.3) امتصاص $CFC - 12$ لطيف الأشعة تحت الحمراء

3.3 تأثير الضبوبات في الهواء "Aerosols" في ظاهرة الاحتباس الحراري:

تشير عدد من الدراسات التي ظهرت خلال العقد الماضي إلى أن ارتفاع معدل درجة حرارة الأرض حوالي $8^{\circ}C$ خلال القرن الماضي، نتيجة تراكم الغازات المسببة لظاهرة الاحتباس الحراري في الغلاف الجوي، وهو أقل من المتوقع عند حساب كمية الغازات المنطلقة ومدة بقائها في الغلاف الجوي، ويرجع علماء البيئة أحد أسباب هذا الارتفاع البطيء في درجات الحرارة إلى التأثير المبرد "*Cooling Effects*" للدقائق المعلقة في الهواء التي تنطلق إلى الغلاف الجوي من مصادر طبيعية كالانفجارات البركانية، وأيضاً نتيجة للنشاطات الإنسانية كاحتراق الوقود الأحفوري، وحرائق الغابات، وحرق بقايا المحاصيل الزراعية، وبعض العمليات الصناعية، كما تعكس هذه الدقائق الصلبة أو السائلة جزءاً من أشعة الشمس إلى الفضاء، وتمنع بذلك وصولها إلى سطح الأرض، وتخفض درجة حرارة الأرض.

يحذر علماء البيئة من أن الجهود المبذولة حول العالم وخصوصاً في الدول المتقدمة لتخفيض نسبة انطلاق هذه الدقائق إلى الهواء، لتأثيرها الضار في الصحة العامة، قد يؤدي إلى تسارع وتيرة ارتفاع معدل درجة حرارة الأرض إذا لم تترافق هذه الجهود مع جهود

مسائلة لتخفيض تركيز غازات ظاهرة الاحتباس الحراري في الغلاف الجوي، خصوصا وأن مدة بقاء هذه الدقائق في الهواء قصيرة جدا مقارنة بمدة بقاء بعض هذه الغازات الذي يمتد لعشرات وربما مئات السنين.

4.3 التأثيرات المتوقعة لظاهرة الاحتباس الحراري:

يُقدر علماء البيئة اعتمادا على المعطيات المتوافرة في الوقت الحالي عن معدل زيادة تركيز الغازات المسببة للاحتباس الحراري والتأثير التبريدي للدقائق المعلقة والغيوم العاكسة لأشعة الشمس، معدل درجة حرارة الأرض سيرتفع بين 1.4°C - 5.8°C حتى عام 2100، ويتنبأ العلماء أيضا أنه حتى لو توقفت في الوقت الحالي النشاطات الإنسانية التي تؤدي إلى انطلاق الغازات المسببة لظاهرة الاحتباس الحراري، فإن معدل درجات الحرارة سيتابع الصعود لعشرات السنين القادمة، لأن الغازات التي انطلقت إلى الغلاف الجوي حتى الآن ستبقى موجودة لسنوات طويلة. ويعتقد هؤلاء العلماء أن على المجتمعات البشرية أن تركز جهودها الآن على تخفيض وتيرة ارتفاع درجة حرارة الأرض عن طريق تخفيض كمية الغازات المنطلقة وعلى تطوير وسائل فعالة للتغلب على المشاكل البيئية الخطيرة المترتبة على ارتفاع معدل درجة الحرارة.

قد يعتقد البعض أن ارتفاع معدل درجة حرارة الأرض بخمس درجات مئوية هو ارتفاع طفيف وربما محبذ، خصوصا في مناطق العالم التي تتعرض لفصول شتاء شديدة البرودة. ولكن يتوجب على هؤلاء الناس الرجوع إلى التاريخ الحراري لكوكب الأرض ليجدوا أنه خلال الـ 10000 سنة الأخيرة من عمر الأرض لم يتغير معدل درجة الحرارة على سطح الكوكب بأكثر من درجة مئوية واحدة، وأن معدل درجات الحرارة خلال العصر الجليدي الأخير على الأرض عندما كانت أجزاء من العالم (مأهولة اليوم بالسكان) مغطاة بطبقة عميقة من الأمطار من الجليد لم تختلف بأكثر من 3-5 درجات مئوية عن معدلاتها على الأرض اليوم.

مع أن التأثيرات العالمية لظاهرة الاحتباس الحراري لا يمكن التنبؤ بها بدقة بسبب نقص المعلومات المتوافرة والكمية الكبيرة من العوامل المؤثرة في هذه الظاهرة، إلا أن هذا لم يمنع المختصين من تصور بعض النتائج المحتملة لهذه الظاهرة وهي كالتالي:

• يؤدي ارتفاع معدل درجات الحرارة إلى ارتفاع مستوى سطوح البحار والمحيطات نتيجة تمدد المياه، وانهلال جزء من جليد القارة القطبية، إذ تشير بعض النماذج المعتمدة باستعمال الحواسيب الضخمة أن نسبة الارتفاع ستبلغ $11 - 77 \text{ cm}$ بحلول عام 2100، أما الأضرار المتوقعة الناتجة عن ارتفاع مستوى سطح البحار والمحيطات فهي عديدة وأهمها: غمر أجزاء كبيرة من المدن المبنية على الشواطئ مثل أمستردام، نيويورك، بومباي، شانغهاي، بانكوك، لندن، سيدني، طوكيو فضلا عن زيادة حدة الأعاصير المدارية *"Hurricanes"* التي تصيب هذه المدن الساحلية.

• بما أن المياه تمتص كمية أكبر من الطاقة الحرارية من المواد الصلبة كالترربة والرمال والصخور فالمناطق القريبة من المحيطات سترتفع درجة حرارتها بمعدل أقل من المناطق البعيدة عن الشاطئ كما أن المناطق المرتفعة ستعاني من ارتفاع أسرع في درجات الحرارة من المناطق المنخفضة لأن كثافة الهواء تقل، وكمية أشعة الشمس الواردة تزداد بزيادة الارتفاع، وتؤدي هذه الفوارق في درجات الحرارة إلى تغيرات في المناخ وخصوصا معدلات هطول الأمطار، حيث تزداد في بعض المناطق، وتقل في مناطق أخرى، وهذا سيترك أثرا خطيرا على الزراعة ومردود المحاصيل، وإثارا ضارا على النظم البيئية كالغابات والمستنقعات والأحراش.

• توفر درجات الحرارة الأعلى من المعدل مناخا أفضل لتكاثر الحشرات والقوارض الحاملة للأمراض مما قد يعني توسع المساحة الجغرافية التي تنتشر فيها بعض الأوبئة كالمalaria والحمى الصفراء وغيرها.

* * *



الفصل الرابع

تلوث المياه ومعالجتها

1.4 مقدمة:

على غرار الهواء، يعد الماء واحدا من الأساسيات التي تدعم جميع أنواع الحياة النباتية والحيوانية. كما توفر البيئة المائية مقومات الحياة للكائنات الحية، تقوم بإزالة مخلفاتها، فالوظيفة التي يقوم بها نظام دوران الدم، يجلب لكل خلية احتياجاتها الدائم من المواد الغذائية، ويحمل نفاياتها من ثنائي أكسيد الكربون وأمونيا إلى خارج الجسم. يحافظ القلب الذي يعمل مضخة، على دوران الدم في مساره المحدد، وتعرض للموت إذا تعرض القلب للعطب. ومثلما تعتمد حياتنا على سريان الدماء التي تضخها قلوبنا وتدورها عبر سلسلة من الأوعية، فكذلك تعتمد الحياة على كوكب الأرض على المياه، وعلى دورة المياه الأرضية. لذا يُطلق على الماء اسم دم الأرض.

لا يُضخ دم الأرض بواسطة قلب، بل من خلال دورة مائية (هيدروليكية). وهي خارجة عن نطاق تحكّم البشر، وإلا لما حدثت الفيضانات والعواصف والأعاصير، فصمّ الحواجز والسدود للتخفيف من أثارها. ويعود الماء المتبخر من الأنهار والمحيطات في الدورة المائية، ليسقط مرة أخرى على الأرض على شكل أمطار وتلوج، وهكذا تستمر الدورة المائية.

يُغطي الماء حوالي 73 % من سطح الأرض، أي ما يعادل ثلاثة أضعاف مساحة القارات مجتمعة. وتُعد من أكبر النظم البيئية على الأرض. ويُقدر الحجم الإجمالي لهذه المياه بحوالي 1408 مليون km^3 منها حوالي 1370 مليون km^3 مياه مالحة (الجدول 1.4)، وبالطبع فإن هذه الكميات الهائلة ليست في متناول الإنسان، لأن حوالي 97 % منها مياه مالحة موجودة في البحار والمحيطات، أما الباقي فهو مياه عذبة، 2 % منها على شكل جليد في القطبين، وهذه يتعذر الاستفادة منها، لذا لا يتبقى في متناول أيدينا أكثر من 1 % موزعة على الآبار والأنهار والبحيرات ورطوبة التربة.

وترتبط أجزاء منظومة المياه مع بعضها البعض من خلال التيارات المائية التي تحدث بفعل الرياح، واختلاف كثافة المياه بسبب تفاوت درجات الحرارة، وكذلك بسبب الاختلاف في تركيز الأملاح المنحلة في البحار والمحيطات.

جدول (1.4) توزيع المياه في الكرة الأرضية

النسبة المئوية %	الحجم $million\ km^3$	تخزين المياه في الكرة الأرضية
97	1370	المحيطات والبحار والبحيرات
2	28.24	المياه المتجمدة
0.68	9.6	المياه الجوفية
0.01	0.14	البحيرات العذبة
0.005	0.07	ماء التربة
0.001	0.015	ماء الغلاف الجوي
0.0001	0.0014	الأنهار

إذن للماء دورة طبيعية إذ تتبخر المياه بفعل الطاقة الشمسية من المسطحات المائية، كالبهار والمحيطات والبحيرات والأنهار، كما تتبخر من التربة والنباتات حيث تتكاثف وتعود ثانية إلى الأرض على شكل أمطار وثلوج، يسقط حوالي 75 % منها فوق البحار والمحيطات والباقي يسقط فوق اليابسة. ولكن لا يستفاد من هذه الأمطار جميعها، إذ إن جزءاً كبيراً منها يضيع في الجريان السطحي، ويعود ثانية إلى البحار والمحيطات، كما يضيع في التبخر، إلا أن ما يتبقى منها يعد المصدر الرئيس للموارد المائية على سطح الأرض.

إن أهم العوامل المحددة للحياة المائية هي الأكسجين وأشعة الشمس، حيث يدخل الأكسجين إلى المنظومة المائية من خلال سطح التماس بين الماء والهواء وفقاً لقانون هنري. كما يدخل الأكسجين أيضاً إلى الماء من خلال عملية التركيب الضوئي للنباتات المائية الخضراء والطحالب. وتؤثر معدلات درجة الحرارة في معدل كمية الأكسجين المنحلة في الماء، فكلما ارتفعت درجة حرارة الماء تناقصت كمية الأكسجين المنحلة فيه. كما أن ارتفاع درجة الحرارة يؤدي إلى تنشيط عمليات تحلل المواد العضوية، ومن ثم زيادة استهلاك

الأكسجين التي قد تصل إلى حد إزالته تماماً، وهذا يؤدي إلى القضاء على الكائنات الحية المائية الهوائية، وتحويل عمليات التحلل الهوائي إلى عمليات تحلل لا هوائي، وهذا يترتب عليه إطلاق غازات ضارة بالبيئة كالميثان والأمونيا.

تُعد الأشعة الشمسية من العوامل المؤثرة في الحياة المائية، لكونها لا تستطيع اختراق عمق أكثر من 30 m تحت سطح الماء. ولذلك يتركز التركيب الضوئي في منظومة الحياة المائية ضمن هذا العمق فقط. وتعتمد قدرة الأشعة الشمسية على اختراق المياه على عامل مهم وهو عكارة المياه، فكلما زادت معدلات العكارة قلت قدرة الأشعة الشمسية على اختراق المياه.

2.4 مياه المحيطات:

ونظراً إلى أن المحيطات تحتوي على 97 % من المياه التي توجد على سطح الأرض فهي تمثل عاملاً مهماً ورئيساً في العلاقات القائمة بين جميع مصادر المياه الأخرى.

وتحتوي مياه المحيطات على بعض العناصر المنحلة فيها، وغالباً ما توجد هذه العناصر في المياه بنسبة ثابتة إلا في المياه السطحية والمناطق المجاورة للشواطئ تكون أعلى بقليل، وتسمى بالعناصر دائمة المكوّن، ويوجد الكثير من العناصر الأخرى منحلّة في مياه المحيطات، ولكن بنسب صغيرة جداً، ومثال ذلك وجود الذهب في هذه المياه بتركيز نحو $2 \times 10^{-11} \text{ mg Kg}^{-1}$ ، ويبيّن الجدول (2.4) تراكيز بعض المكونات اللاعضوية الأساسية المنحلّة في مياه المحيطات والبحار.

الجدول (2.4) تراكيز بعض المكونات المنحلّة في مياه المحيطات والبحار

المكوّن	التركيز mg kg^{-1}
صوديوم	10760
مغنيزيوم	1294
كالسيوم	413
بوتاسيوم	387
سترونسيوم	8

كلور	19353
كبريتات	2712
بيكربونات	142
بروم	67
بور	4
فلور	1

تختلف مدة مكوث العناصر الدائمة في المحيطات والبحار من عشرات آلاف السنين إلى مئات ملايين السنين، والعناصر ذات المدد المكوث القصيرة هي تلك التي تترسب على شكل أجسام صلبة. ومن أمثله هذه العناصر السيليكون التي تساوي مدة مكوثه نحو 20 000 سنة. أما طريقة إزالته فتتضمن تفاعلا حيويًا تتكون فيه مادة الدياتوم *diatom* المكون الرئيسي للهيكل العظمي لبعض الكائنات الحية البحرية.

وثمة مكون مهم آخر ينحل في ماء البحر هو الأكسجين الجزيئي الذي يقع تركيزه في حالة التوازن بين 6 - 14 $mg\ kg^{-1}$. ويتأثر معدل تركيزه بشكل عام بدرجة الحرارة وملوحة الماء.

3.4 المياه العذبة:

يُمثل الماء العذب 3 % من ماء الكرة الأرضية، ولكن أهميته تفوق كثيرا مقداره النسبي. وحوالي ثلثي الماء العذب موجود في الغطاء الجليدي القطبي وجبال الألب. ويوجد معظم الماء العذب المتبقي في جوف الأرض ويسمى المياه الجوفية. وغالبا تمثل المياه الجوفية نحو 20 % من المياه العذبة في العالم، وهي تستعمل بشكل كبير في الزراعة والصناعة والأغراض المنزلية. تؤمن المياه الجوفية قسما كبيرا من المياه اللازمة لاستخدامات البشر إما عن طريق حفر الآبار، أو من خلال الينابيع المتوافرة على سطح الأرض، وهي عبارة عن شقوق في القشرة الأرضية تؤدي إلى تسرب المياه الجوفية إلى سطح الأرض.

يؤدي التزايد السكاني السريع في العالم وزيادة عجلة الاقتصاد إلى زيادة الطلب على الموارد المائية. فخلال القرن الماضي تضاعف الاستهلاك العالمي للمياه أكثر من ستة أضعاف. تأخذ الزراعة المروية الحصة الكبرى من الاستهلاك العالمي للمياه العذبة 70.1 % تليها الاستعمالات الصناعية 20.0 % ، ثم الاستعمالات المنزلية 9.9 % كما في الشكل (1.4).

الشكل (1.4)

4.4 الخواص الفيزيائية والكيميائية للماء:

لنتمكن من فهم جيد للعلاقات البيئية في النظام المائي، فإنه يجب علينا استقصاء كل الخواص الفيزيائية والكيميائية للماء، وبعض هذه الخواص تخرج قليلا عن المألوف مقارنة بخواص أغلب المركبات الكيميائية الأخرى ذات الصلة به، وسوف ندرس هذه الخواص في الأطوار الثلاثة للماء: هي الجليد والسائل والبخار.

1.4.4 الماء جليداً:

تتخذ بنية الجليد صيغة حلقات سداسية ذات أطوال ومحتويات حرارية مبنية على الشكل (2.4). وترتبط الجزيئات معا بروابط هيدروجينية. وتبلغ كثافة الجليد 0.917 kg l^{-1} ، وهي أقل من كثافة الماء السائل، وهذا ما يجعله يطفو على سطح الماء. ويساوي المحتوى الحراري لانصهاره 6.02 kJ mol^{-1} ، وهذه القيمة أعلى كثيراً من تلك

التي لمعظم الأجسام الصلبة الأخرى. ويعدُّ هذا أحد أسباب انخفاض اختلافات درجات الحرارة في فصل الشتاء في المناطق المجاورة لكُتل الماء الكبيرى.



الشكل (2.4) بنية الجليد

2.4.4 الماء سائلاً:

ينكسر حوالي 12 % من الروابط فقط عند انصهار الجليد، ولهذا السبب يحتفظ الماء السائل بجزء كبير من بنية الجليد عند درجة 0°C . ويؤدي كسر بعض الروابط الهيدروجينية إلى السماح بتقارب بعض جزيئات الماء من بعضها الأخر؛ ولهذا نجد أن كثافة الماء عند درجة الصفر تزيد على كثافة الجليد عند الدرجة نفسها.

وعند رفع درجة حرارة الماء تنكسر بعض الروابط الهيدروجينية الباقية، وتصل نسبتها إلى نحو 8% بين درجتى $0 - 100^{\circ}\text{C}$ ، ويؤدي هذا إلى مزيد من التقارب بين جزيئات الماء خاصة بين درجتى $0 - 4^{\circ}\text{C}$ ؛ ولهذا نجد أن أعلى كثافة مقاسة للماء هي عند درجة 4°C . وبزيادة درجة الحرارة تزداد الطاقة الحركية للجزيئات، وتبدأ في التباعد عن بعضها البعض وهذا ما يؤدي إلى تمدده الحراري، وتقل بذلك كثافته، وهذا يحصل بين $4 - 100^{\circ}\text{C}$ وتكون المحصلة النهائية أن كثافة الماء تأخذ قيمتها العظمى عند 4°C تقريباً. ويؤدي هذا التغير في كثافة الماء إلى حدوث تغير في سلوك بعض المسطحات المائية مثل البحيرات التي تتعرض إلى تغير كبير في درجات الحرارة، ففي أثناء فصل الصيف الدافئ

تخترق أشعة الشمس الطبقات العليا للماء، وتؤدي إلى قيام الطحالب بعملية التركيب الضوئي وتكوين الأكسجين، ولكن أشعة الشمس لا تنفذ إلى الطبقات السفلى من الماء فتتوقف فيها عمليات التركيب الضوئي، وتبدأ فيها عمليات التحلل للمواد العضوية بواسطة الأحياء الدقيقة فتستنفد بذلك الأكسجين.

وعندما تنخفض درجة الحرارة في الشتاء تصبح المياه السطحية أكثر كثافة، وتثبيت إلى القاع حاملة معها كمية من الأكسجين والمواد الغذائية، وتحل محلها الطبقات السفلى للماء التي تصعد إلى السطح، ويطلق على هذه العملية اسم الانقلاب المائي، وهي تؤدي إلى فترة زمنية يزداد فيها النشاط الكيميائي والميكروبيولوجي.

وفي الشتاء شديد البرودة يطفو الجليد فوق سطح المياه، وتقع تحته مياه في درجة الصفر تقريبا، ولكن درجة الحرارة ترتفع قليلا مع العمق حتى تصل إلى 4 °C، وعندما يأتي الربيع تعود دورة المياه إلى حالتها السابقة، وتكرر هذه العملية في السنوات اللاحقة.

3.4.4 الماء السائل محلاً:

يمتلك الماء قيمتين كبيرتين لعزم ثنائي القطب *dipole moment* وثابت العزل الكهربائي، وهما من بين أكبر القيم التي تخص السوائل الشائعة. تجعل هاتان الخاصتان الماء محلاً *solvent* جيدا لكثير من المواد، فيُسمى بالمحل العام *universal solvent* لأنه يحل عددا من المواد يفوق عدد ما يحله أي سائل آخر. ونظرا إلى ارتفاع قيمة عزم ثنائي القطب للماء $6.1 \times 10^{-30} \text{ C.m}$ (كولوم متر) فإن جزيئات الماء تُرتب نفسها حول الأيونات مكونة أصنافاً متميّهة في المحلول الشكل (3.4).

الشكل (3.4) أيونات موجبة وسالبة متميّهة

ويعتمد عدد جزيئات الماء التي يمكن أن تحيط بالأيون، الذي يُعبر عنه برقم التميّه، على عدة عوامل أهمها نسبة الشحنة إلى نصف القطر، وفقا للبيانات المدرجة في الجدول

(3.4) للمعادن القلوية، إذ تجذب الأيونات التي تكون فيها نسبة الشحنة إلى نصف القطر كبيرة عددا أكبر من جزيئات الماء لتحيط بها، وهذا يقود إلى العلاقة العكسية الظاهرة بين نصف قطر الأيون ونصف قطره المميه. وهذا ما يمثلته التبادل الأيوني الذي يتضمن أيونات متميهة و يحصل على السطوح الصلبة في الماء.

الجدول (3.4) العلاقة بين الشحنة ونصف القطر للمعادن القلوية في المحاليل المائية

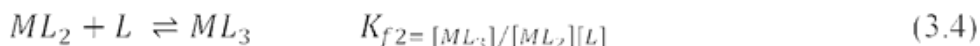
Cs ⁺	Rb ⁺	K ⁺	Na ⁺	Li ⁺	
169	148	133	95	60	نصف قطر الأيون / pm
0.0059	0.0068	0.0075	0.0105	0.0167	كثافة الشحنة / Cpm ⁻¹
228	228	232	276	340	نصف القطر المميه / pm
9.9	10	10.5	16.6	23.2	رقم التميّه

4.4.4 الماء السائل والمعقدات:

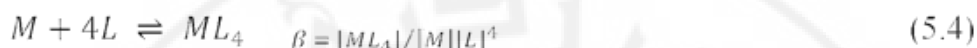
تسمى الأيونات الحرة المنحلة في الماء بالمعقدات المائية *aqua complexes* وترتبط فيها جزيئات الماء مع الأيونات بروابط كهرواساكنة وروابط تساهمية *covalent* تبعا لخواص الأصناف التي تقترون به. وفي بعض الحالات يمكن أن تحل بعض الأصناف المنحلة التي تعمل مرتبطات *ligands* محل جزيئات الماء، وتكون بذلك معقدات جديدة مع الأيونات، وهذا يعني أن الارتباط بين الأيون والمرتبطة أكثر استقرارا من الرابط بين الأيون والماء. وفي حالات كثيرة يتضمن المعقد أيونا معدنيا مركزيا مرتبطا مع مرتبطة عضوية أو لا عضوية واحدة أو أكثر.

ويُعبر عن ثبات المعقد بثابت التشكل *formation constant* ، الذي يوضح بالمثل العام التالي: لنفرض أنه لدينا أيون معدني *M* ، و *L* هي المرتبطة، ولنفرض أن المعدن سيرتبط مع أربع مرتبطات. ويحصل تفاعل تشكّل المعقد على مراحل لكل منها ثابت تشكّل *K_f* خاص بها:





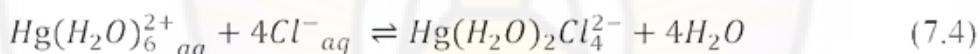
ونحصل بجمع الخطوات الأربع السابقة على التفاعل الكلي:



ويساوي ثابت التشكل الكلي جداء ثوابت تشكيل الخطوات الأربع:

$$\beta = K_{f1} \times K_{f2} \times K_{f3} \times K_{f4} \quad (6.4)$$

ففي مياه المحيطات، تكون المرتبطة الأكثر توافرا بتركيز مرتفع هي أيون الكلور، ولهذا فإن بعض المعادن في المحيطات توجد على هيئة معقدات الكلوريد، ومثال ذلك الزئبق الذي يوجد في المحيطات بتركيز $5 \times 10^{-12} \text{ mol L}^{-1}$ ، ويكتب تفاعل التعقيد بين الزئبق (II) ومرتبطة الكلور كما يلي:



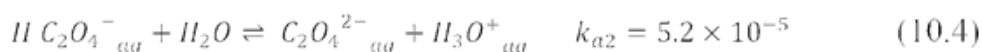
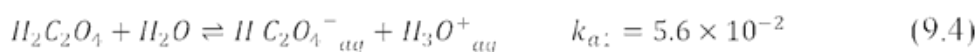
حيث أن ثابت التوازن لهذا التفاعل هو 1.3×10^{15} .

5.4.4 حمضية وقلوية الماء:

الماء مادة مذذبة ويخضع إلى التأين الذاتي لتكوين أيون الهيدرونيوم وأيون الهيدروكسيل، ويعتمد ثابت التأين الذاتي K_w على درجة الحرارة.



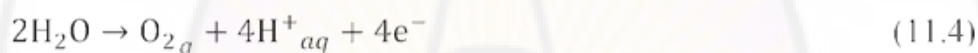
وبما أن كلا من H_3O^+ ، OH^- متميّهة فإن الصيغة الأفضل هي $H_3O(H_2O)_3^+$ ، ولكننا سنستخدم الصيغة البسيطة فقط. وللماء قابلية لمنح بروتونات واستقبالها؛ ولهذا فهو يسلك سلوك أساس أو حمض بروستيد في وجود مادة مانحة للبروتونات أو مستقبلها، ومثال ذلك، بعض الحموض الكربوكسيلية التي تتكون نتيجة لاندخال بعض المركبات العضوية الطبيعية، تُعد مصدرا لحموضة الماء بواسطة التفاعلين الآتيين:



وأيون الحمضات الناتج هو الصيغة الرئيسية لهذا الجزيء في معظم حالات الماء الطبيعي. وكذلك يمكن لمانحات بروتون أخرى، من مصادر طبيعية أو أنشطة بشرية، أن تكون مصدرا لحموضة الماء.

6.4.4 الماء مؤكسداً ومرجعاً:

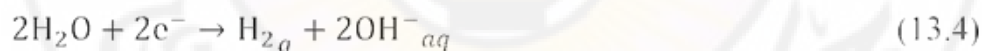
تؤدي تفاعلات الأكسدة والإرجاع أيضاً دوراً مهماً في كيمياء الماء. ويتصف الماء بخواص أكسده وإرجاع تحدد حدي الكمون المرتفع والمنخفض لتفاعلات أكسده المواد الأخرى وإرجاعها التي توجد في المحلول المائي. تؤدي أكسدة انماء إلى تكون الأكسجين:



وبناء على معادلة نرنست *Nernst*، يعطى كمون نصف التفاعل هذا بدلالة الـ pH :

$$E = 1.23 - 0.0591 pH \quad \text{عند } 25^\circ C \quad (12.4)$$

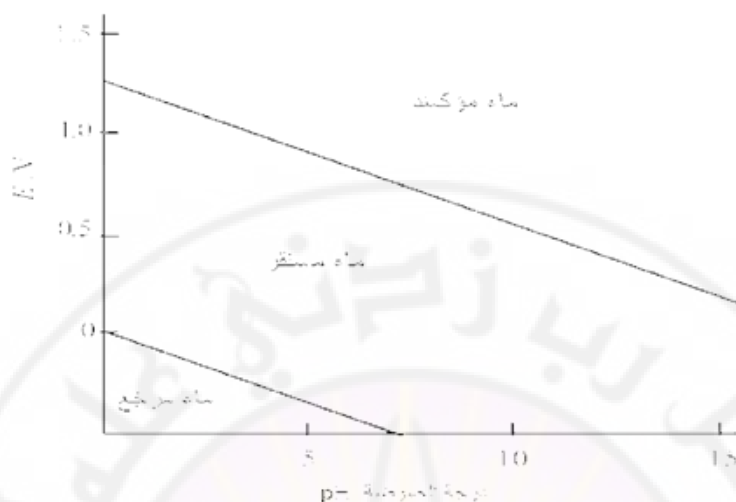
وفي حالة الإرجاع القوية، يتفكك الماء معطياً جزيء هيدروجين:



وعلاقة الكمون بدرجة الحموضة في هذا التفاعل هي:

$$E = -0.0591 pH \quad \text{عند } 25^\circ C \quad (14.4)$$

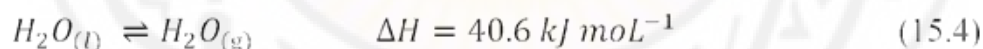
تحدد العلاقتان الخطيتان السابقتان منطقة استقرار الماء حين رسم منحنيات تغير الكمون مع تغير درجة الحموضة كما في الشكل (4.4).



الشكل (4.4)

7.4.4 تحول الماء إلى بخار:

تُعَدُّ قيمة المحتوى الحراري لتبخّر الماء أعلى قيمة بين القيم العائدة إلى جميع السوائل المعروفة، كما تبين العلاقة (15.4)، وهذا يعني أن مقداراً كبيراً من الحرارة يُستهلك في تحويل الماء إلى بخار، حيث تتكسر الروابط الهيدروجينية بشكل كامل، أي لا يوجد بنية مترابطة في الطور البخاري.



وتسهم القيمة الكبيرة للمحتوى الحراري في استقرار درجة الحرارة في المناطق الواقعة فوق التجمعات المائية الكبيرة أو بجوارها. والضغط البخاري المحدد بالعلاقة (15.4) تابع لدرجة الحرارة، ويبين الجدول (4.4) قيم الضغط البخاري المقابلة لدرجات حرارة مختلفة.

جدول (4.4) ضغط بخار الماء كتابع لدرجات الحرارة

$t (^{\circ}C)$	$P_{vap} (Pa)$ (باسكال)
0	$10^2 \times 6.1$
5	$10^2 \times 8.7$
10	$10^3 \times 1.2$
15	$10^3 \times 1.7$
20	$10^3 \times 2.3$
25	$10^3 \times 3.2$
30	$10^3 \times 5.6$

فمثلاً عند درجة حرارة $20^{\circ}C$ ، وضغط 101 kPa (1 atm) ، ورطوبة 100 % تعطى نسبة رطوبة الماء في الجو بالعلاقة:

$$\frac{2.3 (kPa)}{101 (kPa)} \times 100\% = 2.3\%$$

أما من الناحية الفعلية فإن نسبة الرطوبة في الجو تتغير باستمرار نظراً إلى حركة التيارات الهوائية في الاتجاهين العمودي والأفقي، وهذا ما يعطي قيماً مختلفة عن حالة التوازن المعطى بالمعادلة (15.4).

5.4 وحدات التركيز للمحاليل المائية:

الوحدات المعتمدة على المولية، تُعد من أهم الطرائق التي يستعملها الكيميائيون للتعبير عن تراكيز المواد المنحلة في الماء. فالتركيز المولي الوزني الحجمي يعني كتلة المادة مقسومة بالغرام المنحلة في 100 ml من المحلول. فإذا عرفنا أن ماء البحر يحوي 1.97 % w/v من الكلور، فهذا يعني أن التركيز المولي لأيون الكلور فيه هو:

$$\frac{19.7 \text{ g } L^{-1}}{35.5 \text{ g } mol^{-1}} = 0.556 \text{ mol } L^{-1}$$

وعندما تكون تراكيز العناصر أو المركبات منخفضة نسبياً، من المفضل استخدام وحدتي التركيز ميكرو مول μmol والنانو مول nmol . فمثلاً في نهر تويوهيرا في اليابان وجد أن تراكيز عنصر الزنك في مناطق مختلفة تقع بين 15 nmol و $6.7 \mu\text{mol}$.

ويمكن التعبير عن التراكيز المنخفضة كتراكيز الزنك السابقة بوحدات أخرى مناسبة مثل: ppm أي جزء من مليون، أو ppb أي جزء من بليون (مليار)، أو ppt أي جزء من ترليون. تُعدُّ الوحدة ppm مكافئة لعدد غرامات من المادة المحلولة في مليون ميلي ليتر من المحلول، أي أنها مماثلة لـ $\mu\text{g ml}^{-1}$ أو mg l^{-1} . عند استعمال هاتين الوحدتين نعدُّ كثافة الماء تساوي 1.00 kg L^{-1} . وهذه الفرضية صالحة للمياه العذبة فقط، ولكنها ليست صحيحة عند استخدام مياه المحيطات والبحار إذ تساوي الكثافة 1.025 kg L^{-1} عند الدرجة 15°C . لذا من الأفضل استعمال وحدات لا مكان للخطأ فيها مثل: استعمال (كتلة للحجم) أو (كتلة للكتلة). مثال على ذلك، تبين من دراسة تراكيز الزنك في النهر الأصفر في الصين أنه في بداية جريان النهر يوجد الزنك بتركيز 60 ng kg^{-1} ، ويصبح التركيز عند مصبه في بوهاي على البحر 1352 ng kg^{-1} . ومن ثم لم يعد أي خطأ موجوداً نتيجة تغيرات الكثافة عند الانتقال من الماء العذب إلى الماء المالح.

ومثال آخر لحساب التركيز المولي ابتداءً من تركيز الـ ppm ، لنأخذ تركيز لأيون الأمونيوم NH_4^+ يساوي 15 ppm :

$$15 \text{ ppm} = 15 \text{ mg L}^{-1} = 15 \times 10^{-3} \text{ g L}^{-1}$$

$$= \frac{15 \times 10^{-3}}{18} = 8.33 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$$

6.4 الغازات المنحلة في الماء:

إن جميع الغازات، كالأكسجين وثنائي أكسيد الكربون، والمركبات الطيارة الأخرى كبعض المركبات العضوية، يمكن لبخارها أن يكون موجوداً بتركيز منخفضة في الجو تتوزع فيما بين الهواء والماء. ويعتمد تحديد كميتها على خواصها الذاتية، مثل الضغط البخاري وقابلية انحلالها، أو تفاعلها مع الماء أو مع بعض المكونات الأخرى في البيئة المائية. ويعتمد

توزعها بين الهواء والماء أيضاً على خواص البيئة المائية والهوائية، منها الظروف الجوية وتركيب المحلول. ولا تصل نسبة الغاز المنحل في الماء إلى حالة توازن مع نسبة وجوده في الهواء، وذلك بسبب حركة الهواء والماء وتغير درجة الحرارة. لذا سنتطرق في دراستنا إلى حالات التوازن فقط.

1.6.4 قانون هنري وعلاقة التوازن:

نسعى للغازات التي تتحلل في الماء دون أن تتفاعل معه بالغازات البسيطة، مثل الأكسجين O_2 والأزوت N_2 . وفي حالة التوازن، يُعبر عن تركيز الغاز البسيط بقانون هنري، ويصلح هذا القانون فقط عندما يكون تركيز الغاز المنحل صغيراً، كأن يكون من مرتبة ميلي مول أو أقل. وصيغة القانون هي:

$$C_g = k_H P_g \quad (16.4)$$

حيث إن C_g هو تركيز الغاز في الطور المائي، و P_g هو الضغط الجزئي للغاز في الجو، و k_H هو ثابت هنري (ويتبع لدرجة الحرارة ونوع الغاز المنحل)، وعند تطبيق قانون هنري يجب الانتباه إلى الوحدات المستعملة للتعبير عن ثابت هنري، ويوضح الجدول (5.4) قيم ثابت هنري لعدد من الغازات المختلفة.

جدول (5.4) ثوابت قانون هنري لبعض الغازات المنحلة في الماء عند 25 °C

الغاز	$k_H (mol\ l^{-1}\ pa^{-1})$
O_2	$10^{-8} \times 1.3$
N_2	$10^{-9} \times 6.4$
CH_4	$10^{-8} \times 1.3$
CO_2	3.3×10^{-7}
SO_2	$10^{-5} \times 1.2$

$10^{-4} \times 5.7$	NH_3
$10^{-7} \times 8.6$	Hg
$10^{-7} \times 3.7$	$C Cl_4$
$10^{-3} \times 3.9$	$CH_3CO CH_3$

2.6.4 حساب تركيز الأكسجين في المياه:

يحسب التركيز التوازني للأكسجين في الماء عند 25 °C باستخدام قيمة K_H من الجدول السابق، وقبل استخدام معادلة (16.4) يجب حساب ضغط الأكسجين الجزئي أولاً في الهواء الرطب؛ ولهذا يجب أن نعرف الكسر الجزئي للأكسجين (X_{O_2}) في الهواء، والضغط البخاري للماء (P_{H_2O}) عند 25 °C، ويُعبر عن الضغط الجزئي للأكسجين في الغلاف الجوي كما يلي:

$$P_{O_2} = (P^\circ - P_{H_2O}) X_{O_2} \quad (17.4)$$

حيث P° هو الضغط الجوي عند 25 °C و ضغط بخار الماء P_{H_2O} عند 25 °C هو $3.2 \times 10^3 Pa$

$$P_{O_2} = (1.01 \times 10^5 - 3.2 \times 10^3) \times 0.209 = 2.04 \times 10^4 Pa$$

وبتطبيق قانون هنري نحصل على:

$$C_{O_2(aq)} = 1.3 \times 10^{-8} mol l^{-1} Pa^{-1} \times 2.04 \times 10^4 Pa$$

$$= 2.7 \times 10^{-4} mol L^{-1}$$

$$= 8.5 mg L^{-1}$$

يُعدُّ التركيز 8.5 $mg L^{-1}$ أو 8.5 ppm عند الدرجة 25 °C مميزاً للماء الغني بالأكسجين، وله أهمية خاصة بالنسبة إلى الكائنات الحية التي تعيش في الماء.

تزداد قيمة ثابت هنري مع انخفاض درجة الحرارة، وهذا يؤدي إلى زيادة انحلالية الأكسجين. وعند الدرجة 5 °C تكون الانحلالية أعظم ما يمكن، وتساوي 12.4 mg L^{-1} ، في حين تكون أقل ما يمكن عند الدرجة 30 °C وتساوي 7.5 mg l^{-1} . فضلا عن ذلك تعتمد الانحلالية أيضا على القوة الأيونية للمحلول؛ ولهذا فهي تقل ضمن ظروف الملوحة العالية مثل مياه البحار.

ويمكن استخدام حسابات قانون هنري بطريقة عكسية، فإذا افترضنا أنه لدينا إناء مغلق يحوي 100 ml من محلول مائي يحتوي على 0.5 g من الأسيتون فإن تركيز الأسيتون هو:

$$0.5 / (58 \times 0.1) = 0.0862 \text{ mol L}^{-1}$$

فإذا كانت قيمة K_H للأسيتون: $3.9 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1} \text{ Pa}^{-1}$ فإن تركيز الأسيتون هو:

$$(C_{ac})_{aq} = K_H P_{ac}$$

والضغط البخاري للأسيتون عند التوازن فوق المحلول هو:

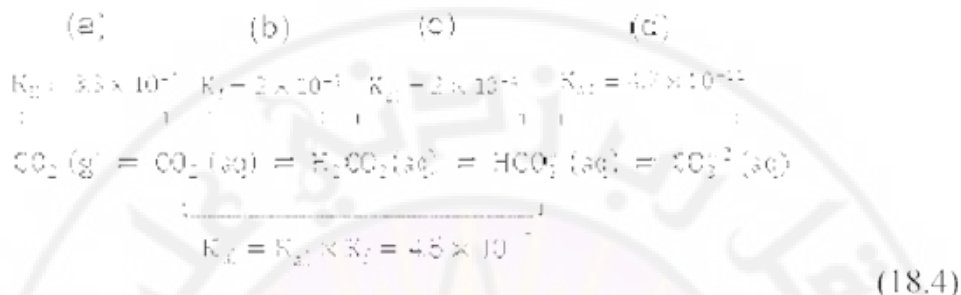
$$P_{ac} = \frac{(C_{ac})_{aq}}{K_H} = \frac{0.0862}{3.9 \times 10^{-3}} = 22 \text{ Pa}$$

لقد افترضنا في حسابات قانون هنري وجود حالة توازن لا يمكن اعتمادها عندما يحصل التبخر في جو مفتوح دائم التبخر. وهناك حالات أخرى تمنع من حدوث حالة التوازن، كتغلغل بعض الغازات، مثل الأوزون وثنائي أكسيد الكربون والميثان وأكسيد النيتروز في طبقة السائل السطحية، وهذا يقلل من معدل الانتقال من الغلاف الجوي إلى الماء.

3.6.4 الغازات التي تتفاعل مع الماء:

يتفاعل كثير من الغازات ذات الأهمية البيئية، ومنها ثنائي أكسيد الكربون والأمونيا وثنائي أكسيد الكبريت، مع الماء حين انحلالها فيه، وهذا يؤدي إلى الانحراف بمقدار كبير مقارنة بما يمكن تقديره بحسابات قانون هنري الأساسية. لذا يجب أخذ تأثير تلك التفاعلات في الحسبان حين حساب قابلية الانحلال. ومن الأمثلة البيئية المهمة للغاز المتفاعل هو ثنائي أكسيد الكربون. فعند انحلاله في الماء يتفاعل موديا إلى ظهور أربعة أصناف مختلفة، هي

أصناف الكربونات. ويتطلب من أجل حساب قابلية الانحلال الكلية لثنائي أكسيد الكربون والتراكيز الإفرادية لأصناف الكربونات تعديل حسابات قانون هنري البسيطة. ولإجراء الحساب يجب النظر إلى سلسلة التفاعلات الآتية:



- تصف الخطوة (a) حالة التوازن بين ثنائي أكسيد الكربون الجوي والمنحل الذي يعبر عن قانون هنري.

- وتصف الخطوة (b) حالة التوازن بين ثنائي أكسيد الكربون المنحل وصيغته الحمضية المائية H_2CO_3 . ويُعبر عن هذا التوازن بالعلاقة:

$$K_f = [H_2CO_3] / [CO_2(aq)] = 2 \times 10^{-3}$$

- وتصف الخطوة (c) فقدان أول بروتون حمضي من H_2CO_3 .

- وتشير القيمة الصغيرة لثابت التوازن، إلى أن معظم الحمض غير المتفكك موجود على شكل $CO_2(aq)$. ولذلك عندما نصف الطريقة التي يعمل بها ثنائي أكسيد الكربون في الماء عمل الحمض نستعمل بشكل عام الثابت K_{a1} الذي يضم الخطوتين (b) و (c) ويُعبر عنه بـ K_f و K'_{a1} لوصف فقدان أول بروتون حمضي من H_2CO_3 وعندئذ نكتب التفاعل بالشكل:



- وتعتبر الخطوة (d) عن فقدان البروتون الحمضي الثاني من حمض الكربون. وهذا يستكمل سلسلة الخطوات المتعلقة بالصيغ الغازية والمائية لثنائي أكسيد الكربون.

4.6.4 تأثير صخور الكربونات في انحلال CO_2 في الماء:

وفي كثير من الحالات تتعرض المياه إلى تماس مع ثنائي أكسيد الكربون الموجود في الجو، وبينه وبين الحجر الكلسي ($CaCO_3$). فإذا كانت الجملة في حالة توازن فإن تركيز جميع أصناف الأيونات المهمة في الماء يمكن حسابها كما يلي:

$$K_H = \frac{[CO_2]}{p_{CO_2}} = 3.3 \times 10^{-7} \quad (20.4)$$

$$K_{a1} = \frac{[HCO_3^-][H_3O^+]}{[CO_2]} = 4.5 \times 10^{-7} \quad (21.4)$$

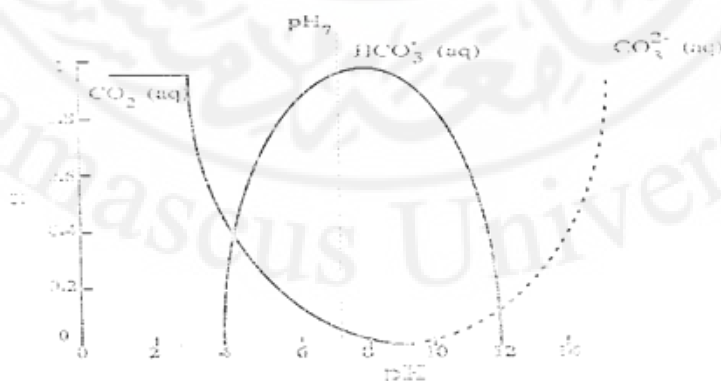
$$K_{a2} = \frac{[CO_3^{2-}][H_3O^+]}{[HCO_3^-]} = 4.7 \times 10^{-11} \quad (22.4)$$

$$K_{sp} = [Ca^{+2}][CO_3^{2-}] = 5 \times 10^{-9} \quad (23.4)$$

وفي كثير من المحاليل يجب أن يكون مجموع الشحنات الكلية للأيونات الموجبة والسالبة متساوية وفي هذه الحالة يعبر عن توازن الشحنات بالعلاقة الآتية:

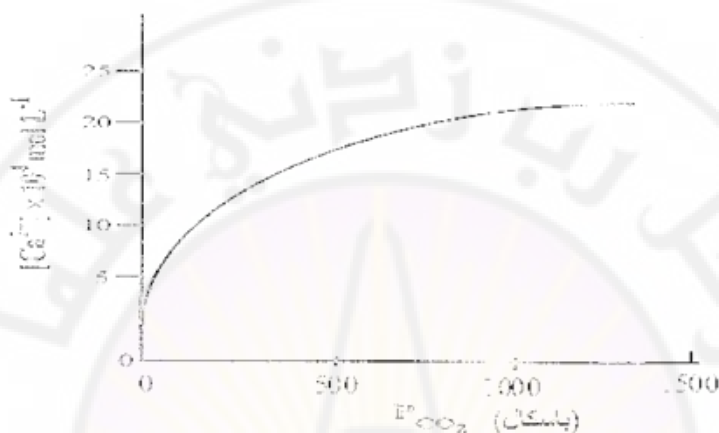
$$2[Ca^{2+}] + [H_3O^+] = [HCO_3^-] + 2[CO_3^{2-}] + [OH^-] \quad (24.4)$$

ويبين الشكل (5.4) توزع الكربونات بوصفها تابعاً لدرجة الحموضة pH ، حيث تصل نسبة ثنائي أكسيد الكربون في الماء إلى نحو 16 % بالنسبة إلى كل الكربونات، وتصل نسبة البيكربونات HCO_3^- إلى 84 %، أما الكربونات CO_3^{2-} فهي تمثل نسبة ضئيلة.



شكل (5.4) توزع أصناف الكربونات كتابع لـ pH

وأهم الأصناف التي تسهم في حالة التوازن هي Ca^{2+} و HCO_3^- ، وعندما يختلف ضغط ثاني أكسيد الكربون P_{CO_2} عن ضغطه في الهواء، فإن انحلالية كربونات الكالسيوم تتأثر، لذلك ترتفع هذه الانحلالية بزيادة ضغط الغاز P_{CO_2} كما في شكل (6.4):



الشكل (6.4) ارتفاع انحلالية كربونات الكالسيوم بزيادة ضغط ثاني أكسيد الكربون

7.4 قلوية الماء:

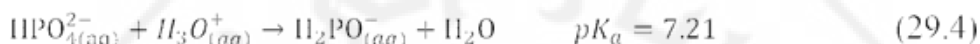
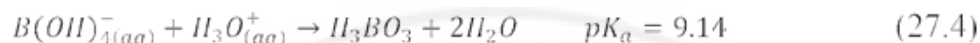
هي مقياس لمقدرة كتلة من الماء على تعديل الحموضة، وهي مهمة جدا في التنبؤ بمدى حصول الحموضة في الأنهار والبحيرات. ويُؤخذ بعين الاعتبار المكونات المستقبلية للبروتونات في معظم المياه الطبيعية التي توضحها المعادلة الآتية:

$$\text{القلوية} = \left(\frac{[OH^-] + [HCO_3^-] + 2[CO_3^{2-}]}{\text{مستقبلات بروتونات}} \right) - \left(\frac{[H_3O^+]}{\text{مانح للبروتون}} \right) \quad (25.4)$$

وهناك مفهوم آخر أوسع للمقدرة على تعديل الحموضة، التي تأخذ بالحسبان مجموعة من الأصناف المستقبلية للبروتونات الموجودة في الماء من مصادر مختلفة.

$$\text{القلوية} = \left(\frac{[OH^-] + [HCO_3^-] + 2[CO_3^{2-}] + [B(OH)_4^-] + [H_3SiO_4^-] + [HPO_4^{2-}] + [HS^-] + [NOM^-] + \dots}{\text{مستقبلات بروتونات}} \right) - \left(\frac{[H_3O^+] + 3[Al^{3+}] + \dots}{\text{مانح بروتونات}} \right) \quad (26.4)$$

إن أصناف البور والسليكون والفسفور والكبريت، التي تستطيع الإسهام في تعديل الحموضة هي التي تقع قيم ثوابت توازنها pK في نفس مجال ثابت التوازن للماء الطبيعي. والتفاعلات الشائعة لتلك الأصناف هي:



ومع أن هذه القيم قريبة جداً من تلك التي للماء، إلا أن إسهامها في تعديل الحموضة منخفض جداً لأن تركيزها بشكل عام أصغر من أن يكون لها تأثير ملحوظ. لهذا فإن الأصناف الوحيدة المستقبلية للبروتونات الموجودة بتركيز كبيرة، هي أصناف الكربونات وأيونات الهيدروكسيل. وتقع قيم القلوية عموماً بين $50 - 2000 \mu mol L^{-1}$. والتجمعات المائية الموجودة في مناطق ذات قاعدة صخرية هي تلك التي تتصف بأكبر قيم للقلوية.

8.4 الأملاح الصلبة المنحلة في المياه الطبيعية:

يختلف تركيز الأملاح في المياه الطبيعية اختلافاً كبيراً حسب نوعية الصخور وطبيعة المنطقة الجغرافية التي تجري فيها المياه، إذ تلتقط المياه الجارية سواء كانت سطحية أو جوفية هذه الأملاح من التربة والصخور التي تأتي على تماس معها، وتحملها إلى مصباتها في البحار والمحيطات وأدى هذا عبر آلاف السنين إلى ارتفاع تركيز أيونات هذه الأملاح وخصوصاً الشديدة الانحلال منها في الماء (كأملاح الصوديوم والبوتاسيوم وغيرها في مياه البحار والمحيطات).

تعد ملوحة المياه "Salinity" خاصية مهمة في تحديد نوعية المياه حيث تُعد المياه الطبيعية بدورها مصدراً مهماً لأيونات الصوديوم والبوتاسيوم والكالسيوم الضرورية لحياة الإنسان والكائنات الحية الأخرى، ولكن زيادة تركيز هذه الأيونات في الماء عن حدود معينة يحد من قدرة معظم الكائنات الحية على استهلاك هذه المياه، ويقلل من صلاحيتها للاستعمالات المختلفة بسبب آثارها الضارة في الصحة والمواد والتجهيزات المستعملة، لهذا السبب تُعد

مياه البحار والمحيطات نظرا إلى ملوحتها غير صالحة للاستعمالات البشرية قبل معالجتها مع أنها تغطي أكثر من ثلثي مساحة الكرة الأرضية.

يعطي الجدول (6.4) تراكيز أيونات بعض الأملاح الرئيسة في الأنهار مقارنة مع تراكيز هذه الأيونات في مياه المحيطات:

الجدول (6.4) تراكيز أيونات بعض الأملاح في الأنهار والمحيطات

الأيون	التركيز في مياه الأنهار (mol/L)	التركيز في مياه المحيطات (mol/L)
Cl^{-1}	$10^{-4} \times 2.2$	0.55
Na^{+}	$10^{-4} \times 2.7$	0.46
Mg^{+2}	$10^{-4} \times 1.7$	0.054
SO_4^{-2}	$10^{-4} \times 1.2$	0.028
K^{+}	$10^{-4} \times 0.59$	0.010
Ca^{+2}	$10^{-4} \times 3.8$	0.010
HCO_3^{-1}	$10^{-4} \times 9.5$	0.0023

9.4 مقاييس نوعية المياه الطبيعية: "Water Quality Standards"

يستعمل علماء البيئة ومسؤولوا مصادر المياه في العالم مجموعة من المعايير لتحديد نوعية المصدر المائي، ومدى صلاحيته للاستعمالات المختلفة كمياه الشرب، أو لري المحاصيل الزراعية، أو للاستعمالات الصناعية، أو للاستعمالات الترفيهية كالسباحة والملاحة وصيد الأسماك، و تضم هذه المعايير عادة أرقاما تبين المواصفات الفيزيائية والكيميائية والبيولوجية المطلوبة للمياه والحدود المسموحة لتركيز الملوثات التي يمكن أن توجد في المياه دون أن تؤثر سلبيا في قابليتها للاستعمال في المجال المطلوب، كما تضم معايير نوعية المياه بعض المقاييس الوصفية المطلوبة للمياه كاللون والرائحة والطعم وغيرها من المواصفات الحسية التي لا يمكن تحديدها برقم.

سنقوم هنا بشرح مختصر لأهم المقاييس المستعملة عالمياً مع شرح بسيط لأهمية المقياس المذكور والطريقة المتبعة لتحديد قيمة المقياس في العينة المائية، ومن المفيد هنا أن نلاحظ أن فائدة بعض هذه المقاييس تختلف حسب كون المياه جوفية أو سطحية.

1.9.4 مقياس العد البكتيري: "Bacterial Count"

يُستعمل مقياس العد البكتيري في عينات المياه للدلالة على صلاحية المياه للشرب والسباحة حيث يدل وجود بكتيريا "*Fecal coliform*" التي تعيش في أمعاء الإنسان والحيوانات على تلوث المياه بالمخلفات البشرية والحيوانية التي كثيراً ما تحتوي على جراثيم ناقلة للأوبئة، وتعد في كثير من مناطق العالم مياه شواطئ البحيرات والمحيطات غير صالحة للسباحة إذا تجاوز العد البكتيري "*Fecal coliform*" 200 مستعمرة جرثومية في 100 مل من المياه (200 CFU/100ml)، أما بالنسبة إلى مياه الشرب فلا تسمح المعايير المستعملة دولياً بوجود أي مستعمرة جرثومية (0 CFU/ml) في المياه، وإلا أصبحت غير صالحة للشرب.

2.9.4 مقياس تركيز الأكسجين المنحل: "Dissolved Oxygen (DO)"

يُستعمل مقياس تركيز غاز الأكسجين المنحل للدلالة على حيوية الجسم المائي وقدرته على إمداد الكائنات الحية التي تعيش فيه بالأكسجين اللازم للحياة، إذ تموت معظم الأسماك إذا انخفض تركيز الأكسجين المنحل عن 5 - 6 ppm، كما يدل تركيز الأكسجين المنخفض في المياه عادة على تلوث المياه بالمواد العضوية السريعة التأكسد كالمخلفات البشرية والحيوانية وبقيايا الأطعمة، إذ تستهلك البكتيريا الموجودة في المياه الأكسجين المنحل لأكسدة هذه المواد العضوية إلى CO_2 و NO_3^- وغيرها من المركبات والأيونات اللاعضوية.

من المناسب التذكير هنا أن كمية الأكسجين المنحل في الماء مرتبطة بدرجة حرارة الماء، ولذلك يتباين تركيز الأكسجين في الأجسام المائية خلال فصلي الشتاء والصيف، ولكن بشكل عام تعد الأجسام المائية حيوية وقادرة على الحفاظ على حياة مائية متنوعة، إذا بلغ المعدل اليومي لغاز الأكسجين المنحل 6 mg/L أو أعلى، يعين تركيز الأكسجين المنحل إما بالمعايرة الكيميائية، أو باستعمال مجس خاص يعمل بطريقة كهروكيميائية.

3.9.4 مقياس المتطلب الكيميائي الحيوي للأكسجين: (BOD)

"Biochemical Oxygen Demand"

يُعطي مقياس المتطلب الكيميائي الحيوي للأكسجين دلالة على كمية المواد العضوية القابلة للتأكسد في المياه، حيث تستهلك البكتيريا الموجودة في الماء الأوكسجين المنحل في تفاعلات كيميائية حيوية لأكسدة هذه المواد، ومقياس الـ BOD مشتق من المقياس السابق إذ يحدد مقدار الطلب على الأكسجين بقياس كمية الأكسجين المنحل (DO) في عينة من الماء، ثم تحفظ العينة مدة 5 أيام بدرجة حرارة معينة (عادة 25 سلسيوس)، ثم يُعاد قياس كمية الأكسجين المنحل في العينة، والفرق بين الكمييتين هو مقدار الطلب (BOD).

4.9.4 مقياس الطلب الكيميائي للأكسجين: COD

"Chemical Oxygen Demand"

يعرف الـ COD بأنه كمية الأكسجين المستهلكة نتيجة أكسدة الملوثات العضوية بمواد مؤكسدة قوية مثل برمنغنات البوتاسيوم، أو ثنائي كرومات البوتاسيوم. وعندما استخدمت برمنغنات البوتاسيوم لتحديد قيمة الـ COD ، وجدت اختلافات في فعالية برمنغنات البوتاسيوم في أكسدة الملوثات العضوية بشكل كبير بحسب المادة العضوية. وفي بعض الحالات تكون قيمة الـ BOD أكبر من قيمة الـ COD المقاسة بواسطة برمنغنات البوتاسيوم، وهذا يدل على قدرتها على أكسدة جميع الملوثات أكسدة تامة.

استخدمت مواد مؤكسدة أخرى مثل كبريتات السيريوم ويودات البوتاسيوم وثنائي كرومات البوتاسيوم. ويُعدُّ أفضلها فعالية ثنائي كرومات البوتاسيوم إذ يمكن بواسطته أكسدة جميع المركبات تقريباً بشكل كامل. وكذلك لا تتأكسد الأمونيا إلى نترات بفعل ثنائي كرومات البوتاسيوم، وبذلك يمكن ضمان عدم حدوث نترثة عند استخدامه لتحديد قيمة الـ COD . ويُعبر عن ذلك بالميلي غرام لكل لتر.

5.9.4 مقياس الكربون العضوي الكلي: (TOC) "Total Organic Carbon"

ليست كل الملوثات العضوية في المياه سهلة التأكسد بواسطة البكتيريا، فكثير من المركبات العضوية الصناعية كمركبات الكلورين والمركبات العطرية شديدة الثبات في البيئة،

ولا تستطيع البكتيريا أكسبتها باستخدام الأكسجين المنحل، ومن ثم لا يصلح مقياساً الـ DO و الـ BOD للدلالة على تلوث المياه بهذه المواد. يستعمل مقياس الكربون العضوي الكلي للدلالة على تلوث المياه بالمركبات العضوية الطبيعية والصناعية، وتحدد قيمة هذا المقياس بأكسدة المركبات العضوية المنحلة إلى ثاني أكسيد الكربون بمؤكسد قوي مثل مركب فوق أكسيد ثنائي كبريتات البوتاسيوم $K_2S_2O_8$ باستعمال الأشعة فوق البنفسجية لتنشيط التفاعل. تحدد كمية الـ CO_2 الناتجة عادة باستعمال جهاز الكروماتوغرافيا الغازية GC .

6.9.4 مقياس درجة الحموضة pH :

تسبب الملوثات التي تصل إلى الأجسام المائية في كثير من الأحيان في زيادة حموضة المياه عن معدلاتها الطبيعية ($pH = 5.5 - 8$)، ولهذا السبب يستعمل مقياس الحموضة للدلالة على خلو المياه من المواد المؤثرة في الحموضة، كما أن لحموضة المياه الطبيعية تأثيراً مهماً في قابلية الكائنات المائية للعيش والتكاثر فيها، فتشير بعض الدراسات إلى أن معظم بيوض الأسماك تموت دون أن تفقس، أو تنتج أسماكاً مشوهة عندما تنخفض حموضة المياه عن $pH = 5$ ، بينما تموت الأسماك نفسها إذا بلغ مقياس الحموضة أقل من $pH = 4$ ، لكن التأثير البيئي الأهم لحموضة المياه الطبيعية هو زيادة قدرة المياه على حل المعادن الثقيلة كالرصاص والكروم والزنك والكلاديوم والزرنيق من التربة والصخور التي تأتي على تماس معها، وهذا يؤدي إلى زيادة تركيز هذه المعادن الثقيلة في المياه ويجعل المياه غير صالحة لمعظم الاستعمالات البشرية بسبب السمية العالية لهذه المعادن. ويبين الشكل (7.4) المنحنى البياني لتغير انحلال بعض المعادن في الماء بوصفه تابعاً لدرجة حموضة الماء (pH).

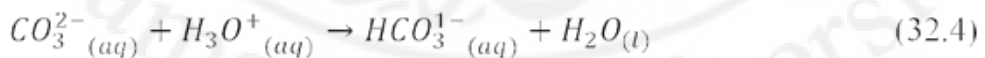
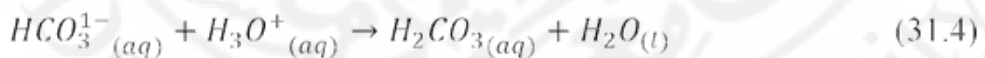
الشكل (7.4)

7.9.4 مقياس القلوية الكلية: "Total Alkalinity"

يستعمل مقياس القلوية الكلية لتحديد قدرة الأجسام المائية على تعديل حموضة المياه الناتجة عن الملوثات المؤثرة في الحموضة كالمطر الحمضي ومياه الصرف الناتجة عن عمليات تعدين الفحم الحجري، يُعد مقياس القلوية متممًا لمقياس الـ pH السابق، لأن درجة حموضة المياه في الجسم المائي pH غير كافية بحد ذاتها للتنبؤ بمقدار التغير في حموضة المياه عند تعرض الجسم المائي للملوثات المذكورة أعلاه.

تعرف القلوية الكلية لعينة مائية بمجموع تراكيز (mol/L) الأيونات القلوية

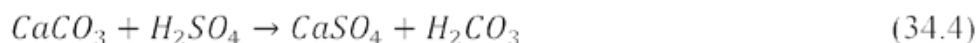
HCO_3^{1-} و CO_3^{2-} و OH^{1-} ، المسؤولة عن تعديل أيون H_3O^+ حسب المعادلات الآتية:



تحدد القلوية الكلية لعينة مائية بمعايرة العينة بحمض قوي مثل حمض الكبريت إلى

$pH = 4.5$ ، ثم حساب كمية الحمض المستهلك للوصول إلى قيمة pH المحددة، ويسجل

رقم مقياس القلوية الكلية عادة من أجل التبسيط بوصفها كتلة مكافئة من مادة كربونات الكالسيوم $CaCO_3$ حسب المعادلة:



فمثلاً إذا احتاجت العينة إلى 5.5 mmol/L من حمض الكبريت لبلوغ pH - 4.5، وهذا مكافئ لـ 5.5 mmol/L من مادة $CaCO_3$ حسب المعادلة السابقة فتسجل القلوية الكلية للمياه:

$$5.5 \text{ mmol/L } CaCO_3 \times 100 \text{ mg/mmol} = 550 \text{ mg/L (ppm) } CaCO_3$$

تتراوح القلوية الكلية للمياه الطبيعية بين 30 - 500 mg $CaCO_3$ /L إذ تكون القيمة العليا عادة للمياه التي على تماس مع تربة قلوية، وخصوصاً المياه الجوفية، بينما لا تتجاوز القلوية الكلية للمياه السطحية عادة 200 mg $CaCO_3$ /L.

8.9.4 مقياس القساوة: "Hardness"

تعود قساوة المياه بشكل عام لوجود أيونات الكالسيوم Ca^{2+} والمغنسيوم Mg^{2+} وهي الأيونات الموجبة (الكاتيونات) المرافقة للأيونات السالبة (الأنيونات) HCO_3^{1-} و CO_3^{2-} المسؤولة عن القلوية الكلية للماء، ولهذا فكميها ما تكون المياه المرتفعة القلوية ذات قساوة عالية أيضاً. ويصنف علماء البيئة قساوة المياه الطبيعية في نوعين:

1 - قساوة دائمة:

تنتج القساوة الدائمة للمياه من تماس المياه مع صخور الجص (كبريتات الكالسيوم المائية) وهذا يؤدي إلى انحلال كمية بسيطة من $CaSO_4$ في الماء (2.4×10^{-5}) (K_{sp} حسب المعادلة:



$$K_{sp} = [Ca^{2+}][SO_4^{2-}] = 2.4 \times 10^{-5}$$

من المعادلة السابقة وقيمة ثابت K_{sp} في درجة الحرارة 25 سلسيوس يمكن حساب كمية ملح كبريتات الكالسيوم التي تنحل في المياه:

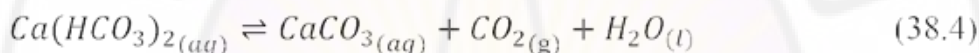
$$[Ca^{2+}] = [SO_4^{2-}] = 4.9 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$$

$$= 4.9 \times 10^{-3} \text{ mol/L} \times 136 \text{ g/mol} \times 10^3 \text{ mg/g} = 666 \text{ mg/L}$$

تسمى قساوة الماء الناتجة عن انحلال كبريتات الكالسيوم بالقساوة الدائمة لأنه لا يمكن التخلص منها بغلي المياه كما سنرى لاحقاً في القساوة المؤقتة.

2 - قساوة مؤقتة:

يطلق اسم القساوة المؤقتة على قساوة المياه الناتجة عن انحلال ملح كربونات الكالسيوم الحمضية لآمكانية التخلص من هذه القساوة بغلي الماء، وهذا يؤدي إلى ترسب ملح كربونات الكالسيوم وانطلاق غاز CO_2 الذي تنخفض درجة انحلاله في الماء بارتفاع درجة الحرارة حسب المعادلة:

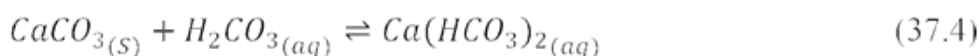


يؤدي التفاعل السابق إلى تشكل طبقة عازلة من ملح كربونات الكالسيوم داخل مراحل تحضير بخار الماء، وأنابيب المياه الساخنة، والغسالات المنزلية والتجارية، وهي مشكلة مهمة تستلزم إزالة هذه القساوة قبل استعمالها في التطبيقات الصناعية والمنزلية، كما سيرد لاحقاً في فصل معالجة المياه.

تنتج القساوة المؤقتة من احتكاك المياه الطبيعية مع الصخور الكلسية المكونة من كربونات الكالسيوم ومع أن $CaCO_3$ قليل الانحلال جداً في الماء $K_{sp} = 3.8 \times 10^{-9}$ إلا أن زيادة حموضة المياه تؤدي إلى زيادة انحلال هذا الملح، لأن أيون CO_3^{2-} هو أيون قلوي. وكما أشرنا سابقاً إلى أن المياه التي على تماس مع الغلاف الجوي الحاوي على غاز ثنائي أكسيد الكربون حمضية نسبياً ($pH = 5.6$) بسبب تشكل حمض الكربون حسب قانون هنري والتفاعل التالي:

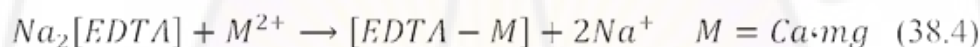


يتفاعل حمض الكربون مع الأحجار الكلسية، ويؤدي إلى انحلالها البطيء وتشكل ملح كربونات الكالسيوم الحمضية الأكثر انحلالاً في الماء والمسؤول عن القساوة المؤقتة للماء حسب المعادلة:



أدى التفاعل السابق عبر آلاف السنين إلى تشكل المغارات الحاوية على صخور كلسية مثل مغارة جعيتا في لبنان في الجبال، كما يؤدي في عصرنا الحالي إلى نشوء التماثيل الرخامية وواجهات الأبنية المزينة بقطع الرخام نتيجة مياه الأمطار المشبعة بغاز CO_2 ، فضلا عن الأمطار الحمضية الناتجة عن تلوث الهواء.

تُعين قساوة المياه بمعايرة عينة بمحلول $EDTA$ الذي يشكل معقداً منحلًا مع أيونات الكالسيوم والمغنيزيوم. يسجل رقم مقياس القساوة ككتلة معادلة من مركب كربونات الكالسيوم (مثل رقم القلوية الكلية)، وباستعمال المعادلة الآتية لحساب مكافئ أيونات المعادن من كمية الـ $EDTA$ المستعملة لمعايرة العينة:



يبين الجدول (7.4) التصنيف المستعمل لوصف قساوة المياه في مؤسسات المياه الدولية:

الجدول (7.4)

النوع	القساوة ($mg \text{ CaCO}_3/L$)
مياه يسرة	60-0
مياه متوسطة القساوة	120-60
مياه قسوية	180-120
مياه شديدة القساوة	180 <

9.9.4 مقياس الأملاح الصلبة الكلية المنحلة: (TDS)

بالرغم من أن المياه الطبيعية تحتوي دائماً على أملاح صلبة منحلة، إلا أن كمية هذه الأملاح المنحلة تختلف كثيراً بين جسم مائي وآخر، وتحدد كمية الأملاح المنحلة في الماء مدى صلاحية المياه للاستعمالات المختلفة، وخصوصاً لري المحاصيل الزراعية في المناطق شبه الجافة كالقطر العربي السوري.

يرافق عملية الري بشكل دائم تبخر نسبة عالية من المياه المستعملة، بينما تبقى الأملاح المنحلة في التربة، وبتكرار ري الأراضي عبر السنين تزداد كمية الأملاح في التربة حتى تصل إلى حدود لا تسمح بنمو النباتات بسبب الملوحة الشديدة، وتصبح الأرض غير صالحة للزراعة. ولتخفيض ملوحة التربة يقوم المزارعون بين فترة وأخرى بغمر الأراضي المروية بالمياه لغسل الأملاح المتركمة في التربة وتصرف المياه المالحة الناتجة عن الغسل ضمن قنوات خاصة إلى مسطح مائي قريب، وبالرغم من أن عملية الغسل الدورية مفيدة للتخلص من الأملاح المتركمة إلا أنها تتسبب بمشاكل بيئية واقتصادية تحد من فائدتها، تعتمد طرائق الري الحديثة أهمها الري بالتنقيط على تقليل كمية المياه المستعملة في الري إلى الحد الأدنى من أجل خفض نسبة التبخر، وبالتالي كمية الأملاح المتركمة.

تحتوي المياه العذبة في الطبيعة كمياه الأنهار والينابيع عادة على أقل من 1500 mg/L من الأملاح المنحلة، بينما تحتوي البحيرات شبه المالحة، وبعض المياه الجوفية على 1500 – 5000 mg/L، أما مياه البحار والمحيطات فتحتوي ما بين 30.000 – 40.000 mg/L من الأملاح الصلبة المنحلة.

يعين مقياس الأملاح الصلبة الكلية TDS بقياس الناقلية الكهربائية للعينة، لأن ناقلية الماء تتناسب طرذاً مع كمية الأيونات الموجبة والسالبة الموجودة، وبالتالي مع كمية الأملاح المنحلة، وتشتراط مقياس منظمة الصحة العالمية ألا يزيد مقياس الأملاح الصلبة الكلية في مياه الشرب عن 500 mg/L.

10.9.4 مقياس الأيونات الضرورية لنمو الكائنات الحية: “Nutrient Ions”

تحتاج الكائنات الحية إلى كمية كبيرة من عناصر الكربون والنيتروجين والفسفور لنموها، تحصل معظم النباتات على حاجتها من الكربون على شكل غاز ثاني أكسيد الكربون من الغلاف الجوي بواسطة عملية التركيب الضوئي، في حين تمتص هذه النباتات عنصري النيتروجين والفسفور من التربة أو مياه الري على شكل أيون النترات NO_3^- ، و أيون الأمونيوم NH_4^+ ، و أيون الفسفات PO_4^{3-} . ولهذا السبب تحتوي معظم الأسمدة المستعملة حالياً على مزيج من مركبات نترات الأمونيوم NH_4NO_3 ونترات البوتاسيوم KNO_3 (نترات عنصر

البوتاسيوم الضروري) ومركب فسفات الأمونيوم ثنائي الهيدروجين $NH_4H_2PO_4$ ، تتحلل هذه المركبات الأيونية في مياه الأمطار أو مياه الري ثم تمتص بوساطة جذور النباتات في التربة.

تعتمد طرائق الزراعة الحديثة على استعمال الأسمدة المصنعة بشكل كثيف، ويؤدي هذا الاستعمال المكثف إلى تسرب جزء من هذه المواد عن طريق مياه الأمطار أو مياه الصرف الناتجة عن عملية الري إلى الأجسام المائية المحيطة كالبحيرات والأنهار والمياه الجوفية، ويُعد أيون النترات أكثر الملوثات ذات المصدر الزراعي شيوعاً لشدة انحلال مركباته في الماء، أما مركبات الفسفات التي تستعمل في صناعة المنظفات والأدوية فضلاً عن الزراعة فهي قليلة الانحلال في الماء، وتترسب إلى قاع السطح المائي حيث تغمر بالأتربة الموجودة في القاع، وتصبح غير متوافرة للكائنات الحية في المياه إلى أن تطرأ ظروف تعيد الفسفات المغمور إلى سطح القاع، وتعيد احتكاكه مع المياه، وتجعله قابلاً للاستهلاك مرة أخرى، لهذا السبب يعد قاع البحيرات والأنهار مخزناً مهما لعنصر الفسفور، ولهذا السبب أيضاً يؤدي عنصر الفسفور المتوافر دور المتحكم بنمو الطحالب المائية حيث تؤدي زيادة كمية الفسفات المتركمة في السطح المائي خصوصاً في البحيرات الصغيرة وشواطئ البحار إلى ظاهرة فرط النمو الطحلي *"Eutrophication"* التي تتمثل بنمو متسارع للطحالب المائية وموتها وتحللها بوساطة البكتيريا في المياه وهذا يؤدي إلى استهلاك الأكسجين المنحل وموت الكائنات الحية الأخرى التي تعيش في الماء.

يعاني الماء في ظروف نقص الأكسجين تفاعلات إرجاع المركبات العضوية بوساطة البكتيريا اللاهوائية، وتظهر غازات الميثان والأمونيا وكبريت الهيدروجين، وتنتشر رائحة المياه العفنة المميزة لهذه الظاهرة.

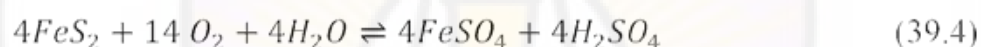
يُحدد مقياس أيونات النترات والفسفات في عينة مائية عادة باستعمال مطياف الأشعة المرئية *"visible spectrophotometer"* بعد معالجة العينة كيميائياً، إذ تشكل أيونات النترات والفسفات معقدات ملونة يمكن تحديد تركيزها بوساطة المطياف.

يُعد أيون النترات مضرًا لصحة البشر، وخصوصاً الأطفال إذ تتدخل في عملية نقل الأكسجين إلى خلايا الجسم عن طريق الدم، وتسمى الأعراض بظاهرة الطفل الأزرق

"Methemoglobinemia" لأن لون جلد الطفل يميل إلى الزرقاء بسبب نقص الأكسجين في الدم، ولذلك تحدد مقاييس منظمة الصحة العالمية الحد الأعلى لتركيز أيون النترات في مياه الشرب بـ 10 mg/L.

11.9.4 مقياس الكبريتات والكبريت: "Sulfate and Sulfide"

تحتوي القشرة الأرضية على رواسب معدنية متنوعة على شكل مركبات الكبريتات والكبريت مثل الجص ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) المسؤول عن القسوة الدائمة للمياه، والبيريت (FeS_2)، وكبريت الزنك (ZnS)، وكبريت الرصاص (PbS)، وغيرها من الخامات المعدنية التي تسبب ظاهرة المياه الكبريتية في ينابيع المياه الحارة "Hot Springs" التي يقصدها ملايين البشر للاستشفاء، يؤدي تعرض مركبات الكبريت في القشرة الأرضية إلى الهواء خلال أعمال التنقيب عن المعادن إلى أكسبتها إلى مركبات الكبريتات وحمض الكبريت حسب المعادلة الآتية لخام البيريت الشائع:



يمكن الاستنتاج مما سبق أن ارتفاع تركيز أيونات الكبريتات SO_4^{2-} في المياه كثيرا يترافق غالبا مع نشاطات التعدين في المنطقة، أما إذا كان ارتفاع تركيز أيونات الكبريتات مترافقا مع قساوة عالية للمياه فالأغلب أنه يعود لتماس المياه مع صخور الجص المنتشرة في مناطق كثيرة في الكرة الأرضية، مع أن أيون الكبريتات غير سام للبشر، إلا أن تركيزا أعلى من 500 mg/L يعطي طعما سيئا للمياه، ويؤدي إلى حالات من الإسهال الشديد عند بعض الناس، ولذلك تحدد مقاييس منظمة الصحة العالمية الحد الأعلى لأيون الكبريتات في مياه الشرب بـ 250 mg/L.

في شروط نقص الأكسجين المنحل، كما هي الحال في المياه الجوفية وضمن ظروف خاصة في المياه السطحية مثل فرط النمو الطحلي، تنشط البكتيريا اللاهوائية، وتقوم بإرجاع أيونات الكبريتات إلى غاز كبريت الهيدروجين الشديد السمية الذي يعطي الماء رائحة البيض الفاسد، وتنتشر هذه المشكلة البيئية في كثير من المناطق التي تعتمد على مياه الآبار مصدرا رئيسا لمياه الشرب، وهي أحد الأسباب التي تلزم معاملة تحضير مياه الشرب إلى تهوية المياه.

تحدد قيمة مقياس الكبريتات في عينة مائية بواسطة تفاعل مع أيونات الباريوم Ba^{2+} وهذا يؤدي إلى ترسب دقائق صغيرة من مركب $BaSO_4$ ، تظهر على شكل عكر للمياه تحدد كميته عن طريق جهاز قياس العكر "Turbidimeter" الذي يعتمد على ظاهرة تشتت الضوء، أما مقياس الكبريت فيحدد بتفاعل أيونات الكبريت S^{2-} وكبريت الهيدروجين مع صباغ عضوي لتشكل معقد ملون يحدد تركيزه في المياه بواسطة جهاز المطياف المرئي.

12.9.4 مقياس العكر: "Turbidity"

ترجع ظاهرة عكر المياه إلى وجود دقائق صغيرة معلقة في الماء كالرمال، والغضار، وبقايا الكائنات العضوية، والدقائق الحية كالجراثيم والعوالق "Plankton" التي تسبب ظاهرة تشتت الضوء الناقط "Light Scattering"، ولعكر المياه أثر مهم في الكائنات الحية الموجودة في الجسم المائي، إذ تؤثر في كمية الضوء الذي يصل إلى نباتات القاع واللازم لعملية التركيب الضوئي المنتجة لغاز الأكسجين، كما أن الدقائق الصلبة تؤدي إلى انسداد غلاصم الأسماك، وإلى إعاقة الرؤية، وهذا يجعل عملية بحث الكائنات عن طعامها عملية صعبة، وكما ذكرنا في الفقرة السابقة، تحدد عكارة المياه باستعمال جهاز قياس العكر "Turbidimeter" الذي يسمى أيضا بجهاز "Nephelometer" وتسجل قيمة المقياس بوحدة العكر "Nephelometric Turbidity Unit (NTU)"، تحدد المقاييس العالمية عادة الحد الأعلى للعكر في مياه الشرب بوحدة واحدة فقط (NTU).

13.9.4 مقياس أيونات الحديد: "Iron ions"

توجد أيونات الحديد في المياه الطبيعية بكميات تختلف حسب الطبيعة الجغرافية للمنطقة والخواص الكيميائية للمياه مثل الـ pH ، وكمية الأكسجين المنحل وهو عنصر ضروري لنمو الكائنات الحية، وتحتوي كثير من المياه الجوفية الفقيرة بغاز الأكسجين على أيونات الحديد الثنائي Fe^{2+} المنحلة بتركيز 10 – 50 mg/L ، وعندما تتعرض هذه المياه إلى الهواء عند خر وجها من باطن الأرض على شكل ينابيع أو آبار تتأكسد هذه الأيونات إلى أيونات الحديد الثلاثي Fe^{3+} ضعيفة الانحلال في الماء، وهذا يؤدي إلى ترسبها على شكل راسب أحمر إلى بني بلون الصدا من مادة $Fe(OH)_3$ يمكن ملاحظته بسهولة في لون

الماء وحول الشقوق التي تخرج منها المياه من باطن الأرض، وفي خزانات المياه المنزلية، مع أن وجود أيونات الحديد في المياه مفيد بوصفه مصدرا لهذا المعدن الضروري، إلا أن وجودها يزيد من قساوة المياه ويعطي المياه طعما معدنيا غير مستساغ للبشر والحيوانات، لهذا يحدد الحد الأعلى لتركيزها في مياه الشرب 0.3 mg/L .

يؤدي وجود أيونات الحديد في المياه في بعض الأحيان إلى نمو وتكاثر بعض أنواع البكتيريا الخاصة التي تسمى بكتيريا الحديد التي تحتاج إلى أيونات الحديد في تفاعلات الاستقلاب الخاصة بها، ومع أن هذه البكتيريا غير ضارة إلا أن تكاثرها يعطي للماء طعما ورائحة غير محببتين ولونا أصفر، وعندما تموت هذه البكتيريا تشكل طبقة غروية لزجة داخل أنابيب المياه، وهذا قد يؤدي إلى انسدادها.

يحدد تركيز أيونات الحديد في الماء بتفاعل هذه الأيونات مع صباغ نيشكل معقدا برتقالي اللون يحدد تركيزه في المياه بواسطة جهاز المطياف المرئي.

10.4 المادة العضوية في الماء: "Organic Matter in Water"

توجد المادة العضوية في الماء إما منحلّة أو جسيمية في كل التجمعات المائية، من مياه البحر حتى المياه العذبة بشتى أصنافها. وما يدل على وجودها هو اللون البني المصفر للمستنقعات، وبدرجة أقل للبحيرات والأنهار. وحتى ماء قاع البحيرات في المناطق النائية يحتوي على نسبة صغيرة من المادة العضوية بتركييزات تقع في مجال $1 - 3 \text{ mg L}^{-1}$.

إن معظم الطرق التحليلية، المتبعة لقياس المادة العضوية في الماء عمليا، تعتمد على تحديد محتواها من الكربون الذي يعدّ العنصر الأساسي في تركيبها. كما يوجد الكربون أيضا في البيئة على شكل مركبات لا عضوية. لذا من الضروري عند قياس محتوى الماء من الكربون أن تؤخذ الصيغ العضوية واللاعضوية. فضلا عن أن ذلك فإن كثيرا من التفاعلات التي تؤدي إلى تركيب المادة العضوية أو تفككها هي تفاعلات حيوية، كما يمكن أن يحدث تحول فيما بين الأصناف المختلفة في أثناء حدوث التفاعلات المختلفة كالتركيب الضوئي والتنفس والتفكك المؤكسد.

يوجد الكربون في الجو بصيغة ثنائي أكسيد الكربون بالدرجة الأولى، بينما يوجد في الماء بصيغ مختلفة منها بيكربونات HCO_3^- و كربونات CO_3^{2-} ، أما في الصخور الرسوبية فيوجد بصيغة كربونات معدنية. ويمثل كل من هذه الأصناف مكوناً مهماً من الناحية الكمية، لكل من الهواء والماء واليابسة. تعدّ مقادير مركبات الكربون العضوية الموجودة في تلك الأجزاء من المنظومة البيئية صغيرة بالمقارنة مع الأصناف الأخرى الموجودة، إلا أن دورها أهم بكثير مما توحى تراكيزها المنخفضة. يتضمن الجدول (8.4) تقديرات للكميات الكلية للمركبات المحتوية على الكربون الموجودة في المنظومة البيئية.

جدول (8.4) تقديرات الكربون في المنظومة البيئية

مصدر الكربون	كتلة الكربون (Pg)
الغلاف الجوي	720
البيئة الأرضية	
النباتات	830
فضلات سطح التربة	60
المادة العضوية في التربة	1400
الخث	500
وقود أحفوري	5000
البيئة المائية (المحيطات)	
كائنات حية	3
مادة عضوية منحلّة	1000
مادة لا عضوية منحلّة	37000
كربونات رسوبية	20.000.000

pg = petagram = 10^{15} g (*)

تساعد الطرائق المختلفة لتصنيف المادة العضوية الموجودة في الماء على فهم العلاقات بين الأصناف الكيميائية المختلفة للمادة العضوية وأصولها الطبيعية أو الصناعية.

يمكن تقسيم المادة العضوية أيضا صنفين رئيسيين: المادة العضوية المنحلة (DOM) و *Dissolved Organic Matter*، والمادة العضوية الجسيمية (POM) *Particulate Organic Matter*.

1.10.4 منشأ المادة العضوية الموجودة في الماء:

تنشأ المادة العضوية الطبيعية من النباتات والأحياء الدقيقة بشكل رئيس. فعلى اليابسة تنمو النباتات، وعندما تموت تترك جذورها ضمن طبقة التربة والأوراق على سطحها. بينما الأحياء الدقيقة تعيش ضمن التربة، وعندما تموت تنضم كتلتها الحيوية إلى محتوى التربة من المادة العضوية. وتعد إسهامات المواد التي تفرزها الأحياء الدقيقة بجوار جذور النباتات على درجة كبيرة من الأهمية بالرغم من صغر كمياتها، وذلك بتسهيل تناولها المواد الكيميائية. وتصبح بقايا المادة العضوية الناتجة بكل صيغها الكيميائية جاهزة للانتقال من التربة إلى البيئة المائية. ويحصل الانتقال بشكل عام بسبب الأمطار التي تتسرب عبر مسامات التربة حاملة معها المواد العضوية القابلة للانحلال أو الجسيمية إلى الينابيع أو البحيرات أو إلى المياه الجوفية. ويمكن أن تتكون المادة العضوية مباشرة في التجمعات المائية، مثل الأراضي المغورة سواء كانت طبيعية أو صناعية، فالنمو الكثيف للنباتات يكون بساطا سيبكا من المادة المهيوة فضلا عن الجذور التي تترسب في الماء عند موتها. وتتألف الطبقة العليا من راسب المستنقعات من كمية كبيرة من المواد العضوية في مراحل تفكك مختلفة، إذ تذهب المواد الناتجة عن التفكك المنحلة والجسيمية إلى عمود الماء. وتنمو النباتات والحيوانات المائية في التجمعات المائية الأخرى كالبهار والأنهار والمحيطات، ولكن بدرجة أقل، وتصبح بقايا تلك الكائنات أيضا جزءا من المنظومة المائية.

فضلا عن المصادر الطبيعية، يوجد مصادر بشرية تسهم في زيادة المادة العضوية في الماء. كالفضلات الموجودة في مياه الصرف الصحي ومخلفات الصناعات الخشبية. فضلا عن الفضلات السائلة التي تنجم عن الأنشطة البشرية كالمواد الكيميائية الزراعية والصيدلانية ونواتج العمليات الصناعية. فمن الصعب التمييز أحيانا بين المصادر الطبيعية والبشرية، فمثلا النواتج العضوية لتحلل أوراق النبات تعد ضمن الفئة الطبيعية، بينما إلقاء نتريلو ثلاثي حمض

الخل *nitriolotriacetic acid* في تيار فضلات معمل لصنع المنظفات، هو حدث من صنع البشر بشكل واضح. إلا أن هناك بعض الحالات التي يصعب التمييز بينها، فالكلور وفورم هو فحم هيدروجيني مكلور معروف أنه من نواتج عمليات كيميائية صناعية فقط. إلا أنه تبين أن كمية هائلة منه تتكوّن أيضا من تفاعلات طبيعية كل عام. ومن الناحية العملية جرى تحديد أكثر من 1500 نوع من مركبات الكلور العضوي على أنها نواتج طبيعية موجودة في الأحياء الدقيقة، منها ما هو ذو كتلة مولية صغيرة، ومنها ما هو ذو كتلة مولية كبيرة تتكوّن في الطبيعة.

ويمكن تقسيم المركبات العضوية التي قد توجد في المياه فئتين أساسيتين طبقا لحجم جزيئاتها كما يأتي:

- 1- جزيئات صغيرة مثل السكريات الأحادية أو حموض لها كتلة جزيئية صغيرة، مثل المبيدات الحشرية الكيميائية
- 2- جزيئات كبيرة تُعدّ مجموعة قائمة بذاتها تُصنّف على أساس خواصها البنوية العامة وقابليتها للتفاعل.

2.10.4 مفاعيل المواد العضوية في الماء:

تُعدّ المادة العضوية في الماء مهمة لأسباب متعددة، أهمها أن المركب العضوي يمكن أن يكون ساما بدرجات مختلفة للكانات الحية. فالفحوم الهيدروجينية متعددة الحلقات العطرية، وثنائيات الفينيل متعددة الكلور والدايوكسينات، لقيت شهرة بسبب إسهاماتها في المشاكل البيئية، وكذلك فإن الاستعمال الواسع للمبيدات الحشرية والأسمدة في الزراعة تؤدي نواتج استقلابها التي تصل إلى الماء إلى تلوثه. وهناك طرائق أخرى تؤثر فيها المادة العضوية في سير العمليات البيئية بجانب التأثير المباشر لهذه المواد، ومثال ذلك أن مركب القصدير اللاعضوي قد يتحول إلى مشتقات الكيلية كأحادي ميثيل القصدير (CH_3Sn^{3+}) أو ثنائي ميثيل القصدير $[(CH_3)_2Sn^{2+}]$ ، ويحدث هذا التحول في أحشاء الأسماك أو في الماء مباشرة عن طريق بعض الكائنات الحية الدقيقة، تُعدّ هذه المركبات العضوية للقصدير أعلى في سميتها من مركبات القصدير اللاعضوية. وتعود سميتها غالبا إلى قابلية تلك المركبات للانتقال عبر

الأغشية الخلوية. وتزداد السمية بزيادة أعداد المجموعات العضوية في المتسلسلة $R_nSn^{(4-n)+}$ حيث $n = 3 - 1$ ، وكذلك تتناسب السمية عكسا بالنسبة إلى طول المجموعة R ، وتكون أعلى ما يمكن عندما تكون $R = CH_3$ أو $R = C_2H_5$. وهناك أمثلة أخرى للمركبات المعدنية العضوية ومعقداتها التي تختلف سميتها عن سمية المعادن الحرة. ومن ضمن أخطار المواد العضوية الموجودة في المياه أن بقايا النباتات والحيوانات يمكن أن تتأكسد بالأكسجين وغيره من المواد المؤكسدة الموجودة بالماء. لذا، تتفكك في الماء مستهلكة الأكسجين وتاركة المنظومة المائية فقيرة بالأكسجين، وهذا يؤدي إلى بيئة ذات عامل نشاط إلكتروني منخفض القيمة وهذا قد يغير كيمياء المنظومة بكاملها، فضلا عن جعل البيئة المائية غير صالحة للكائنات الحية مثل الأسماك.

11.4 تكوّن مادة الدُّبال: Humic material

هي صيغة من صيغ المادة العضوية في المنظومة البيئية التي تأتي من بقايا النباتات والأحياء الدقيقة. لا تتكوّن مادة الدُّبال من جسيمات منفصلة، وإنما هي مجموعة من المواد التي تتكوّن في التربة والماء وتستقر فيهما لتكوّن مجمعا كربونيا رئيسا سواء على اليابسة وتسمى تربة عضوية، أو في الماء، على صورتين: الأولى منحلة في الماء السطحي والثانية في الرسوبيات العضوية، ولهما النسبة نفسها من التجمع الكربوني. وبما أنه من الصعب تحديد جزيئات الدُّبال بشكل منفرد، صُنّف على أساس وظيفي في ثلاثة أصناف:

- 1- حمض فولفيك "Fulvic acid": وهو الجزء المنحل من الدُّبال في المحاليل المائية مهما كانت درجة حموضتها.
- 2- حمض الدُّبال "humic acid": وهو لا ينحل في المحاليل الحمضية عندما تكون $pH = 2$ ، ولكنه ينحل عندما تكون درجة الحموضة أعلى من ذلك.
- 3- الدُّبالين "humins": وهو غير حلو في الماء مهما كانت قيمة درجة الحموضة.

1.11.4 تكوّن المادة الدبالية:

- مسار التفكك:

تتكوّن المادة الدبالية من سلسلة من التفاعلات المعقدة التي لم تُعرف تماماً. وقد وضعت عدة فرضيات عن تركيبها في الطبيعة. وتبعاً لهذه الفرضيات، فإن الجزيئات النباتية الضخمة سهلة التغير، كالفحوم الهدر وجينية والبروتينات، تتحلل في أثناء تعرض الجراثيم لها، في حين أن المركبات الحيوية الأخرى مثل اللينين (*lignin*) وجزيئات البارافين الكبيرة (*paraffine*)، والميلانين (*melanin*)، والكوتين (*cutin*)، تتحول انتقائياً لتعطي مادة أولية للدبالين ذات كتلة مولية كبيرة. وتنتج أكسدة هذه المواد مزيداً من المركبات ذات المحتوى الأكسجيني بصيغة زمر وظيفية كالحموض الكربوكسيلية، ومع استمرار سير العملية، تتحول إلى جزيئات صغيرة وأليفة للماء *Hydrophilic* بالقدر الذي يكفي لانحلالها في الوسط القلوي. وفي النهاية تصبح الجزيئات أصغر وغنية بالأكسجين لتصبح قابلة للانحلال في كل الأوساط الحمضية والقلوية.

(جزيء صغير) → (حمض فولفيك) → (حمض الدبال) → (دبالين) → (مادة نباتية)

- مسار التركيب:

إن فرضية التركيب تقوم على البلمرة بالتكاثف، وذلك بتفكك الجزيئات النباتية الحيوية الضخمة معطية جزيئات صغيرة، ثم تتبلمر تلك الجزيئات ثنائية معطية مواد دبالية. وقد اقترح أن مركبات عديدة الفينولات المركبة بوساطة الفطور وأحياء دقيقة أخرى، مع تلك المتحررة من التفكك المؤكسد للينين، تخضع إلى بلمرة مؤكسدة. وينتج عن ذلك حمض الفولفيك الذي يمكن أن يكون مادة أولية لحمض الدبال ثم الدبالين، أي عكس فرضية التفكك.

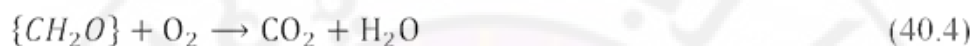
(حمض الدبال) → (حمض فولفيك) → (جزيء صغير) → (مادة نباتية)

→ (دبالين)

يمكن لهذه الفرضية أن تفسر التشابه الكبير المشاهد في المواد الدبالية المتكوّنة من جزيئات كبيرة متنوعة في بنى مختلفة. وهناك صفات متماثلة في كلا المسارين التفكيكي والتركيبى، ويمكن لكليهما الإسهام الفعلي في تكوين المادة الدبالية تبعاً لظروف البيئة. فمسار

التفكك يهيمن في البيئة المائية والرسوبيات الرطبة، في حين يحدث في الرسوبيات ذات المناخ الجاف والقاسي مسار البلورة المتعددة بالتكاثف.

وبما أن المسار التفصيلي لسير العملية ليس واضحاً تماماً، فإن تكوين المادة الدبالية في كل الحالات يتضمن تفكك مادة عضوية طازجة. وحين اكتمل سير عمليات التفكك المؤكسد، تكون النواتج النهائية عبارة عن ثنائي أكسيد الكربون والماء، ويمكن أن يكتب التفاعل بالصيغة المبسطة الآتية:



وذلك بفرض أن الجزء الأكبر الداخل في سير العملية ذو تركيبة عنصرية مشابهة للفحوم الهيدروجينية، وهي عملية مشابهة لعملية احتراق الكتلة الحيوية. وإذا وجدت بقايا النباتات داخل التربة فإن الأكسجين المتوافر يكون ضئيلاً لذلك، يحتوي ناتج التفكك النهائي على الكربون في حالته الكيميائية المرجعة. لذلك فإن الطمر العميق للمادة العضوية يمثل الخطوة الأولى في تكوين أنواع الوقود الأحفوري المختلفة. وخلال الزمن الطويل ينتهي وجود الأكسجين الموجود في المادة الحيوية، ويكون الناتج النهائي مجموعة من الفحوم الهيدروجينية والكربون التي تشكل الوقود الأحفوري.

ومواد الدبال على درجة عالية من الثبات، وقد أشارت الدراسات بواسطة (C - 14) إلى أن عمر الدبال في المجاري المائية يصل إلى نحو 20 عاماً، ويصل إلى نحو 500-1000 عام في التربة الجافة، كما يصل إلى أكثر من ذلك في رواسب الخث *Peat* والفحم. ثبت أن إزالة الغابات تزيد من نسبة ثنائي أكسيد الكربون المتصاعد إلى الجو، وليس ذلك ناتجاً عن نقص عمليات التركيب الضوئي وانبعاث ثنائي أكسيد الكربون عند حرق الغابات فقط، بل أيضاً من انبعاث ثنائي أكسيد الكربون من دبال الغابات في أثناء تفككه.

2.11.4 مكونات وبنية المادة الدبالية:

تبين من تحليل عينات عديدة من مواد الدبال أنها تحتوي بشكل عام على الكربون والهيدروجين والأكسجين والأزوت بالنسب المئوية الآتية:

مواد لا عضوية %	% N	% H	% O	% C
5 - 0.5	5 - 2	7 - 4	45 - 25	60- 45

ونظرا إلى أن نسبة الكربون تكون عادة نحو 60 %، فإنه يُستخدم في أغلب الأحوال معامل 1.7 لتحويل قيم الكتلة من الكربون العضوي إلى مادة عضوية، ومثال ذلك أنه إذا كان تركيز الكربون المنحل في بحيرة ما نحو 2.3 mg L^{-1} ، فإن تركيز المواد العضوية في هذه البحيرة في صورتها المنحلة هو:

$$1.7 \times 2.3 \text{ mg L}^{-1} = 3.9 \text{ mg L}^{-1}$$

بما أن مجالات تراكيز العناصر المذكورة تنطبق على معظم تحليل المواد الذبالية الثلاث، فإن نسب الكربون في تلك المواد المأخوذة من مصدر معين تتزايد وفق الترتيب الآتي:

الذبالين < حمض الذبال < حمض الفولفيك

أما ترتيب نسب الأكسجين في نفس مجموعة المواد فيعكس لهذا الترتيب.

ويدل وجود كل من الأكسجين والازوت في سواد الذبال على وجود بعض المجموعات الوظيفية في جزيئاتها، إن أكثر المجموعات الحاوية على الأكسجين أهمية (مقدرة بالميلي مول لكل غرام من المادة الذبالية)، هي الكربوكسيل ($2 - 6 \text{ mmol g}^{-1}$)، ومجموعة الهيدروكسيل الفينولية ($1 - 4 \text{ mmol g}^{-1}$)، ومجموعة الهيدروكسيل الغولية ($1 - 4 \text{ mmol g}^{-1}$)، ومجموعة الكربونيل بصيغة الكيتونات والكينونات ($2 - 6 \text{ mmol g}^{-1}$)، والميتوكسيل ($0.2 - 1 \text{ mmol g}^{-1}$). وهذه المجموعات الوظيفية هي التي تمكن من حصول تفاعلات معينة للمواد الذبالية مع عناصر لا عضوية وجزيئات عضوية في التربة والماء. كما تسهم بدور رئيس في خواص مبادلة الأيونات في التربة والرسوبيات. يضاف إلى ذلك أن كلا من الأكسجين والازوت قد توجد ذراتها في معقدات حلقة مختلفة.

ويمكن استخدام بعض الطرائق الطيفية مثل طيف الأشعة تحت الحمراء (IR) أو طيف الكربون - 13 للرنين النووي المغناطيسي ($^{13}\text{C} - \text{NMR}$) لبيان تركيب مثل هذه

المواد، وفضلا عن ما تُظهره هذه الطرائق من مجموعات وظيفية فهي تُظهر أيضا وجود وحدات أليفاتية وأخرى عطرية في مواد الدُّبال، وقد ساعدت هذه الطرائق على توضيح صورة محتملة لجزيئات الدُّبال، ويمكن بيانها في الشكل (8.4)، ومن الضروري أن ندرك أن الشكل (8.4) لا يمثل جزيئا دُّباليا محددا في أي فئة من الفئات الثلاث. وتختلف نسب المكونات المختلفة من حالة إلى أخرى، وكذلك تختلف الكتلة المولية.



الشكل (8.4) بنية عامة لجزيء مادة دُّبالية

3.11.4 نماذج المادة الدُّبالية:

- توجد مجموعة المادة الدُّبالية في الماء واليابسة بنماذج وعلاقات متنوعة:
- مادة دُّبالية حرة ذات نماذج قابلة أو غير قابلة للاندخال في الماء.
- مادة دُّبالية معقدة مرتبطة كيميائيا بمعادن، أو أصناف لا عضوية أخرى مثل الفسفات، أو مرتبطة مع جزيئات عضوية، وتكون المادة الدُّبالية المعقدة إما منحلّة أو جسيمية.
- مواد دُّبالية مُمتزّة على سطح مواد أخرى مثل الطفل أو أكاسيد الحديد أو أكاسيد الألومنيوم، وتتغير صفات المادة اللاعضوية، وتحدد خواصها طبقا للمادة العضوية التي تغطي سطحها.

4.11.4 أشكال مواد الدبال:

توجد مواد الدبال في كل من التربة والماء على أشكال متباينة كما يأتي:

1. مواد الدبال غير المتحدة على هيئة أشكال منحلّة وغير منحلّة.
2. معقدات مواد الدبال مع المعادن أو مواد عضوية مثل الفسفات أو بعض الجزيئات العضوية، وقد يوجد المعقد على هيئة جسيمات، أو يكون منحلًا.
3. مواد دبال ممتزة على سطح مواد أخرى مثل الصلصال المعدني أو أكاسيد الحديد أو أكاسيد الألومنيوم، وتتغير صفات المادة اللاعضوية، وتحدد خواصها طبقاً للمادة العضوية التي تغطي سطحها.

5.11.4 مواد الدبال المانعة بوصفها مستقبلات للبروتون:

إن الصيغ الحرة للمواد الدبالية هي حموض، وتقترن صفة الحموضة بالمجموعات الكربوكسيلية والفينولية. وتقع قيم الـ pK_a للمجموعة التي تمتلك زمراً كربوكسيلية بين $pK_a = 2.5 - 5$ تبعاً لقرب الذرات سالبة الشحنة من زمرة الكربوكسيل، في حين أن قيم الـ pK_a الخاصة بالبروتونات الفينولية تكون $pK_a = 9 - 10$. لذا تكون الكربوكسيلات حموضاً قوية بما يكفي لبقائها فقيرة بالبروتونات عند انحلالها في الماء بتركيز منخفض. وعندما تكون المياه خالية من أي محلول موق أي خالية من أية مادة لها القدرة على استقبال البروتونات مثل البيكربونات، فإن مادة الدبال تؤدي إلى زيادة حموضة الماء وزيادة تركيز أيون الهيدروجين إلى نحو $pH = 5.5 - 6.5$ ، وفي هذه الحالة تصبح مادة الدبال نفسها مشحونة بشحنة سالبة.

6.11.4 المادة الدبالية بوصفها عامل تعقيد للأيونات المعدنية:

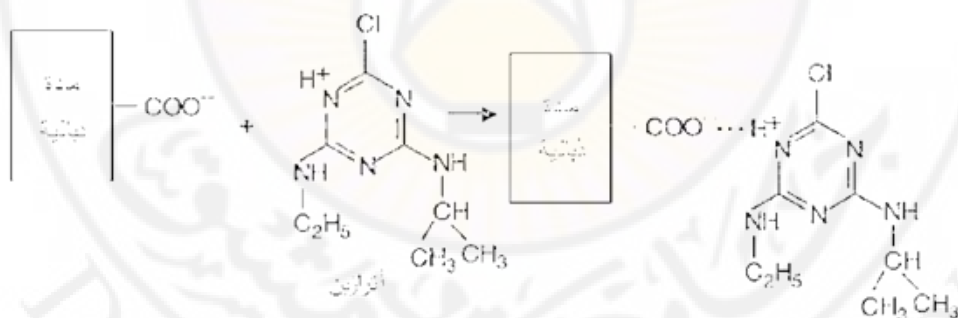
يسكن لمادة الدبال أن تتفاعل مع المعادن في المحاليل عن طريق تكوين روابط كيميائية، وتقاس قوة الرابطة بين المادة العضوية والمعدن بقياس ثابت التشكل الخاص بثبات هذه الرابطة، وتعتمد القيمة الفعلية على طبيعة المواقع المرتبطة وعلى عددها، وعلى خواص

المعدن نفسه، وبعض العوامل البيئية الأخرى مثل درجة الحموضة pH ووجود مرتبطات أخرى في المحلول.

7.11.4 التفاعل بين مادة الدبال وبعض الجزيئات العضوية الصغيرة:

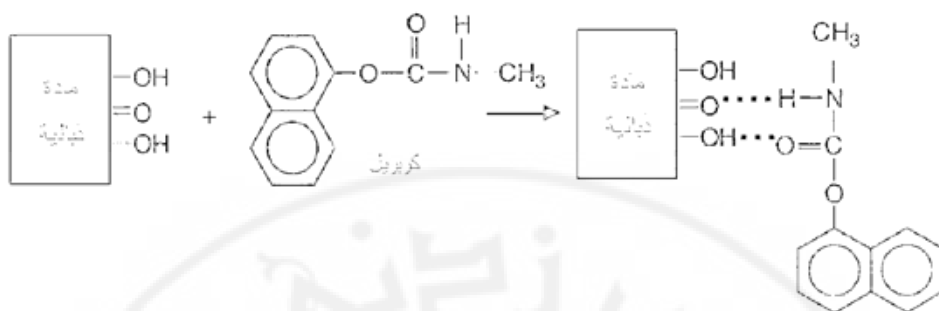
تستطيع مادة الدبال أن تتفاعل مع بعض المواد العضوية الناتجة عن الأنشطة البشرية الموجودة بالتربة أو الماء، ومن أمثلتها مبيدات الحشرات وهي العامل الأساسي في مثل هذه التفاعلات، وتتفاعل عن طريق قوى فاندر فالس، وهي روابط ضعيفة نسبياً، ويمكن أن يحدث بينها نوع أقوى من الارتباط كما في الحالات الآتية:

- التفاعل بين موقع سائب في مادة الدبال، وبين صنف يحمل شحنة موجبة. أحد الأمثلة على ذلك مادة الأترازين "atrazine"، وهو مبيد للأعشاب واسع الانتشار، فعندما تكون $pH > 8$ فإن جزيء الأترازين يحمل شحنة موجبة، لأن إحدى ذرات الأزوت في حلقاته تستقبل واحداً من البروتونات، ويساعد ذلك على التفاعل مع مجموعة كربوكسيل في مادة الدبال كما في شكل (9.4).



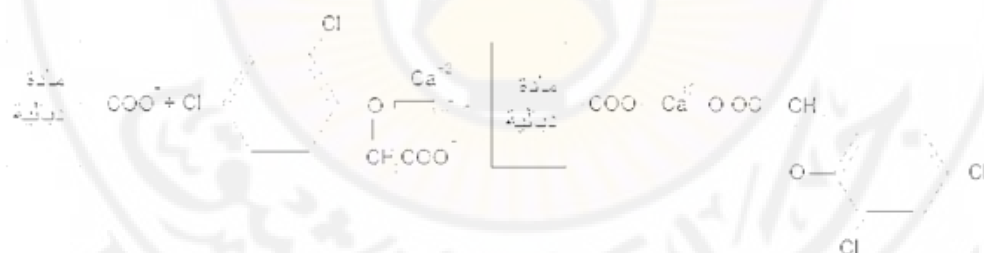
الشكل (9.4) أترازين مرتبط بمادة دبالية بقوة كهروساكنة

- ويمكن أن يحدث هذا الارتباط بروابط هيدروجينية كما في الشكل (10.4)، ويحدث هذا بين ذرات الأزوت والأكسجين الموجودة في مجموعات وظيفية في كل من مادة الدبال والمبيد الحشري، ومن أمثلة ذلك، الرابطة الهيدروجينية بين المبيد الحشري كاربريل "Carbaryl" ومادة الدبال، ويرتبط فيها المبيد الحشري والمادة الدبالية عن طريق الهيدروجين باستعمال ذرتين سالبتين الشحنة هما الأزوت والأكسجين في بنية الكاربامات.



الشكل (10,4) ارتباط الكربيريل بمادة ذبالية برابطة هيدروجينية

- وقد يحدث الارتباط بتكوين ملح، ومن أمثلة ذلك ارتباط مبيد الأعشاب 4,2- ثنائي كلوروفينوكسي حمض الخل عند $pH = 6 - 8$ ، فإن مبيد الأعشاب يمكن أن يوجد في المحلول مع مجموعته الكربوكسيلية بدون بروتونات، على غرار حالة كربوكسيلات المادة الذبالية. عندئذ تصبح الأيونات الموجبة الشحنة مثل Ca^{2+} التي توجد في المنظومة المائية كالماء الموجود في التربة الرطبة، قابلة لتكوين جسر معدني أو ملح، فيرتبط مبيد الأعشاب بالمادة الذبالية المنحلة أو الجسيمية كما في الشكل (11,4).



الشكل (11,4) ربط 4,2- ثنائي كلوروفينوكسي حمض الخل المعدني بالمادة الذبالية بجسر

من أيون معدني

وقد تشترك أيونات المعادن الانتقالية أيضاً في عملية الارتباط السابقة بين مبيد الأعشاب والجزء المنحل في الماء من مادة الذبال.

- تأثيرات متبادلة نفورة من الماء. فيما يخص الجزيئات غير المستقطبة مثل المبيد الحشري المعروف DDT (ثنائي كلورو ثنائي فنييل ثلاثي كلورو إيثان) إذ تجد الجزيئات

وضعيّات متوافقة معها ضمن مناطق في الفحوم الهدر وجينية معظمها موجود في الجزينات الذبالية.

تُسهّم كل هذه العوامل مجتمعة في ربط المادة المنحلة بواسطة المواد الذبالية. ويتضح من كل ذلك أن مادة الذبال قد توجد في حالتها الحرة غير المتحدّة، أو قد توجد معقدّة مع بعض الأيونات المعدنية، أو مواد عضوية أخرى، كما قد توجد مصاحبة لمواد صلبة أخرى في الرواسب مثل المعادن الصلصالية، وفي أغلب الأحوال توجد مادة الذبال على سطح هذه المعادن وتُربط على السطح بواسطة بعض المعادن مثل Al^{3+} و Fe^{3+} أو بواسطة معادن مثل Ca^{2+} ، Al^{3+} بين مادة الذبال والمحلول المجاور لها، أو بواسطة بعض الروابط الهدر وجينية، وعادة ما يؤدي ذلك إلى حدوث تغيير في خواص كل من المعدن ومادة الذبال.

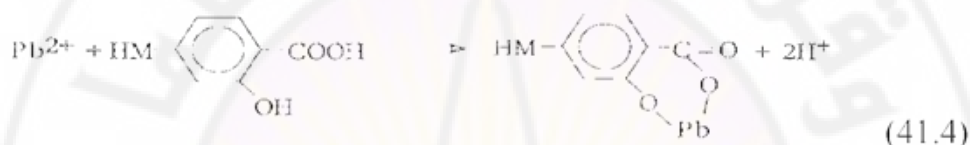
8.11.4 معقدات المعادن مع المواد الذبالية:

إن للمادة الذبالية المنحلة في الماء، أو الموجودة في الطور الصلب في التربة، مجموعات وظيفية تستطيع العمل مرتبطات في تكوين معقدات مع المعادن. وتتفاعل بعض المعادن، ومنها المعادن القلوية الترابية، بتكوين روابط أيونية ضعيفة نسبياً عند الموقع السالب من الجزينات الذبالية المنزوعة البروتونات. ومن ناحية أخرى تمتلك بعض العناصر كالحاس الثاني (II) والرمصاص الثاني (II) والمعادن ثلاثية التكافؤ ثوابت تشكيل كبيرة. ويتضمن التعقيد في هذه الحالات ارتباطاً تكافئياً، وقد تكون المرتبطات متمخبات ثنائية السن *bidentate chelate* مهمة أيضاً. وفي الشكل (12.4) بعض المجموعات الوظيفية ذات الصلة بالجزينات الذبالية المتوافرة لتفاعلات التعقيد. وتؤدي الفثالات *phthalate* (c)، و ساليسيلات *salicylate* (e) دوراً مهماً في سير تكوين المرتبطات المخببية. وتوجد أيضاً مقادير ضئيلة من عناصر أخرى كالكبريت والفسفور في المواد الذبالية يمكن أن تسهم في تعزيز قدرتها على التعقيد.



الشكل (12.4) أمثلة لمجموعات دُبالية وظيفية متوافرة لتفاعلات التعقيد

وتبين العلاقة (42.4) تفاعلا ممكنا بين الرصاص وجزء من مادة دُبالية. والمركب المخلي المتكون مع مجموعة الساليسيلات الوظيفية هي منظومة مستقرة سداسية الحلقة.



وقد وجد أن ثابت تشكيل هذا المركب K_f يساوي 10^6 تقريبا. وفي الحالات الطبيعية، يعتمد مدى حصول التعقيد على عدد من العوامل:

1- طبيعة أيون المعدن. نظرا إلى أن الارتباط يمكن أن يتضمن كلا من القوى التكافؤية والأيونية، فإن خواص المعدن المختلفة تؤثر في الاستقرار. وأهم هذه الخواص إمكان تكوين روابط تكافؤية. فالأيونات الثلاثية التكافؤ مثل الألومنيوم Al^{3+} ذات روابط قوية، والأيونات الأحادية التكافؤ مثل الصوديوم Na^+ والبوتاسيوم K^+ ذات ارتباط ضعيف. ويتفاعل أيونا المعدنين القلبيين الترابيين Ca^{2+} و Mg^{2+} إلى حد أقل كثيرا من تفاعل أيونات المعادن الانتقالية الثنائية التكافؤ كالنحاس Cu^{+2} أو الرصاص الثنائي Pb^{2+} ، وذلك بسبب عدم مقدرتها على الترابط التكافئي.

2- درجة حموضة المحلول pH. تؤدي درجة الحموضة المنخفضة تنافسا بين أيونات الهيدرونيوم على مواقع على المجموعات الوظيفية التي تتفاعل مع المعادن، ويؤدي هذا إلى نقصان الميل إلى تكوين المعقد. ومن ناحية أخرى، عندما يكون pH الماء قريبا من القيمة الطبيعية، فإن كل الأصناف القابلة للاندخال سوف تكون على الأرجح بصيغة معقدة

مع المادة الذبالية القابلة للانحلال بشكل عام. ويمكن لتغيرات مشابهة تحصل عند قيم pH المنخفضة أن تقلل من إمكانية التفاعل مع المعادن.

3- القوة الأيونية. تتناسب قابلية المادة الذبالية للتفاعل مع المعادن الانتقالية عكسا مع قوة المحلول الأيونية. وهناك سببان لذلك: الأول التنافس على مواقع المرتبطات من قبل الأيونات الموجبة، وبشكل خاص الأيونات القلوية الترابية الموجبة، التي تسهم في زيادة القوة الأيونية، والثاني توافر الأيونات السالبة ومنها Cl^- و SO_4^{2-} و HCO_3^- للتفاعل مع المعادن، مانعة بذلك تفاعلات المعادن مع المواد الذبالية.

4- توافر المجموعات الوظيفية. ويعتمد ذلك على كل من تركيز المادة الذبالية وطبيعتها. يمكن إجراء تقدير لإمكانية التعقيد القصوى بافتراض أن المعادن تتفاعل بنسبة 1:1 مع مجموعات الذبال الوظيفية.

12.4 المعادن وأشباه المعادن في الماء:

يُعد تلوث الماء بالمعادن وأشباه المعادن من أكثر المسائل البيئية أهمية لما لها من ضرر على الكائنات الحية وبشكل خاص الإنسان. وتمثل المعادن وأشباه المعادن حوالي 75 % من مجموع عناصر الجدول الدوري، وهي توجد في البيئة المائية إما على شكل أيونات أو معقدات. وتغطي تراكيز أصناف المعادن في البيئات المائية المختلفة مجالا واسعا، ففي المحيطات يساوي تركيز أيونات الصوديوم حوالي 0.48 mol L^{-1} أي ما يعادل 1.076 g kg^{-1} ، وتوجد أيونات المغنيزيوم بمقادير كبيرة تكفي لجعل استخلاص هذا العنصر من البحار ممكنا اقتصاديا. وثمة معادن أخرى أيضا توجد في البحار بتراكيز ضئيلة. كما توجد المعادن وأشباه المعادن في المياه العذبة بتراكيز مختلفة، ففي التجمعات المائية الموجودة في مناطق ذات قاعدة صخرية تحتوي على الكربونات، تكون تراكيز أيونات الكالسيوم مرتفعة وتقاس في مجال الـ mmol L^{-1} ، أما معظم العناصر الأخرى فتوجد بتراكيز أقل كثيرا.

تكمن الأهمية البيئية للمعادن الموجودة في المنظومة المائية في تأثيراتها المتبادلة مع المواد الصلبة ذات المنشأ الجيولوجي وفي تأثيرها في سير العمليات الحيوية. فالبوتاسيوم

والكاليوم عنصران مهمان تحتاج النباتات والحيوانات والأحياء الدقيقة إلى كمية كبيرة منهما. والعناصر الأخرى كالحديد والزنك أيضاً عناصر مهمة للكانتات الحية تحتاج إليها ولكن بمقادير صغيرة. ويمكن لتلك المعادن لدى وجودها بمقادير كبيرة أن تكون سامة، ولذا فإن مجال تراكيزها الملائمة لدعم الحياة يمكن أن يكون ضيقاً أحياناً. وهناك بعض المعادن الأخرى ليست ضرورية لدعم حياة معظم الكائنات الحية، وتكون سامة أحياناً حتى بوجود تراكيز ضئيلة منها. وبشكل عام يمكن أن نسمي كيميائ الطرائق التي تؤثر بها المعادن في التربة والماء والأحياء بكيمياء المعادن الأرضية الحيوية "*metal biogeochemistry*".

توجد المعادن في المنظومة المائية بصيغ مختلفة، منها المعقدات المائية الغنية بالبروتونات أو الفقيرة جزئياً بها، ومعقدات مع مرتبطات غير عضوية مثل الكلور والكربونات، ومعقداتها مع جزيئات عضوية طبيعية ذات كتلة مولية منخفضة مثل الليمونات (السترات) *citrate*، وجزيئات كبيرة كحمض الفوليك. ويعتمد توزيع الأصناف الفعلي للمعدن في حالات معينة على خواص المعدن نفسه، وعلى توافر المرتبطات الممكنة وطبيعتها. وتؤدي خواص المحاليل المائية الأخرى مثل القوة الأيونية، ودرجة الحموضة، وحالة الأكسدة والإرجاع، دوراً في تحديد توزيع الأصناف.

1.12.4 سمية المعادن وأشباه المعادن وتراكمها في الكائنات الحية:

يتعرض الإنسان والكائنات الحية منذ القدم إلى المعادن الموجودة بشكل طبيعي في التربة، وذلك نتيجة للنشاطات العادية كحفر الآبار واستخدام المياه الجوفية وتكسير الصخور ومواد البناء، وكذلك عبر صناعة واستعمال الأدوات المعدنية كاللواحي والحلي والأسلحة من المواد المتوافرة في البيئة المحيطة كالطين والخامات المعدنية. وأدى التطور الصناعي للمجتمعات البشرية إلى ازدياد هائل في كمية المعادن المستخرجة من القشرة الأرضية والمنطلقة إلى البيئة، لدرجة أن الهواء والماء والتربة في كثير من المناطق أصبحت تحتوي على تراكيز مرتفعة نسبياً من هذه المعادن مقارنة بالسنوات التي سبقت انطلاق الثورة الصناعية.

فضلا عن تعرض الإنسان إلى المعادن السامة عن طريق الغذاء والماء والهواء، فإن العديد من المنتجات الاستهلاكية في عصرنا الحالي كموااد البناء والأدوية، ومساحيق التجميل، وأدوات الزينة، تحتوي على هذه المعادن السامة، وهذا يجعل من الصعب على البشر تجنب التعرض لهذه المعادن في حياتهم اليومية. وخلافا للمركبات العضوية السامة في المنظومة البيئية التي تتفكك مع مرور الزمن نتيجة للعوامل الطبيعية كالأكسدة والحلمية، فإن المعادن السامة لا تتفكك، وتبقى إلى فترات طويلة من الزمن، حتى تؤدي عوامل أخرى كتغير خواص التربة إلى إطلاقها من جديد إلى المنظومة المائية.

تعد المعادن وأشباه المعادن وبنسب متفاوتة سامة للكائنات الحية والنباتات، نظرا إلى ما تتمتع به هذه العناصر من خواص تراكيمية داخل أنسجة الكائنات الحية وأعضائها التي تصل في نهاية المطاف إلى الإنسان الذي يقع في قمة السلسلة الغذائية، لذلك فإنه لا بد من القيام بمراقبة مستمرة للمياه بكل أنواعها للتحقق من أن تراكيز العناصر المعدنية تقع ضمن حدود الأمان المسموح بها. وبناء على ذلك يجب إجراء تحاليل مخبرية منتظمة ودورية للمياه الصالحة للشرب، ولمياه الاستهلاك الصناعي والمنزلي للتأكد من أن تراكيز هذه المعادن تقع ضمن الحدود المعتمدة صحيا.

توجد المعادن المنحلة في الماء بأشكال متعددة، إذ توجد أحيانا بشكلها الأيوني على هيئة أيونات موجبة ممتيهة *hydrated*، وأحيانا أخرى على شكل معقدات أو أكاسيد، وتمر المعادن الموجودة في الماء بحالات أكسدة متعددة، وذلك تبعا لنوعية المياه، وقدرتها على القيام بعمليات الأكسدة والإرجاع. فالمياه الحاوية على كميات كبيرة من المركبات العضوية مثل مخلفات الصرف الصحي والمركبات الذبالية الناتجة عن تفكك المواد العضوية من أصل حيواني أو نباتي، ترتبط فيها الشوارد المعدنية مع ما تحتويه هذه المخلفات من مركبات عضوية مشكلة معقدات ثابتة، أما المياه الحاوية على كميات محسوسة من الأجسام الصلبة العالقة، فإن القسم الأعظم من المعادن الموجودة فيها سوف يمتز على سطح هذه الأجسام، في حين يبقى القسم الآخر على شكل ذرات معدنية غير منحلة.

ذكرنا أن المعادن تدخل إلى الأنظمة البيئية نتيجة التفكك الطبيعي والكيميائي للتربة والصخور، وأيضا من ثوران البراكين، والنشاطات البشرية المختلفة. وعلى الرغم من أن

بعض المعادن مثل: المغنزيوم والحديد والنحاس والتوتياء، تُعد من المغذيات الأساسية. فإن بعضها الآخر، مثل: الزئبق والكاديوم والرصاص والزرنيخ لا حاجة لوجودها ولو بكميات قليلة بالنسبة إلى الكائن الحي. وبشكل عام تُعد جميع العناصر بما فيها المغذية سامة للكائنات الحية، وذلك إذا ارتفعت تراكيزها عن حد معين. ويبين الجدول (9.4) بعض أنواع المعادن والتراكيز العظمى المسموح بها في المياه والصادرة عن وكالة حماية البيئة EPA.

الجدول (9.4) التركيز الأعظمي المسموح به في الماء لبعض المعادن

المعدن	التركيز المسموح $\mu g L^{-1}$	المعدن	التركيز المسموح $\mu g L^{-1}$
Hg	0.144	Ag	50.00
Pb	5.00	Mn	50.00
Cd	10.00	Cr	50.00
Se	10.00	Fe	300.00
Ni	13.40	Ba	1000.00

بالرغم من أن الجدول يُظهر وجود اختلاف كبير في التراكيز العليا المسموح بها للعناصر المعدنية، إلا أن هناك تشابهاً كبيراً في سمية بعض هذه العناصر، حيث تبدي بعض المعادن الثقيلة، كالزئبق والرصاص والكاديوم، في سلوكها تأثيرات سمية كبيرة بسبب اتحادها مع الكبريت الموجود ضمن الحموض الأمينية في البروتينات، وبالتالي تداخلها مع العمليات الحيوية الإنزيمية، وتدمير البناء الخلوي.

ونعرض فيما يلي أهم المعادن السامة التي تتعرض لها الكائنات الحية في الوقت الحالي، وأشكالها البيئية ومصادرها الرئيسية والأثار الصحية المترتبة، وبعض الوسائل المتبعة لتخفيض الأثار البيئية الضارة لها.

2.12.4 الزئبق Hg:

درست كيمياء الزئبق من قبل الباحثين البيئيين باستفاضة، وعلى وجه الخصوص بسبب عدة حوادث تسمم أدت إلى أمراض مزمنة ووفيات. ولعل أشهر تلك الحوادث ما حصل

في مينا ماتا، وهي قرية صيد يابانية في أواسط القرن العشرين. فقد مات مئات الأشخاص بسبب تناول سمك احتوى على كمية تصل إلى $100 \mu\text{g g}^{-1}$ من الزئبق. وكان مصدر الزئبق فضلات حفاز Hg^{2+} من مصنع بولي فينيل كلورايد كانت تصب في الخليج الواقع على المحيط.

يقل تركيز الزئبق في القشرة الأرضية بثلاثة أضعاف عن تركيز النحاس، ويساوي تركيزه الوسطي في الكرة الأرضية 89 ng g^{-1} . وحيثما وجد في الطبيعة، يكون بصيغته العنصرية أو متحدا مع الكبريت. وأهم صيغته المعدنية هي السينبار *cinnabar*، وهي صيغة من كبريت الزئبق (II)، $\alpha - \text{HgS}$. ويمكن أن يوجد في المنظومة المائية ورواسبها على كل الأصناف التكافؤية تبعا لظروف الأكسدة والإرجاع وغيرها من الظروف البيئية. وتمثل صيغ الزئبق (II) أهم الأصناف المائية عند توافر ظروف تهوية جيدة.

وتميل معقدات الزئبق المائية إلى التخلي عن بروتوناتها بسهولة، لذا يكون معقدا أحادي وثنائي الهيدروكسي الصيغتين المهيمنتين إذا لم يكن ثمة عامل تعقيد آخر في ظروف الحموضة المعتدلة عند $\text{pH} = 4$. ويمتلك الزئبق (II) إلفة قوية للكبريت ويتجلى ذلك في أكثر صيغته المعدنية انتشارا. وميله إلى تكوين معقدات مع مرتبطات مخنبة قوية أيضا. ويتصف كذلك بآلفه شديدة للمرتبطات العضوية في الماء، إذ يوجد كل الزئبق المنحل على شكل معقدات مع مادة عضوية قابلة للاندخال في ماء مسامات تربة الغاية الغنية بالمادة العضوية. وقد قدرت ثوابت تشكّل المعقد المكون من نسبة 1:1 من الزئبق والمادة الذبالية بقيم تقع في المجال $10^{18} - 10^{20}$. ويمكن للروابط أن تتضمن مجموعات الأزوت والكبريت الموجودة بمقادير صغيرة في المادة الذبالية، إضافة إلى المجموعات الوظيفية التي تحتوي على الأكسجين وهي أكثر انتشارا.

فضلا عن ذلك يتصف الزئبق (II) بالمقدرة على تكوين رابطة مع الكربون بصيغة ميثيل الزئبق. وتحصل عملية الميثيلة *methylation* في ظروف لاهوائية من خلال عملية فيها وسيط من الأحياء الدقيقة تتضمن نقل زمرة ميثيل من مركب ميثيل كوبالامين *methylcobalamin*، وهو مشتق من الفيتامين B_{12} ، إلى ذرة زئبق. يتطلب هذا التفاعل

ظروفا مُرجعة لأن الميثيل كوبالامين يتكوّن بفعل الجراثيم المولدة للميثان. وفي البيئة اللاهوائية، يحصل تفاعل تنافسي يُرجع فيه الزئبق (II) إلى حالته المعدنية، أو يتفاعل في حال وجود رواسب محتوية على الكبريتات مع الكبريت (المتكوّن أثناء الإرجاع) لتكوين مركب زئبق (II) صعب جدا انحلاله في الماء. وهناك سير عملية أخرى في الظروف الهوائية ضمن خلايا جرثومية إذ يرتبط الزئبق مع أحد الإنزيمات وتنقل بعدئذ زمرة الميثيل إلى الزئبق.

تنشط كلتا الحالتين عند درجة الحموضة المنخفضة نسبيا، وتؤديان إلى تكوين الزئبق (II) مركب أحادي الميثيل CH_3Hg^+ . ويكون هذا الأيون معقدات بسهولة مع مرتبّطات متنوعة. فمثلا يتكوّن المركبان CH_3HgCl و $(CH_3Hg)_2S$ الثابتان بقوة نتيجة صعوبة كسر الرابطة $Hg - C$ إلا أن تفككهما الكيميائي والكيميائي الضوئي والحيوي يمكن أن يحصل نوعا ما.

ويحصل مزيد من المثيلة أيضا لتكوين زئبق ثنائي الميثيل $(CH_3)_2Hg$. وهذا المركب المعتدل متطاير وصعب الانحلال بالماء. وعندما يصبح في الجو يتحلل ضوئيا ليعطي أيونات زئبق (II) تتساقط مع المطر. ليست المثيلة البيئية مقتصرة على الزئبق. فقد لوحظت مشتقات ميثيلية للقصدير (IV) والرصاص (IV) في أماكن طبيعية غير ملوثة. وتتضمن آلية تشكّل هذه المركبات، مثيلة مؤكسدة لأيونات الرصاص (II)، أو القصدير (II) بواسطة أيون مثيل كربوني موجب. وسير هذه العملية مختلف تماما عن تلك الخاصة بالزئبق (II) إذ يحصل الانتقال بواسطة أيون ميثيل كربوني سالب من الميثيل كوبالامين.

ويظهر من الشكل (13.4) السمات الرئيسية لدورة الزئبق في الكرة الأرضية. يتصف هذا العنصر بأنه فريد ضمن المعادن من حيث إن دورته البيئية تتضمن قسما مهما من طوره الغازي.

الشكل (13.4) المكونات الرئيسية لدورة الزئبق البيئية

الآثار البيئية لمعدن الزئبق:

يُعد معدن الزئبق ساما للكائنات الحية والإنسان بشكل عام بسبب قدرته العالية على الارتباط بزمرة هريد الكبريت SH — الموجودة في الكائنات الحية، وهذا يؤدي إلى تثبيط هذه الإنزيمات. كما تختلف سمية الزئبق ومركباته من شكل إلى آخر حسب قدرته على الدخول إلى الجسم وسرعة إخراجها. فعلى سبيل المثال، معدن الزئبق الحر قليل السمية للإنسان إذا أخذ عن طريق الفم بسبب ضعف امتصاصه من الجهاز الهضمي، ولكن بخار معدن الزئبق شديد السمية في حال استنشاقه بسبب قدرته على النفوذ بسهولة واختراق حاجز الدماغ عن طريق الدم، وتفسير ذلك هو أن الزئبق غير العضوي يستقر عند استنشاقه بادئ الأمر في الرئتين مسببا تهيجا حادا، ومن ثم تخريبا لنسيج الرئتين، ومنها يمكن أن ينتقل إلى كافة أنحاء الجسم بواسطة الدم بما في ذلك الدماغ. أما مركبات الزئبق اللاعضوية فهي أكثر قابلية لامتصاص من قبل الجهاز الهضمي مقارنة بالمعدن الحر، لذا فهي أكثر سمية من المعدن. كما يمكن للجلد امتصاص مركباته اللاعضوية ولكن بشكل بطيء. أما مركبات الزئبق

العضوية فهي تُمَتَص بسهولة من الجهاز الهضمي وذلك لسهولة انحلالها في المواد الدهنية المكونة لجدران الخلايا الحية وهذا يسهل عبورها إلى الداخل، إذ تنتزع في جميع أعضاء الجسم كالدماع والكبد والكلى والجلد، ولذلك فهي أكثر مركبات الزئبق سمية للكائنات الحية. بينت بعض الدراسات الإحصائية للعمال الذين يتعرضون لمعدن الزئبق خلال عملهم، فضلا عن الدراسات المخبرية على الحيوانات أن التعرض لتراكيز صغيرة من الزئبق لمدة طويلة يرتبط بأعراض نقص الوزن والإرهاق المستمر والفشل الكلوي، وربما إلى الخرف عند المسنين كما يؤدي إلى خلل عصبي يظهر على حركة الأطراف وصعوبة النطق والسمع. أظهرت بعض الدراسات على أنواع من السلسلة الغذائية البحرية أن الزئبق العضوي يوجد بنسب أعلى في الأنواع السمكية الصغيرة مقارنة مع العوالق الحيوانية كما يظهر في الجدول (10.4). تعزى هذه النسبة العالية للزئبق العضوي في هذه الأنواع من الأسماك إلى قدرتها على مثيلة الزئبق غير العضوي داخل أجسامها. فضلا عن تناولها بعض أشكال ميثيل الزئبق من الماء خلال تسربه عبر غلاصمها، وهذا يؤدي إلى ارتفاع نسبة الزئبق العضوي فيها.

الجدول (10.4) تواجد الزئبق العضوي في سلسلة غذائية بسيط

الزئبق العضوي	الكائنات الحية
12 – 167 %	العوالق النباتية
17 – 78 %	العوالق الحيوانية
76 – 100 %	سمك صغير (الرنة)

كما أظهرت دراسة نشرت عام 2004 على عينة من الأطفال المولودين حديثاً وأمهاتهم في جزر الفارو التي تقع في المحيط الأطلسي، ويعتمد سكانها على صيد الأسماك مصدراً رئيساً للغذاء والدخل، أن تعرض الأطفال لعنصر الزئبق داخل الرحم وبعد الولادة عن طريق أمهاتهم اللواتي يتغذين بالأسماك الملوثة بالزئبق يؤدي إلى تغيير في عمل الدماغ عند الأطفال عند قياس انتقال شحنة كهربائية خلال الدماغ.

ولتقليل تعرض البشر والكائنات الحية الأخرى لمعدن الزئبق بدأت مؤسسات حماية البيئة في الدول المتقدمة في فرض قوانين تحدد الحد الأعلى من كمية معدن الزئبق التي يسمح بإطلاقها إلى البيئة عن طريق المنشآت الصناعية ومعامل حرق القمامة. كما تعمل هذه المؤسسات على توعية المواطنين على أهمية التخلص من النفايات الحاوية على الزئبق كالمخدرات وموازن الحرارة المستهلكة بطرائق مناسبة وفصلها عن القمامة العادية. وتقوم هذه المؤسسات باختبارات دورية لكمية الزئبق المختزنة في أنسجة عينات من الأسماك في البيئة المائية، ونشر هذه المعلومات مع إشارات صحية للمواطنين بعدم أكل الأسماك التي تبين الاختبارات احتوائها على كمية عالية من الزئبق.

تفرض قوانين حماية الصحة العامة في الولايات المتحدة تركيزاً أعلى لمعدن الزئبق وبشكل لا عضوي في مياه الشرب لا يتعدى 0.002 ppm.

3.12.4 الزرنيخ As:

يُعد الزرنيخ من أشباه المعادن، وتقع خواصه ما بين المعادن واللامعادن. وهو يقع في الجدول الدوري في فصيلة الأزوت والفسفور نفسها. وإذا خسر إلكتروناته التكافؤية الثلاثة يعطي الأيون As^{3+} ، في حين يمكن أن يشترك بهذه الإلكترونات الثلاثة ليعطي الزرنيخ الثلاثي As (III)، في حين يعطي الأيون As^{5+} عند خسارته لإلكترونات التكافؤ الخمسة، والزرنيخ الخماسي As (V) عند اسهامه بالإلكترونات الخمسة. وبشكل عام فإن الزرنيخ يميل لتكوين الأيونات أكثر من ميله لتشكل روابط مشتركة، نظراً إلى كونه أكثر ميلاً لأن يسلك سلوكاً مشابهاً لسلوك المعادن.

استخدمت مركبات الزرنيخ بوصفها مادة سامة، وبشكل خاص أكسيد الزرنيخ As_2O_3 ، منذ زمن طويل من أجل القتل وفي عمليات الانتحار، ويكفي لقتل شخص واحد تناول ما مقداره 0.1 g من هذا العنصر. وقد اكتشفت الاستخدامات الواسعة لمركبات الزرنيخ مبيدات للحشرات، والقوارض، والأعشاب الضارة، وذلك قبل استبدالها بالمركبات الكيميائية العضوية في الوقت الحالي. وعلى الرغم من التراجع الواسع لاستخدام الزرنيخ في مثل هذه التطبيقات، بقيت مسألة التلوث بالزرنيخ إحدى المشاكل البيئية في كثير من مناطق العالم.

تُعد مياه الشرب وخصوصا المياه الجوفية مصدرا رئيسا لانتقال الزرنيخ إلى البشر . وتوجد تراكيز منخفضة جدا في معظم الأطعمة، والواقع أن تراكيز منخفضة من هذا العنصر ضرورية لصحة الكائنات الحية، إذ تؤدي كميات صغيرة جدا منه دور محفزات نمو، وهي تستخدم في تسمين العجول والطيور وكائنات أخرى، شريطة التوقف عن استخدام هذا المحفز قبل الذبح بعدة أيام، وذلك حتى لا تتجاوز سويات الزرنيخ في اللحم الحدود المسموحة صحيا. يوجد الزرنيخ في الطبيعة ملازما لعنصر الفسفور، لذلك تحتوي خامات الفسفات المستخرجة من المناجم لاستخدامها أسمدة على كمية من الزرنيخ الذي ينتشر في البيئة مع انتشار أملاح الفسفات. كما يحتوي الفحم الحجري على آثار من الزرنيخ تنطلق إلى البيئة عند حرق الفحم كما هي الحال مع عنصر الزئبق. وتحتوي خامات بعض المعادن كالذهب والنحاس والنيكل على كميات قليلة من مركبات الزرنيخ التي تنطلق إلى البيئة خلال عملية تعدين هذه المعادن من خاماتها. فضلا عن ذلك يوجد في الطبيعة على شكل مركبات لا عضوية كأملاح الأرسينات AsO_4^{3-} والأرسينيت AsO_3^{3-} الشبيهة بأملاح الفسفات PO_4^{3-} ، والفسفيت PO_3^{3-} ، ومركبات عضوية مثل $CH_3AsO(OH)_2$ و $(CH_3)_2AsH$ اللذين تنتجها بعض الأحياء الدقيقة في المنظومة البيئية عند تعرضها لمركبات الزرنيخ اللاعضوية.

الآثار البيئية لعنصر الزرنيخ:

على الرغم من قلة الدراسات المتوافرة عن الآثار الصحية للتعرض للزرنيخ، تبين أنه أحد أسباب السرطان عند الإنسان، وينشأ سرطان الرئة عن استنشاقه أو ابتلاعه. فضلا عن ذلك تزداد سرطانات الكبد والجلد والمثانة والكلية أيضا. ويظهر تأثيره القاتل عند ابتلاع جرعة حادة منه، حوالي $20 \mu g kg^{-1}$ من الوزن الكلي للجسم، فيلحق الضرر بالمعدة والأمعاء معا، و يرافقه تقيؤ حاد وإسهال. ومن المعلوم أن التأثير السمي لـ AS (III) أكبر مما هو عليه بالنسبة AS (V)، ومع ذلك يتم إرجاع AS (V) إلى AS (III)، كما يُعتقد أن السمية الكبيرة للزرنيخ الثلاثي تعود إلى قابليته للبقاء مدة طويلة في الجسم نظرا إلى ارتباطه مع زمير هيدريد الكبريت $-SH$.

تشتد قوانين صلاحية مياه الشرب في معظم دول العالم هذا أعلى للزرنين في الماء بتركيز 10 ppb لتقليل كمية الزرنين التي يتعرض لها السكان، كما ينصح خبراء الصحة العامة فيها بتجنب استعمال المنتجات الاستهلاكية الحاوية على الزرنين من قبيل مضادات الأعشاب الضارة والخشب المعالج بالمواد المانعة للتآكل.

4.12.4 الرصاص Pb:

يوجد الرصاص بشكل واسع في صخور القشرة الأرضية وتربتها، ومتوسط تركيزه يقع ضمن مجال يتراوح ما بين 10 - 20 ppm. وتشير القياسات العالمية إلى وجود تلوث واضح للبيئة بعنصر الرصاص. لقد أشارت الدراسات التي أجريت على الرسوبيات البحرية أن تدفق الرصاص إلى المحيطات خلال ملايين السنين قد بلغ حوالي 13000 طن سنوياً، في حين يتدفق في الوقت الحالي ما مقداره 24000 طن سنوياً إلى المحيطات عبر الأنهار التي تصب في البحار والمحيطات. بينت الدراسات التي أجريت على وجود الرصاص في البحار غنى المياه السطحية للبحار نسبياً بالمقارنة مع مياه الأعماق. ومن المحتمل أن يكون سبب هذا الغنى في المياه السطحية عائداً بالدرجة الأولى إلى الترسيب الجوي.

يعود سبب ارتفاع كمية الرصاص في مياه البحر المتاخمة للمدن الكبرى بالدرجة الأولى إلى احتراق مركبات الرصاص مع الفحم الهيدروجينية الأليفاتية مثل رباعي إيثيل الرصاص عاملاً منظماً لاحتراق الغازولين داخل المحركات. ويسهم المحتوى الجوي من الرصاص إلى جانب مياه الصرف الصحي بما تحتويه من مخلفات، فضلاً عن مياه الأنهار ونسب تدفقها، وكذلك الأنشطة البشرية في زيادة العبء على المياه السطحية وارتفاع نسبة حمولتها من الرصاص.

استعمل الرصاص من قبل الإنسان منذ قديم الزمن، نظراً إلى سهولة استحصاله من خاماته الموجودة في الطبيعة، ولخواصه المفيدة بوصفها مقاومة للتآكل، ومنه صنعت الأدوات المنزلية وأبابير جر المياه. كما انتشر استعمال أملاح الرصاص وأكاسيده منذ عصر النهضة الصناعية في صناعة الدهانات والمخدرات الرصاصية، وحواجز الوقاية من الأشعة الضارة، وفي الصناعات الكهربائية ومواد البناء. وقد ازداد انتشار الرصاص في البيئة بوصفه ملوثاً

للدهون والماء والترربة في بدايات القرن العشرين عندما استعمل في الولايات المتحدة مركب رباعي ايتيل الرصاص إضافة إلى وقود الغازولين لمنع حالة الدق في المحركات وتحسين عملها. وبالرغم من أن بدائل كثيرة عديدة لمركبات الرصاص متوافرة الآن، إلا أن الغازولين الحاوي على الرصاص مازال يستعمل في كثير من دول العالم النامية.

الآثار البيئية لمعدن الرصاص: يوجد معدن الرصاص في أجسام معظم البشر حيث يخزن في العظام والأسنان والدم. وقد أظهرت دراسات أجريت في مناطق شديدة التلوث بمعدن الرصاص أن تركيزه في الدم وصل إلى 40 ppb وهو تركيز ضمن المجال الذي يظهر فيه عوارض التسمم على البشر 30 - 50 ppb. كما بينت الدراسات الصحية بأن الرصاص يشكل خطراً على الجسم بأي تركيز كان، وبشكل خاص يشكل أضراراً للجهاز العصبي وجهاز المناعة والكلية. كما تشير الأبحاث في علم الأوبئة عن علاقة قوية بين تركيز الرصاص في الدم والعظام عند الأطفال، وضعف أدائهم في امتحانات تقييم الذكاء، ناتج عن قصور في عمل المخ. أما عند البالغين فتشير الدراسات إلى أن التعرض لفترة طويلة لتراكيز صغيرة لمعدن الرصاص يؤدي إلى فقر الدم، وتغيرات في السلوك، وصعوبة في التركيز، وضعف الذاكرة، وارتفاع ضغط الدم ومشاكل في عمل الكلية، فضلاً عن آلام في العضلات والمفاصل. ويعتقد الباحثون أن سمية هذا المعدن تعود بشكل رئيس لكونه شبيهاً بمعدن الكالسيوم، ويقوم باستبدال هذا المعدن في كثير من الوظائف الخلوية المهمة للكالسيوم مما يؤدي إلى اضطراب في عمل الخلايا. ففي الدماغ مثلاً يرتبط معدن الرصاص ببروتين الكالمودولين *Calmodulin* الذي يعمل مجسماً لأيونات الكالسيوم ووسيطاً في تحرير المادة الناقلة للإشارة العصبية.

تمنع قوانين حماية الصحة العامة في الولايات المتحدة وجود معدن الرصاص بأي تركيز في مياه الشرب، وتشترط ظروف معالجة خاصة لمياه الشرب للحد من قدرتها على التآكل *Corrosiveness* لمنع تسرب الرصاص من أنابيب مياه الشرب القديمة.

5.12.4 الكاديوم Cd:

الكاديوم معدن شبيه كيميائيا بالزنك. وعلى الرغم من انتشاره الواسع على سطح الأرض إلا أنه يوجد غالبا بتركيز منخفضة في القشرة الصخرية تتراوح ما بين 100 – 300 ppb، وفي التربة 200 – 800 ppb، أما تركيزه المرتفعة التي قد تصل إلى حدود 100 ppm فتوجد في الصخور الفسفاتية.

ويتميز الكاديوم بأنه أكثر تطائرا من المعادن التي يوجد معها مثل النحاس، والرصاص، والزنك، فهو ينتقل في أثناء عمليات التعدين. ومن المرجح أن تكون الأنشطة البشرية قد أسهمت بشكل فعلي في ازدياد انبعاث الكاديوم إلى الجو عن طريق عمليات الاستخلاص، وإعادة تصنيع المعادن، وبشكل خاص الزنك والنحاس. وتعد عملية حرق النفايات الحوية على الكاديوم كالمخدرات الكهربائية من الإسهامات البشرية المهمة في عملية انبعاث الكاديوم إلى الجو. وتتساقط دقائق الكاديوم المنطلقة إلى الغلاف الجوي على الأرض، وتؤدي إلى تلوث التربة والمياه السطحية والمزروعات. كما تمتص المحاصيل الزراعية المهمة كالقمح والأرز معدن الكاديوم من التربة وتخزنه في الخلايا النباتية، وبالتالي يصل معدن الكاديوم إلى البشر.

يستعمل الكاديوم بشكل رئيس في الوقت الحالي في صناعة المخدرات الكهربائية مذيعة العمر مع معدن النيكل، كما يستعمل في الطلي الغلفاني لحماية سطوح المعادن مثل الحديد والنحاس من التآكل والصدأ، كما يضاف إلى بعض أنواع البلاستيك مادة مثبتة، ومادة ملونة في بعض أنواع الدهان.

الآثار البيئية لمعدن الكاديوم:

يتعرض البشر في العصر الحالي لمعدن الكاديوم عن طريق الطعام، كما يتعرض المدخنون لتركيز عال من هذا المعدن لأن نبات التبغ يمتص ويخزن معدن الكاديوم من التربة. يعد الكاديوم معدنا شديد السمية للكائنات الحية الدقيقة والجراثيم، ويسبب موتها حتى بتركيز صغيرة. إلا أنه أقل سمية للكائنات المائية مع أنه يتركز في أنسجة بعضها ويصل إلى البشر عندما يأكلونها.

ينتقل معدن الكاديوم الممتص من الجهاز الهضمي عن طريق الدم إلى الكلى ويتركز فيها، وقد لوحظ وجود تراكيز مرتفعة منه في كلى الأبقار التي تعيش على نباتات تنمو في تربة ملوثة بالكاديوم. أما بالنسبة إلى الإنسان فيعدُّ معتدل السمية، ولكن تراكمه في الكلى يتسبب بأضرار وقصور في عملها، كما تشير الدراسات إلى أن التعرض لتراكيز مرتفعة من هذا المعدن قد يسبب أعراضاً مرضية كثيرة كالآلام المعدية والإسهال مع الإقياء، وهشاشة العظام، ومشاكل في الجهاز التناسلي، وأضراراً في الجهاز العصبي، وضعفاً في المناعة، فضلاً عن الأورام السرطانية.

وينصح خبراء الصحة للإقلال من التعرض للكاديوم، التخفيف من أكل اللحوم وخصوصاً الأعضاء التي تخزن المعدن كالطحال والكلى، والتخفيف من استعمال المواد الحاوية على المعدن، وفصل هذه المواد عن القمامة العادية عند التخلص منها، والامتناع عن التدخين.

تفرض قوانين حماية الصحة العامة في الولايات المتحدة تركيزاً أعلى لمعدن الكاديوم لمياه الشرب لا يتعدى 0.005 ppm .

6.12.4 السيلينيوم Se:

عنصر السيلينيوم من العناصر النادرة في الطبيعة، ويوجد عادة بأشكال مختلفة مع خامات معادن النحاس والزنك والرصاص، وهو من العناصر الضرورية لحياة الكائنات الحية بتركيز ضئيل جداً، وتحصل عليه من غذائها، إذ يدخل في تركيب بعض الإنزيمات المضادة للأكسدة التي تحمي خلايا الجسم من تأثير الجذور الحرة. كما تشارك بعض البروتينات الحاوية على السيلينيوم في عمل الغدة الدرقية، وفي الجهاز المناعي. لهذا السبب يتناول العديد من البشر حبوب السيلينيوم للوقاية من أمراض القلب والسرطان بالرغم من عدم توافر أدلة كافية على فائدتها ومع أن حالة نقص السيلينيوم في البشر نادرة بسبب الكمية الضئيلة جداً اللازمة من العنصر.

مع أن عنصر السيلينيوم ليس معدناً إلا أنه يدخل عادة في معرض الحديث عن المعادن السامة بسبب أحد الأشكال الفيزيائية لهذا العنصر على شكل بلورات رمادية تشبه المعادن

وناقلة للتيار الكهربائي، ولذلك يستعمل في الصناعات المعدنية مثل الإلكتر ونيات والمخدرات الكهربائية، وفي صناعة الزجاج، والمطاط، والمنسوجات، كما يضاف إلى غذاء الحيوانات، وبعض أنواع الشامبو.

تشكل الأغذية النباتية كالذرة والقمح وفول الصويا المصدر الرئيس لعنصر السيلينيوم للبشر، وتعتمد كمية العنصر لهذه المحاصيل على كميتها في التربة التي ينمو فيها المحصول، لأنها تمتص العنصر من التربة وتخزنه في أنسجتها، كما يتركز لدى الحيوانات التي تتغذى على نباتات غنية بالسيلينيوم، وبذلك يتضخم تركيز السيلينيوم من خلال السلسلة الغذائية.

تتحلل بعض مركبات السيلينيوم، وبشكل خاص مركبات السيلينيت SeO_3^{2-} والسيلينيت SeO_4^{2-} في الماء، ولهذا يوجد عنصر السيلينيوم في المياه الطبيعية غير الملوثة، ولكن بتركيز صغير جداً.

يؤدي استخدام السيلينيوم في الصناعة إلى انطلاق هذا العنصر إلى البيئة، وتلوث المياه السطحية والجوفية، كما ينطلق إلى البيئة خلال عمليات استخلاص معادن النحاس والزنك والرصاص من خاماتها، وكذلك من حرق الفحم الحجري الذي يحتوي على كمية قليلة منه.

الآثار البيئية لعنصر السيلينيوم:

إن الكمية اللازمة للكائنات الحية من عنصر السيلينيوم حوالي $100 \mu g$ يومياً للبشر، ويُعدُّ ساماً بجرعات من 5 - 10 أضعاف هذه الكمية، وقد سُجلت حوادث وفاة عديدة نتيجة ابتلاع عدد كبير من حيوب السيلينيوم التي تؤخذ مصدراً إضافياً للسيلينيوم يحتوي على $200 \mu g$ منه على شكل الحمض الأميني سيلينوميثيونين *selenomethionine*، أما تعرض الكائنات الحية لكمية مرتفعة ولكن أقل من قاتلة من هذا العنصر لفترة طويلة فتسبب أعراضاً مرضية كتساقط الشعر وتشوه الأسنان والأظافر، وإضراراً في الكبد والطحال فضلاً عن الإرهاق، وفي بعض الأحيان تناقصاً في القدرة على التحكم بالأطراف. كما بينت الدراسات على العمال الذين يتعرضون لاستنشاق الغبار الحاوي على مركبات السيلينيوم لفترات قصيرة نسبياً خلال ساعات العمل، أنه قد يؤدي إلى التهاب القصبات والرئة المزمن.

تفرض قوانين حماية الصحة العامة في الولايات المتحدة تركيزاً لعنصر السيلينيوم في مياه الشرب لا يتعدى 0.05 ppm .

7.12.4 اليورانيوم U:

هو معدن مشع يوجد بشكل طبيعي في القشرة الأرضية نظراً إلى عمر النصف الطويل جداً له، كما يوجد بتركيز صغير جداً في الهواء والمياه السطحية والجوفية. تحتوي بعض الرواسب الطبيعية على كميات عالية نسبياً من معدن اليورانيوم مثل صخور الفسفات وخامات اليورانيث الذي يستخرج منه المعدن للاستعمالات العسكرية والصناعية.

يُستعمل معدن اليورانيوم في المفاعلات النووية وبشكل خاص لتوليد الطاقة الكهربائية كما يُستعمل في صنع الدروع والقذائف الخارقة للدروع، وتدخل كميات قليلة من اليورانيوم في صناعة السيراميك والمصابيح الكهربائية ومواد التصوير.

تستص بعض الخضار كالبطاطا والشمندر عنصر اليورانيوم من التربة وتخزنه في أنسجتها ويتعرض البشر لهذا المعدن عند استهلاكهم لهذه الخضار، ويمثل هذا المصدر بالإضافة إلى الماء المصدر الرئيس في الوقت الحالي لتعرض البشر لمعدن اليورانيوم باستثناء استعمال القذائف الخارقة للدروع الحاوية على اليورانيوم المستنفذ خلال العمليات العسكرية، وحوادث المفاعلات النووية النادرة التي تؤدي إلى انطلاق اليورانيوم المخصب إلى البيئة المحيطة.

الآثار البيئية لمعدن اليورانيوم:

يُعد معدن اليورانيوم ضعيف الإشعاع ودقائق أشعة ألفا المنطلقة من تفكك المعدن غير قادرة على اختراق جلد الإنسان للوصول إلى أعضاء الجسم الحساسة، لذلك لا يمثل اليورانيوم خارج الجسم خطراً صحياً للإنسان. يظهر خطر اليورانيوم بعد دخوله إلى الجسم مع الطعام أو الماء أو من خلال استنشاق الغبار الحاوي على دقائق المعدن، حيث يمتص جزء من المعدن المشع إلى الدم، ثم يتركز في أعضاء وخلايا معينة من الجسم كالعظام والرئة والكبد وخلايا الدم، كما أن دقائق ألفا المنطلقة داخل الجسم تسبب أضراراً في السلاسل الجينية DNA في الأنسجة التي تتركز فيها، وتؤدي إلى أورام سرطانية كسرطان الدم والرئة

والعظام. ويبقى هناك لفترة طويلة نسبيا قبل أن يخرج مع البول لأن قدرة الجسم على التخلص من المعدن ضعيفة الكفاءة.

كما أن عمليات فصل معدن اليورانيوم وتعيينه من خاماته تُخلف مياهها ملوثة وفضلات صلبة مشعة لاحتوائها على عنصر الراديوم الذي يوجد مع اليورانيوم في خاماته، تمثل خطرا على صحة الكائنات الحية، إذا لم نتخلص منها بطرائق ملائمة. تفرض قوانين حماية الصحة العامة في الولايات المتحدة تركيزا لمعدن اليورانيوم في مياه الشرب لا يتعدى 30 ppb.

* * *



الفصل الخامس

معالجة المياه

1.5 مقدمة:

أدت الزيادة الهائلة في عدد السكان والتطور الصناعي والزراعي في القرن الماضي، إضافة إلى عدم اتباع الطرائق المناسبة في معالجة مصادر التلوث وانعدام التخطيط السليم إلى تلوث البيئة المائية، واستنزاف مصادرها. وقد كانت المنظومة المائية الطبيعية في الماضي قادرة على استيعاب الملوثات، وذلك لقلّة تركيزها وعدم وجود مواد غريبة عن البيئة صعبة أو عديمة التفكك. أما اليوم فقد أصبحت المنظومة المائية الطبيعية غير قادرة على استيعاب الملوثات والتخلص منها لزيادة درجة تركيز الملوثات، ودخول مواد غريبة غير قابلة للتفكك.

بدأت المجتمعات منذ القدم بمعالجة مياه الشرب بطرائق فيزيائية وكيميائية مختلفة، وكان الهدف من هذه المعالجة هو تحسين طعم المياه ورائحتها ومظهرها. وتشير دراسة النصوص القديمة في الحضارة المصرية إلى أنهم استعملوا مادة الشبّة لترسيب الدقائق الصلبة من المياه منذ 1500 قبل الميلاد، كما ورد في مؤلفات اليونانيين القدماء نصائح باستعمال الفلترّة عن طريق الفحم والتعريض لأشعة الشمس، والغلي طرائق لإزالة عكر المياه. أما في القرن الثامن عشر فقد سادت في أوروبا طريقة فلترّة المياه عبر طبقة من الرمل لإزالة الدقائق الصلبة المعلقة، وتحسين لون المياه وطعمها. وبعد تطور العلم واكتشاف الجراثيم وارتباطها بنقل الأوبئة وانتشارها في نهاية القرن التاسع عشر، بدأت تظهر طرائق وتقنيات معقدة مخصصة لتنقية المياه من هذه الكائنات الضارة، كاستعمال غاز الأوزون في معمل لتنقية المياه في مدينة نيس بفرنسا عام 1906، وغاز الكلور في الولايات المتحدة في ولاية نيو جيرسي عام 1908.

وفي نهاية الستينيات من القرن الماضي ظهرت مشاكل جديدة في تلوث المياه أكثر صعوبة وتعقيدا في الحل أعلى تكلفة من المشاكل التقليدية المعروفة، فمع التطور السريع

لتقانات الزراعة والصناعة وإنتاج مواد كيميائية مصنعة غير موجودة في الطبيعة كالمنظفات، والمحلات، ومبيدات الآفات الزراعية، والنبلاستيك، والمواد المشعة وغيرها، بدأت تظهر في المياه السطحية والجوفية ملوثات جديدة غير مألوفة ومجهولة التأثير في الكائنات الحية التي تعتمد على هذه المياه في معيشتها خصوصاً أن بعض هذه الملوثات عالي الثبات في الطبيعة. وفي وقتنا الحالي تُعد معالجة المياه قبل استعمالها وبعده لحاجات البشر ركناً أساسياً من أركان الصحة العامة، والحفاظ على سلامة البيئة. وتقر معظم الدول أنظمة وقوانين للحفاظ على الموارد المائية وتنميتها، والبحث عن مصادر جديدة لها لمد حاجات التنمية وزيادة عدد السكان. ويبين الجدول (1.5) تأثير النشاطات البشرية المختلفة في نوعية المياه،

الجدول (1.5) الآثار البيئية لاستعمال المياه

استعمال المياه	التأثير البيئي
منزلية وتجارية	- انخفاض تركيز الأكسجين المنحل. - تلوث بالمعادن الثقيلة المستعملة في الأدوات المنزلية كالزئبق والكاديوم والرصاص. - تلوث بالمركبات العضوية المستعملة في المنازل والمحلات التجارية كالمنظفات والمحلات.
صناعية	- انخفاض تركيز الأكسجين المنحل. - تلوث بالمعادن الثقيلة. - تلوث بالمركبات العضوية الصناعية.
توليد الطاقة	- التلوث الحراري (ارتفاع درجة حرارة المياه).
الكهربائية	- تلوث بالمواد المشعة.
زراعية	- ارتفاع تركيز الأملاح المنحلة. - انخفاض تركيز الأكسجين المنحل. - تلوث بمبيدات الآفات الزراعية

2.5 مصادر تلوث المياه:

1.2.5 التلوث بالمياه العادمة:

تُعد المياه العادمة اليوم من أهم مصادر التلوث في معظم دول العالم، وتعرف على أنها المياه الناتجة عن أنشطة الإنسان المنزلية، والصناعية والزراعية، وإفرازات الحيوانات. وتحتوي المياه العادمة حسب المصدر على ملوثات عضوية ولا عضوية وجرثومية وإشعاعية وحرارية. توجد الملوثات العضوية واللاعضوية والجرثومية عموماً في المياه العادمة على شكل مواد مترسبة *Precipitate*، ومواد عالقة *Suspended*، ومواد منحلّة أو على شكل مواد غروية *Colloid*.

1.1.2.5 المياه العادمة المنزلية:

هي المياه الناتجة عن استعمالات المنازل والمؤسسات والمعامل أو المصانع التي تكون مياهها العادمة مشابهة للمياه العادمة المنزلية ويمكن معالجتها بالطريقة نفسها. وتكون المياه العادمة المنزلية عكرة وذات لون أصفر أو داكن، وتحتوي على بقايا الطعام وخضار وورق، وإفرازات بشرية، وكميات ضخمة من الجراثيم والفطور، والحشرات. وتسبب بعض هذه الكائنات الحية الأمراض الخطيرة للإنسان مثل التيفوس والكوليرا. وعلى سبيل المثال تبلغ كمية الإفرازات البشرية الناتجة عن الشخص الواحد يومياً حوالي 1.4 kg وتكون حوالي 60 % من المواد العضوية الموجودة في المياه العادمة المنزلية.

وبشكل عام تعتمد كمية استهلاك الفرد للمياه على عدة عوامل أهمها: ارتفاع مستوى معيشة الفرد، ومدى توافر المياه الصالحة للاستهلاك البشري وغيرها. تتعرض كمية المياه العادمة المنزلية الواصلة إلى محطة المعالجة إلى تبدلات مستمرة خلال ساعات النهار، وإلى تبدلات يومية خلال الأسبوع، وتبدلات أسبوعية خلال الشهر، إذ تقل كمية المياه العادمة في ساعات الصباح الباكر، ثم تأخذ بالتزايد التدريجي خلال ساعات النهار حتى الساعة الثانية ظهراً، لتبدأ بعد ذلك بالتناقص التدريجي مع اقتراب فترة المساء. وتنخفض هذه التبدلات في كمية المياه العادمة الواصلة إلى محطة المعالجة كلما ازداد عدد سكان المنطقة المشمولة بمحطة معالجة المياه العادمة.

2.1.2.5 المياه العادمة الصناعية:

تُستعمل المياه في الصناعة مادة خاماً أو مادة مساعدة في الإنتاج، أو لأغراض التبريد. وتأخذ المصانع المياه إما من شبكة المياه العامة، أو من المياه الجوفية أو السطحية التابعة للمصنع. وبعد استعمال المياه تخرج على شكل مياه عادمة صناعية. لذلك يمكن تعريف المياه العادمة الصناعية على أنها المياه الناتجة عن الاستعمالات الصناعية المختلفة التي تحتوي على حسب المصدر على مواد كيميائية ضارة، ولا يسمح لها بأن تنتقل وتعالج مع المياه العادمة المنزلية. وإذا قارنا المياه العادمة المنزلية بالمياه العادمة الصناعية نجد أن المياه العادمة المنزلية تحتوي على ملوثات عضوية، ولا عضوية وبنسب مختلفة، وتكون غير متجانسة وسهلة المعالجة. في حين تكون المياه العادمة الصناعية أكثر تجانساً، وتحتوي حسب المصدر على مواد سامة صعبة التكاف. ولذلك يجب مراقبة المصانع المنتجة للمواد السامة والضارة بدقة وألا يسمح لها بالتخلص من المياه العادمة في مصادر المياه أو المجري العامة مع المياه العادمة المنزلية قبل أن تقوم هذه المصانع بمعالجة مياهها العادمة حسب المواصفات المعتمدة وذلك للمحافظة على الصحة والسلامة العامة. ويوضح الجدول (2.5) بعض الملوثات التي تحتويها المياه العادمة الصناعية.

الجدول (2.5) بعض الملوثات في المياه العادمة الصناعية

نوع التلوث	مصدر التلوث
تلوث حراري	محطات توليد الطاقة الكهربائية ومحلات غسيل الملابس وغسل العبوات الزجاجية
كمية كبيرة من مواد مخرسية	مصانع السكر ومناجم الفحم ومصانع الزجاج والمسالخ، الدباغات ومصانع المواد الغذائية ومعاصر الزيتون
كمية كبيرة من مواد منحلة	مصافي النفط، تعدين الفحم وصناعة البوتاس والصناعات الكيميائية والدباغات
حموض	صناعة الصابون والصناعات الكيميائية ومصانع السمنة

قلويات	مصانع ومغاسل الأقمشة وتصنيع المعادن ومغاسل الصوف.
مواد سامة	الدباغات وصناعة الأصبغة وتصنيع الفحم الحجري ومصانع المبيدات والمصانع الكيميائية.

وتعتمد كمية استهلاك المياه في الصناعة وبالتالي معدلات إنتاج المياه العادمة على عدة عوامل:

I – نوعية الصناعة ونوع الإنتاج الصناعي، حيث ينتج عن صناعة الحديد والصلب ملوثات تختلف عن الملوثات الناتجة عن صناعة الألبان. وكلما زادت كمية الإنتاج الصناعي زادت كمية المياه العادمة الناتجة.

II – أساليب الإنتاج، حيث إنه في نفس الصناعة، ولكن بأساليب مختلفة في التصنيع يمكن أن تُنتج كميات مختلفة من المياه العادمة.

III – أسعار المياه وصرامة القوانين البيئية، إذ كلما زادت صرامة القوانين البيئية وارتفعت أسعار المياه، قلت كمية المياه المستعملة ذلك عن طريق إعادة الاستفادة من المياه العادمة قدر الإمكان.

ويمكن تقسيم المياه العادمة الصناعية صنفين:

أ- المياه العادمة الصناعية اللاعضوية:

تنتج المياه العادمة الصناعية اللاعضوية بشكل عام عن الكسارات، والخلاطات الإسمنتية المركزية، والمقالع الحجرية، ومصانع الحديد والصلب، ومعامل معالجة المعادن وغيرها. وتحتوي هذه المياه العادمة على نسب مختلفة من المواد العالقة التي يمكن ترسيبها بواسطة المواد المخثرة مثل أملاح الحديد والألومنيوم، فضلا عن نسب مختلفة من المواد المترسبة والمواد المنحلة التي تنتج عن عمليات التصنيع المختلفة وتنظيف أجهزة جمع الغبار والغازات العادمة من المصانع، مثل مصانع صهر الحديد ومصانع الألومنيوم ومحقرق النفايات وغيرها. على سبيل المثال نحتاج عند تبريد الغازات الناتجة عن تصنيع طن حديد

خام وتنقيتها إلى حوالي 20 m^3 يدخل بها الملوثات المعدنية والغازات المنحلة. وهناك بعض الأمثلة الأخرى منها:

1 - ينتج عن صناعة قطع الحجارة والرخام والبلاط مياه عادمة تكون غالبا بيضاء اللون، وتحتوي على مواد رملية ناعمة جدا تنتج خلال عمليات القطع والصقل والجلي.

2 - صناعة تهيئة المعادن للصناعات المختلفة مثل صناعة السيارات والطائرات والسفن والأدوات المنزلية وغيرها. وفيها يستعمل العديد من المواد الكيميائية للتخلص من الدهون والزيوت والأكاسيد الموجودة على المعادن، وتجهيزها تمهيدا لطلائها بالدهانات المطلوبة. وخلال هذه العملية تنقل المعادن إلى أحواض مختلفة مملوءة بالمواد الكيميائية المختلفة حسب ترتيب معين، وتغسل المعادن بعد كل معالجة، وذلك للتخلص من المواد الكيميائية الزائدة على المعادن.

ومن أهم المواد الكيميائية المستعملة تلك الحاوية على السيانيد CN^- والنحاس Cu والكروم Cr والكاديوم Cd والزنك Zn . وفي بعض الحالات المعادن الثمينة كالذهب والفضة. ويعتمد تركيز هذه المواد عموما على طرائق التصنيع، ولكن غالبا لا يقل تركيز السيانيد والكروم والكاديوم وغيرها من المواد السامة عن 10 mg L^{-1} ، وفي بعض الأحيان يزيد التركيز عن 1000 mg L^{-1} . علما أن كمية السيانيد القاتلة للإنسان تساوي 1 mg kg^{-1} من الوزن الكلي.

ب - المياه العادمة الصناعية العضوية:

تنتج المياه العادمة الصناعية العضوية عن عدد من الصناعات مثل الصناعات الدوائية، ومصانع الجلود، والدباغة، والأقمشة، والورق، ومصافي البترول، وغيرها. وتختلف نوعية المواد العضوية الناتجة حسب نوعية الصناعة، إذ إن بعض هذه المواد العضوية صعب التفكك، وله أضرار كبيرة، والبعض الآخر أقل ضررا، ويتفكك بسهولة. ومن أمثلتها:

1- المياه العادمة الناتجة عن تصنيع الأصبغة:

لتصنيع الصباغ هناك العديد من الأساليب التي تستعملها المصانع، ويترتب عليها استعمال حوالي 1200 مركب كيميائي في هذه العمليات. لذلك تختلف المواد العضوية التي تذهب إلى المياه العادمة حسب طريقة الإنتاج. وتستعمل الملونات العضوية مثل البنزن والتولوين والأنيلين بعد تفاعلات كيميائية مختلفة للحصول على الألوان المطلوبة. كما تستعمل بعض المواد اللاعضوية في عمليات التلوين مثل كربونات الرصاص للحصول على اللون الأبيض والرمادي، وكروم الرصاص للحصول على اللون الأصفر، وأكسيد الكروم للحصول على اللون الأخضر، وكبريتات الكاديوم للحصول على الأصفر والأحمر وهكذا...

2- المياه العادمة الناتجة عن مصانع الدباغة وتصنيع الجلود:

تستهلك هذه الصناعة كميات كبيرة من المياه تقدر بحوالي $100 m^3$ من المياه لكل طن من الجلد الخام. وتستهلك كميات أكثر من ذلك عند حساب كمية المياه المستهلكة في تنظيف الآلات والأرضيات وغير ذلك. وفي أثناء تصنيع الجلود الخام تنتج مياه عادمة تحتوي على مركبات الكروم والمواد العضوية، كما أنه في أثناء عملية صباغة الجلود تذهب أيضاً المواد المستخدمة في الصباغة مع المياه العادمة. وتعد المياه العادمة الناتجة من مصانع الدباغة خطيرة، لذلك قرر أصحاب العديد من مصانع الدباغة ترك الدول الصناعية ذات القوانين البيئية الصارمة ونقل مصانعهم إلى دول العالم الثالث التي لا توجد لديها أية قوانين بيئية بحجة دعم الصناعة في هذه الدول.

3- المياه العادمة الناتجة عن مصانع الورق:

إن صناعة الورق تُعد من الصناعات المستهلكة لكميات كبيرة من المياه، إذ تقدر المياه المستهلكة كما يلي:

1 - صناعة ورق التغليف بحوالي $125 m^3 Ton^{-1}$

2 - تحتاج صناعة ورق الجرائد إلى $200 m^3 Ton^{-1}$

3 - تحتاج صناعة الورق الرقيق كورق صناعة لفافات التبغ إلى $400 m^3 Ton^{-1}$

4 - صناعة ورق المحارم حوالي $1000 m^3 Ton^{-1}$.

وتحتوي هذه المياه العادمة على ملوثات عضوية ولا عضوية يصل تركيز BOD فيها إلى 3000 mg l^{-1} . ويفضل في الدول التي تعاني نقصا في الموارد المائية أن تقلل من عدد مصانع الورق، وأن تفرض عليها إعادة الاستفادة من المياه العادمة في التصنيع، فضلا عن الاستفادة من المخلفات الورقية.

3.1.2.5 المياه العادمة الزراعية:

تُمثل المياه العادمة الزراعية المياه الناتجة عن الأنشطة الزراعية المختلفة، خصوصا عند استعمال الزراعة المكثفة وتربية الحيوانات. وتحتوي المياه العادمة الزراعية على مواد عضوية سهلة التفكك، ولا تشكل خطرا على البيئة عند اختيار الطريقة المناسبة لعمليات المعالجة، مثل إعادة المواد الناتجة إلى الطبيعة عن طريق استعمالها في الزراعة والحراج. وبذلك يمكن الاستفادة من المغذيات النباتية والمواد المحسنة للتربة الموجودة في المياه العادمة الزراعية. وتُجمع المياه العادمة الزراعية عادة في حفر خاصة، ثم تُضخ وتُنشر على الأراضي الزراعية والحرجية.

ونظرا إلى انتشار مزارع تربية الحيوانات المختلفة، وتناقص مساحات الأراضي الزراعية التي يمكنها استيعاب المياه العادمة، أصبحت تشكل المياه العادمة الزراعية عبئا على البيئة، وبشكل خاص في ريف الدول الصناعية. لذلك لابد من معالجتها وعدم السماح لها بدخول المجاري العامة للمعالجة مع المياه العادمة المنزلية نظرا إلى كثرة الملوثات العضوية التي تحتويها، ولا تتحملها محطة التنقية إلا عندما تكون المحطة مؤهلة لتحمل هذا العبء.

ويُضاف إلى ذلك مصدر جديد للمياه العادمة الزراعية وهو المياه العادمة الناتجة عن تصنيع العلف للحيوانات، وذلك عن طريق تخمير الذرة وورق الشمندر السكري. وينتج عن تخمير الطن الواحد من هذه النباتات حوالي 450 L من مياه عادمة تحتوي على تراكيز عالية من المواد العضوية، والحموض العضوية مثل حمض الخل *Acetic Acid*، وحمض اللبن *Lactic Acid* فضلا عن مركبات الأزوت المختلفة. ويجب عدم السماح لهذه المياه العادمة بالتسرب إلى مصادر المياه السطحية، لأنها تؤدي إلى جعل المياه حمضية، وتستهلك الأكسجين المنحل في المياه. وينتج عن ذلك قتل الثروة الحيوانية كالأسمالك. ويبين الجدول

(3.5) تراكيز بعض العناصر في المياه العادمة الزراعية الناتجة عن تخمير الذرة والشمندر السكري.

الجدول (3.5) تراكيز بعض العناصر في المياه العادمة الزراعية

المادة	$g L^{-1}$
متطلب الأكسجين الحيوي (BOD)	80 – 40
الأزوت الكلي TN	2 ~
الفسفور الكلي TP	1.5 – 1.1
البوتاس K^{-}	4
الكلور Cl^{-}	7 – 4
الكبريتات SO_4^{2-}	0.6

2.2.5 تلوث المياه بالنفط:

لقد أخذ تلوث المياه بالنفط يزداد يوماً بعد يوم، وبشكل خاص في البحار والمحيطات بالرغم من أن هذه المصادر المائية ستصبح من مصادر الغذاء المهمة لتغذية الأعداد المتزايدة من سكان العالم، والحد من مشكلة الجوع العالمي. ويأتي التلوث بالنفط الذي ينتشر على سطح مياه البحار والمحيطات، من ناقلات النفط التي تلقي بالماء الموجود في مستودعات توازنها في البحار والمحيطات، حيث تستهلك ناقلات النفط في أثناء الإبحار وقودها المخزن في مستودعات التوازن، وإذا لم تُملأ هذه المستودعات بالمياه للتعويض عما فقدته الناقلات من وزنها، فإن السفينة تصبح غير متوازنة، لذلك يجري ضخ ماء البحر في مستودعات السفينة، وعندما تزود السفينة بالوقود يضخ الماء من المستودعات إلى البحر ثانية، فيحمل معه بعضاً من النفط، بحيث تصل الكمية الملقاة إلى 1 % من حمولة الناقلات في كل رحلة، فضلاً عن تدفق النفط نتيجة حوادث التصادم التي تقع للناقلات.

أيضاً تعد مصافي النفط واحدة من المصادر المهمة لتلوث المياه بالنفط، كون المصافي تستهلك كمية من المياه تلقي بها فيما بعد في مياه البحار والأنهار مع مقدار من النفط يُقدر

بحوالي 100 ppm أو أكثر. وقد قُدرت كمية النفط الملقاة في البحر الأبيض المتوسط من خمسين مصفاة بنحو 20 ألف طن كل عام، كما أن الاستثمار في عرض البحر سواء في مرحلة التنقيب أو مرحلة الإنتاج يشكل مصدراً للتلوث بالنفط أيضاً، وذلك عن طريق التسرب، كما يتسرب النفط أيضاً في أثناء تحميل الناقلات وتفريغها. وتقدر الكمية المتسربة سنوياً إلى البحار والمحيطات من مصادر التلوث بالنفط ما بين 5 - 10 مليون طن.

الآثار البيئية لتلوث المياه بالنفط: بما أن النفط أقل كثافة من الماء، فهو يطفو على سطحه مكوناً طبقة رقيقة عازلة بين الماء والهواء الجوي، وهذه الطبقة تنتشر فوق مساحة كبيرة من سطح الماء، حيث ينتشر اللتر الواحد من النفط المتسرب في البحر على مساحة تزيد عن 4 km^2 من المياه السطحية. ويدوم النفط الخام طويلاً في المياه، ولا يتحلل إلا عن طريق أنواع معينة من البكتيريا، ومن ثم تمنع هذه الطبقة التبادل الغازي بين الهواء والماء فتتوقف وصول الأكسجين، وثنائي أكسيد الكربون، والضوء إلى الماء، وهذا يؤدي إلى توقف عملية التركيب الضوئي التي تقوم بها النباتات المائية. وهذا يؤدي إلى نقصان تركيز الأكسجين في الماء، وزيادة تركيز ثنائي أكسيد الكربون. ويتوقف انتشار النفط على المياه السطحية على عدة عوامل منها طبيعة النفط، وخصائصه التكوينية، والأمواج والتيارات البحرية وقوتها.

تؤدي بقعة النفط إلى عزل أشعة الشمس، ومنعها من الوصول إلى الأعماق، ويؤثر ذلك في الثروة المرجانية والإسفنجية، ومعروف أن هلاك الشعاب المرجانية يتبعه هلاك عدد كبير من الأحياء المائية التي تعيش فيها الأسماك والكانونات البحرية الأخرى.

يحتوي النفط على مواد تعرف باسم النفطينات، وهي مركبات سامة تتسبب في قتل الأسماك الصغيرة والمحار واللافقاريات والقشريات. وقد بينت الدراسات أن مقدار 10 g من النفط في متر مكعب واحد من مياه البحر يكون كافياً لقتل بيوض الأسماك الموجودة في هذا الحجم من الماء. كما يتسبب بقتل الأسماك الصغيرة بالدرجة الأولى والعوائق البحرية المسماة بالبلاكتونات، وهي التي تتغذى عليها معظم الأحياء البحرية بشكل رئيس، كما أنها الموفر الأساسي للأكسجين في الماء.

فضلا عن ذلك إن النفط المتسرب غير قابل للانحلال في الماء، غير أن جزءا صغيرا منه يختلط بالماء ليكون مستحلبا يتغلغل في الأعماق، ويصبح الماء أكثر لزوجة وقدرة على امتصاص الملوثات الأخرى وتركيزها كالمبيدات والعناصر الثقيلة وبقايا المنظفات الصناعية والفحوم الهيدروجينية، فتمتصها الكائنات البحرية، وتؤدي إلى موتها.

كما أن التلوث النفطي يؤدي إلى الإخلال بالتوازن الحراري للمياه وعملية التبخر. وتدل الاختبارات إلى أن أقل طبقة من النفط فوق المياه تقلل التبخر بنسبة لا تقل عن 60 % ومن المعروف أن مياه البحار والمحيطات تؤمن بخار الماء للغلاف الجوي بنسبة لا تقل عن 90 %، كما يؤدي ذلك إلى ارتفاع حرارة سطح المياه فتتخفض بذلك نسبة انحلال الأكسجين فيه، وهذا يؤدي إلى اختلال التوازن البيئي البحري.

وتؤدي البقعة النفطية في زيادة تلوث الهواء أيضا، من خلال تبخر الأجزاء الخفيفة منه. وقد يصل معدل التبخر إلى 70 % من الكتلة الإجمالية لبقعة النفط، وذلك تبعا للتكوين الكيميائي للنفط المتسرب. وتقوم التيارات الهوائية بدفع هذه الأبخرة بعيدا عن الموضع الملوث إلى الأماكن السكنية على السواحل. كما تعمل الرياح وحركة الأمواج على دفع أجزاء من بقعة النفط نحو الشاطئ لتسبب تلوث الرمال وتحيل الشاطئ إلى منطقة منكوبة.

قد يتسبب تلوث المياه بالنفط إلى نوع آخر من التلوث وهو التلوث الكيميائي، فبعد انتشار بقعة الزيت، وبمرور الزمن، يحدث تفاعل كيميائي ضوئي تسهم فيه أشعة الشمس والأكسجين وتحفره بعض المعادن الثقيلة الموجودة في المستحلبات المتكونة، وينتج عنه أكسدة بعض الفحوم الهيدروجينية التي يتكون منها النفط لتعطي أصنافا جديدة كالأغوال والألدهيدات والكيبنونات وبعض المركبات الحلقية، فتصبح في متناول معظم الكائنات الحية البحرية لصغر حجمها وسهولة انحلالها في الماء، فتؤدي إلى حالة تسممها وموتها.

وأخيرا يمكن القول: إن هذا التلوث المؤثر في الكائنات البحرية يمكن أن ينتقل إلى الإنسان في حال تناول أي منها، وهذا يؤدي إلى الإضرار بالصحة العامة. كما أن تلوث الشواطئ يؤدي إلى الإضرار بصناعة السياحة، وفي حال وصل هذا التلوث إلى المياه الجوفية سيؤثر في مياه الشرب والزراعة.

3.2.5 التلوث بمياه الأمطار:

أثبتت الاختبارات لعينات من مياه الأمطار، أنها وفي الدقائق الأولى من سقوطها تكون ملوثة بدرجة كبيرة تصل إلى تلوث المياه العادمة المنزلية. وتتلوث مياه الأمطار نتيجة لتلوث الغلاف الجوي، ومن ثم تؤدي إلى تلوث سطح الأرض. ومن أهم الملوثات الموجودة في الغلاف الجوي التي تغسل مع مياه الأمطار هي: الغبار والجراثيم وأكسيد الأزوت والكبريت التي تهطل على شكل أمطار حمضية، وخاصة في المناطق الصناعية. وعند سقوط الأمطار على سطح الأرض التي تحتوي على ملوثات أخرى عديدة مثل النفايات المنزلية والمخلفات الحيوانية، والأجسام المطاطية الدقيقة الناتجة عن احتكاك عجلات المركبات مع الطرق، وجسيمات الأسبستوس الناتجة عن كوابح المركبات، تنقل هذه المواد مع مياه الأمطار إلى مصادر المياه بكافة أنواعها.

4.2.5 تلوث المياه بالمواد المشعة:

تتلوث المياه بالمواد المشعة نتيجة لسقوط الأمطار الملوثة بها، أو من مياه التبريد للمحطات النووية لتوليد الطاقة الكهربائية، فضلا عن ردم النفايات المشعة في أعماق البحار. أو تفرغ السائل منها مباشرة في مياه البحار والمحيطات. وهذا أدى إلى زيادة نسبة المواد المشعة في المياه.

ويعود ضرر هذا النوع من الملوثات إلى الآثار السينة للإشعاع في كونه يتركب حيويًا داخل أجسام الكائنات البحرية، إلى أن يصل تركيزها فيها إلى مستويات عالية. وتصل في النهاية إلى الإنسان من خلال السلسلة الغذائية، مسببة له الأمراض الخطيرة، فضلا عن تأثيرها المباشر في الحياة البحرية.

5.2.5 التلوث بالمبيدات:

يعد تلوث المنظومة المائية بالمبيدات من أخطر أنواع التلوث، والسبب أن المبيدات شديدة السمية على الكائنات الحية فيها. وللمبيدات أنواع عدة: فمنها المبيدات الحشرية، ومبيدات الأعشاب، ومبيدات الفطور، ومسقطات الأوراق النباتية، ومبيدات القوارض، ومبيدات الرخويات وغيرها. وتتكون المبيدات من مركبات كيميائية متباينة، ولذلك فهي تؤثر

في الكائنات الحية بطرائق مختلفة. كما أنها تنقسم حسب فترة بقائها في البيئة إلى مبيدات سريعة الزوال: وهي التي يستمر تأثيرها من عدة أيام حتى أربعة أسابيع. ومبيدات متوسطة العمر وهي التي يستمر وجودها في البيئة حتى سنة ونصف. ومبيدات طويلة العمر: وهي التي يستمر بقائها حتى عشرات السنين. وتكمن خطورتها في انحلالها في الماء، ووصولها إلى المنظومات المائية، ودخولها ضمن السلسلة الغذائية للإنسان.

يختلف تأثير الكائنات الحية المائية بالمبيدات الكيميائية حسب النوع، إذ يتأثر التركيب الضوئي للمعلقات النباتية بتركيز منخفضة جدا من مادة الـ DDT، كما تتعرض بعض أنواع السمك إلى الموت إذا تعرضت إلى تركيز لا تزيد عن 0.01 ppm من الـ DDT، أما الرخويات والأصداف فتظهر عليها اضطرابات سلوكية تؤدي إلى عزلتها التي تعيق تغذيتها، فضلا عن قدرة المبيدات الكيميائية على إعاقة نمو بيوض الأسماك. كما تسبب المبيدات الكيميائية اضطرابات في تثبيت الكالسيوم عند بعض أنواع الطيور، وهذا ينتج عنه هشاشة في قشرة بيض الطيور التي تتغذى على الكائنات البحرية الحية وهذا سبب في ندرة بعض أنواع الطيور.

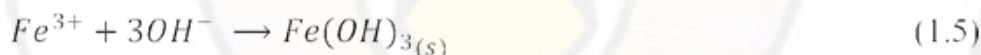
3.5 معالجة مياه الشرب:

تختلف نوعية مصادر مياه الشرب لسكان الكرة الأرضية اختلافا كبيرا من منطقة إلى أخرى في العالم، فمن مياه سطحية ملوثة مثل نهر الراين والدانوب المصدرين المهمين لمياه الشرب في أوروبا، إلى مياه جوفية نقية مثل نبع الفيحة الذي يوفر جزءا رئيسيا من مياه الشرب لمدينة دمشق، وتحتوي المياه السطحية بشكل عام على كمية أكبر من الملوثات مقارنة بالمياه الجوفية وخصوصا الجسيمات الصلبة المعلقة، والمواد العضوية، بسبب احتكاكها مع الكائنات الحية كالنباتات والحيوانات، فضلا عن أن كثيرا من المسطحات المائية كالأنهار والبحيرات تستعمل في المجتمعات البشرية مخزنا طبيعيا للتخلص من مياه المجاري والمياه الملوثة الناتجة عن عمليات التصنيع وتوليد الطاقة. بالمقابل لا تحتوي المياه الجوفية عادة على دقائق معلقة و مواد عضوية بسبب عملية الفلترة التي ترافق مرور المياه خلال طبقات الأرض. كما أن المياه الجوفية هي عادة مياه قديمة نسبيا وهذا يعني أن الجراثيم الموجودة في طبقات

الأرض كان لها الوقت الكافي لتفكيك المركبات العضوية المنحلة في المياه واستهلاكها فضلا عن استهلاك الأكسجين المنحل. ولكن تحتوي المياه الجوفية عادة على كمية أكبر من الأملاح المنحلة من المياه السطحية بسبب احتكاك المياه بطبقات الأرض. ولذلك كثيرا ما تكون المياه الجوفية عالية القساوة. لكل هذه الأسباب تختلف طرائق معالجة مياه الشرب من منطقة إلى أخرى تبعا لنوعية المياه المتوافرة: سطحية أم جوفية، وطبيعة الملوثات الموجودة. وسنقوم بعرض أكثر طرائق معالجة مياه الشرب شيوعا في معامل تحضير المياه حول العالم التي تتضمن المراحل الآتية:

1.3.5 مرحلة التهوية: *Aeration*

تُستعمل عملية التهوية لنزع الغازات مثل كبريت الهيدروجين H_2S والمواد العضوية القابلة للتطاير من المياه التي كثيرا ما تكون السبب الرئيس للطعم والرائحة السيئين للمياه، كما تؤدي عملية التهوية إلى زيادة تركيز غاز الأكسجين المنحل، وهذا يؤدي إلى أكسدة أيون الحديد الثنائي Fe^{+2} المنحل في الماء إلى أيون Fe^{+3} قليل الانحلال في الماء وهذا يؤدي إلى ترسيبه على شكل هيدروكسيد حسب المعادلة:



وتتم عملية التهوية عادة بضخ الهواء في الماء داخل أحواض أو برذ المياه على شكل رذاذ في الهواء لزيادة مساحة تماس المياه مع الهواء. تؤدي عملية التهوية إلى ترسيب وإزالة الأجسام الصلبة الكبيرة والمتوسطة الحجم كالأتربة والحصى وبقايا النباتات التي تنهوى بسهولة إلى قاع الحوض.

2.3.5 مرحلة التخثير والترقيد:

وتجمع وترسب في هذه المرحلة الملوثات الصلبة الدقيقة المعلقة في الماء ذات القطر الذي يتراوح بين $0.001 - 1 \mu m$ ، وتتكون عادة من رمال وبقايا عضوية، وأحياء دقيقة كالجراثيم والفيروسات. وغالبا ما تكون هذه الدقائق المعلقة صعبة الترسيب بسبب حجمها وارتباطها بجزيئات الماء. ولإزالة هذه الملوثات تضاف إلى المياه ضمن أحواض الترقيد إما مادة كبريتات الألومنيوم (الشبه) $Al_2(SO_4)_3$ ، أو مادة كبريتات الحديد الثلاثي

$Fe_2(SO_4)_3$ في وسط معتدل أو ضعيف القلوية (يمكن رفع pH المياه بإضافة أحجار الجير $(Ca(OH)_2)$). تشكل أيونات Al^{3+} و Fe^{3+} المنحلة في الماء مادة هلامية من هيدروكسيد الحديد $Fe(OH)_3$ والألومنيوم $Al(OH)_3$ التي تقوم بتطويق الملوثات الصلبة المعلقة في المياه واحتوائها، وتُرسبها إلى قاع الحوض. تبدو المياه بعد عملية الترقيد نظيفة ورائقة مع أنها قد تحتوي على جراثيم ضارة وملوثات منحلة. أما الراسب الصلب الناتج في قاع الحوض فيستخرج من بوابات خاصة، ويُقل بعد تجفيفه إلى مدافن خاصة مع أن بعض الدراسات تشير إلى إمكانية استخدامه مادة مساعدة للحفاظ على أيونات الفسفات في التربة الزراعية، ومنع تسربها خلال عملية غسل الأراضي الزراعية لإزالة الأملاح المتركمة.

3.3.5 مرحلة الترشيح:

تقوم معظم معامل تحضير مياه الشرب بترشيح المياه عبر عدة طبقات من الحصى الصغيرة والرمال لإزالة أية ملوثات باقية بعد عملية التخثير والترقيد. ويمكن ضمن هذه المرحلة إضافة طبقة من الفحم المنشط لامتزاز المركبات العضوية المنحلة في المياه وإزالتها إذا تبين أن المياه تحتوي على هذه الملوثات. إلا أن هذه العملية مكلفة اقتصادياً بسبب الحاجة إلى تنظيف طبقة الفحم وإعادة تنشيطها دورياً.

4.3.5 مرحلة التعقيم:

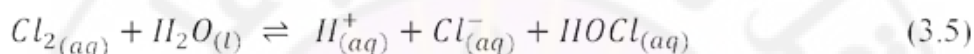
مع أن مراحل معالجة مياه الشرب بالتهوية والتخثير والفلترية تؤدي إلى تحسين مظهر وطعم المياه ورائحتها إلا أنها تبقى غير صالحة للاستهلاك البشري قبل تعقيمها من الجراثيم والفيروسات المسببة للأمراض عبر احتكاكها مع مؤكسد قوي كغاز الكلور الذي يقتل أية كائنات حية نجت من عمليات المعالجة السابقة، ويمنع تلوث المياه بهذه الجراثيم والفيروسات خلال عملية توزيع المياه إلى المستهلك.

يُعد غاز الكلور Cl_2 المطهر الأكثر شيوعاً في معامل تحضير مياه الشرب حول العالم بسبب فعاليته العالية وتكاليفه المنخفضة نسبياً مع وجود معقمات أخرى قد تكون أكثر فعالية من الكلور مثل: غازي الأوزون O_3 وثنائي أكسيد الكلور ClO_2 ، ولكن التقانة العالية

اللازمة لتحضيرها واستعمالها فضلا عن تكاليفها العالية يحد من استعمالها على نطاق واسع. أما كيفية تحضير أهم المعقمات المستعملة حاليا في معامل مياه الشرب واستعمالها فهي:

1.4.3.5 غاز الكلور Cl_2 :

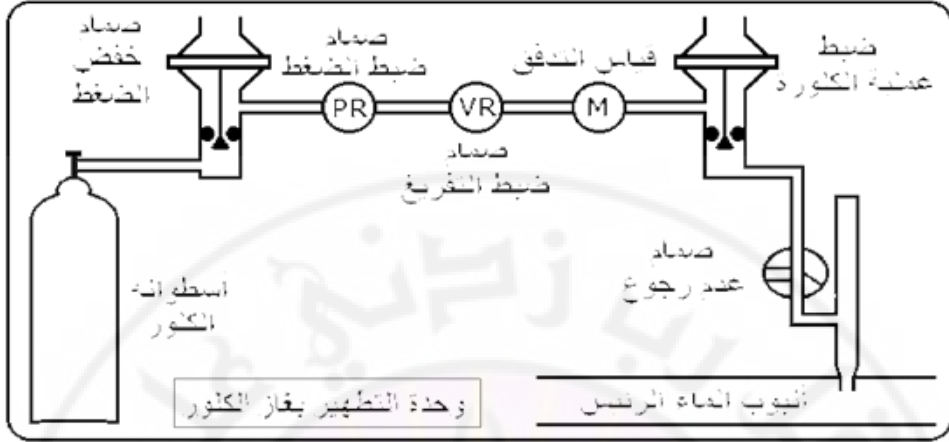
يتفاعل غاز الكلور المنحل سريعا مع الماء ليشكل حمض تحت الكلوري (حمض الهيبو كلوريت) $HOCl$ المادة المعقمة حسب التفاعلات الآتية:



من المعادلات السابقة نرى أن حقن المياه بغاز الكلور يؤدي إلى انخفاض pH الماء بسبب تشكل الحمض القوي HCl ، فضلا عن حمض $HOCl$ حسب المعادلة (3.5)، وهي خاصة مفيدة خصوصا في المياه الطبيعية القلوية؛ لأن عملية التعقيم تبلغ فعاليتها القصوى في وسط ذي درجة حموضة أقل من 7.5.

تبين الدراسات البيولوجية أن $HOCl$ أكثر فعالية في قتل الجراثيم بنحو 100 ضعف من أيون OCl^- ، وحيث إن المعادلة (4.5) تُظهر أن $HOCl$ يبقى الجزيء الغالب في محلول مائي ذي درجة حموضة أقل من 7.5 بينما يغلب الأيون OCl^- في محلول مائي ذي درجة حموضة أعلى من 7.5، ومن معادلة هندرسون $pH = pK_a + \log [A^-]/[HA]$ يمكن الاستنتاج أن المياه الطبيعية القلوية تحتاج إلى كمية أكبر من الكلور المنحل من المياه المعتدلة أو الحمضية المعتدلة لبلوغ تركيز مماثل من المادة المعقمة.

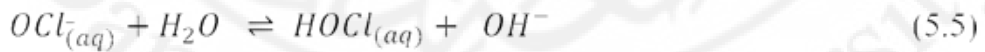
تقوم معامل تحضير المياه من الناحية العملية بحقن الكلور على شكل سائل تحت الضغط عن طريق مضخات خاصة وبكمية محددة مسبقا داخل أحواض خاصة، إذ تبقى المياه في الخزان مدة تتراوح بين 20 - 60 min تختلف حسب تركيز المادة المعقمة ودرجة الحرارة قبل أن تخرج من المعمل إلى شبكة التوزيع للمستهلك (الشكل 1.5).



الشكل (1.5)

تشتترط قوانين سلامة مياه الشرب في كثير من دول العالم أن تحتوي المياه الخارجة من المعمل على بقايا من المادة المعقمة ($HOCl + OCl^-$) بتركيز حوالي 3 ppm للتقليل من احتمال تلوث المياه بالجرثيم خلال عملية التوزيع، خصوصاً في المناطق البعيدة عن المعمل، حيث ينخفض ضغط المياه داخل الأنابيب، وهذا يزيد من احتمال تسرب مياه ملوثة من خلال ثقب قد توجد في الأنابيب.

بسبب السمية العالية لغاز الكلور و عدم الرغبة في تخزين كمية كبيرة من هذا الغاز الخطر تفضل بعض معامل تحضير مياه الشرب استعمال محلول هيبو كلوريت الصوديوم $NaOCl$ ، أو ملح هيبو كلوريت الكالسيوم $Ca(OCl)_2$ الصلب لتعقيم المياه حيث يعمل هذان المركبان بالية شبيهة بغاز الكلور كما تبين المعادلة الآتية:



تُظهر المعادلة (5.5) أن إضافة هيبو كلوريت الصوديوم أو الكالسيوم إلى الماء يؤدي إلى رفع درجة حموضة المياه pH بسبب تشكل شوارد الهيدروكسيد OH^- ، وهذا يستلزم مراقبة pH الماء وتعديله إلى 7.5 للحفاظ على نسبة عالية لتركيز $HOCl$ المعقم الفعال مقارنة بتركيز شاردة OCl^- الأقل فعالية حسب المعادلة (4.5).

تجدر الإشارة هنا إلى أن عملية تعقيم مياه الشرب بالكلور تتضمن جملة من الأخطار على صحة المستهلك لهذه المياه إذ تشير عدد من الدراسات إلى أن معالجة المياه الطبيعية التي تحتوي أحيانا على كمية قليلة من المواد العضوية الطبيعية المنحلة كالمواد الذبالية بغاز الكلور، يؤدي إلى تشكل مركبات عضوية سامة حاوية على عنصر الكلور مثل مركب الكلوروفورم $CHCl_3$ وغيره من مركبات الكلور العضوية الضارة.

2.4.3.5 غاز الأوزون O_3 :

يستعمل غاز الأوزون المؤكسد القوي بدلا من غاز الكلور لتعقيم مياه الشرب في مناطق عديدة من العالم وخصوصا أوروبا. وقد أدت الدراسات التي ذكرت سابقا، التي تظهر تشكل مركبات عضوية سامة عند معالجة المياه المحتوية على مركبات عضوية طبيعية منحلّة بغاز الكلور، أو أملاح الهيبوكلوريت، إلى زيادة الاهتمام باستعمال غاز الأوزون بدلا عن الكلور.

يصطدم استعمال غاز الأوزون في تعقيم المياه بعقبات تحد من استعماله على شكل واسع بالرغم من فعاليته العالية في قتل الجراثيم والفيروسات الضارة التي تزيد عن فعالية غاز الكلور. ومن أهم هذه العقبات هي أن غاز الأوزون غير ثابت كيميائيا، وهذا يستلزم تحضيره مباشرة قبل استعماله في وحدة تحضير الأوزون في المعمل، إذ تجعل تكاليف بناء الوحدة وصيانتها وتدريب العاملين فيها على استعمال الأوزون ذا تكلفة أعلى من الكلور الذي يصل إلى المعمل عادة في أسطوانات ضخمة، ويمكن تخزينه لفترات طويلة. فضلا عن أن تعقيم المياه بالأوزون وبسبب عدم ثباتيته لا يتوافر بالتراكيز الكافية لمنع تلوث المياه خلال عملية التوزيع كالكلور، وهي خاصية ضرورية ومطلوبة في عملية التعقيم، وهذا يجبر كثيرا من المعامل التي تستعمل غاز الأوزون لتحضير مياه الشرب إلى إضافة كمية صغيرة من الكلور إلى المياه قبل توزيعها.

يُحضّر غاز الأوزون في وحدة خاصة يجفيف ويضغط فيها الهواء قبل تعريضه إلى قوس كهربائي بقوة حوالي 2000 فولت، وهذا يؤدي إلى تفكك بعض جزيئات الأكسجين في

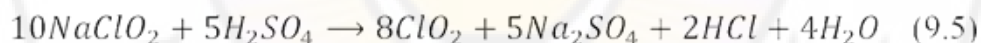
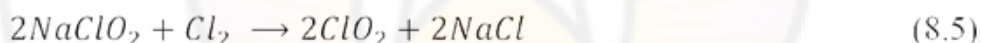
الهواء المضغوط إلى ذرات الأكسجين الأحادية التي تتفاعل مباشرة مع جزيئات الأكسجين الثنائية مولدة غاز الأوزون حسب المعادلتين:



يخرج الأوزون من وحدة التحضير على شكل مزيج غازي حاو على 1 - 6 % من الأوزون، حيث يُحقن هذا المزيج في الماء داخل خزانات خاصة، ويبقى الغاز على تماس مع الماء لمدة 10 - 15 min .

3.4.3.5 غاز ثنائي أكسيد الكلور ClO_2 :

يُعدُّ غاز ثنائي أكسيد الكلور مؤكسدا قويا وأكثر فعالية من حمض $HOCl$ في قتل الجراثيم والفيروسات الضارة، ولكنه أكثر تكلفة من غاز الكلور فضلا عن أنه غاز غير ثابت كالأوزون، ويتوجب تحضيره قبل استعماله في معامِل تحضير المياه بإحدى الطرائق الموضحة في التفاعلين الآتيين:



تُعد الميزة الرئيسة لغاز ثنائي أكسيد الكلور هي تفاعله بوصفه جذرا حرا $free radical$ ، مؤكسدا قويا حتى مع المركبات العضوية المنحلة في الماء. ولذلك لا يؤدي إلى تشكل مواد عضوية سامة في المياه بعد معالجتها كغاز الكلور، ولكنه يتصف بعدم الثبات كغاز الأوزون ومن ثم لا يتوافر بالتركيز الكافية لحفظ المياه خلال توزيعها للمستهلك. فضلا عن ذلك إن استعماله يؤدي إلى تشكل أيون الكلورايت ClO_2^- في الماء التي قد ينتج عنها ظهور أيون الكلورايت ClO_3^- السام حسب المعادلة:



يُستعمل غاز ثنائي أكسيد الكلور في الوقت الحالي في كثير من معامِل تنقية المياه في الولايات المتحدة وكندا، وفي بعض المعامِل في أوروبا.

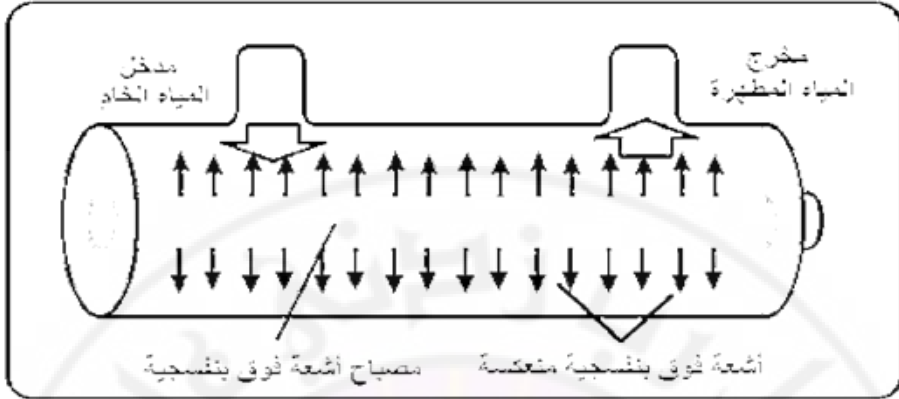
4.4.3.5 الأشعة فوق البنفسجية:

يرجع استعمال الأشعة فوق البنفسجية لتعقيم المياه إلى بدايات القرن العشرين بعد اكتشاف التأثير القاتل لهذه الأشعة ذات طول الموجة $240 - 280 \text{ nm}$ في الكائنات الحية. تعمل الأشعة فوق البنفسجية على تعطيل عمل الجراثيم والفيروسات، وذلك بتخريب الحموض النووية DNA و RNA في خلايا هذه الكائنات وهذا يعطل آلية الاستنساخ ويؤدي في النهاية إلى موت خلية الكائن الحي. تؤكّد الأشعة فوق البنفسجية باستعمال مصباح تفريغ زئبقي منخفض الضغط بطول موجة حدود 245 nm وبكفاءة عالية.

تستلزم عملية التعقيم اختراق الأشعة للماء ووصولها إلى الكائنات الحية المراد التخلص منها لتمتص الجرعة اللازمة من الأشعة. ولذلك فإن وجود المواد العضوية والذقائق الصلبة المعلقة في الماء يمكن أن تمتص الأشعة أو تعكسها، وبذلك تحمي الكائنات المستهدفة فتقلل من فعالية المعالجة بالأشعة، وهذا يستلزم إزالتها قبل عملية التعقيم.

تُقاس جرعة الأشعة فوق البنفسجية اللازمة لتعقيم المياه بوحدة $\mu\text{WS cm}^{-2}$ ميكرو واط ثانية على السنتيمتر مربع، ويتطلب قتل معظم أنواع الجراثيم والفيروسات جرعة تبلغ نحو $2000 - 8000 \mu\text{WS cm}^{-2}$ بينما يستلزم قتل طفيليات الجيارديا *Giardia* والكريبتوسبورديوم *Cryptosporidium* جرعة أكبر بكثير تصل إلى $60000 - 80000 \mu\text{WS cm}^{-2}$.

تمر المياه بشكل مستمر خلال الوحدة المبينة في الشكل (2.5) حيث تتعرض للأشعة فوق البنفسجية لفترة زمنية كافية للتعقيم.

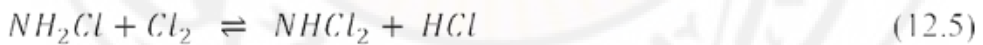
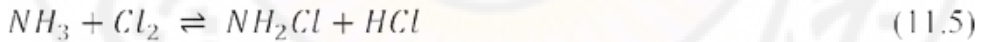


الشكل (2.5) وحدة تعقيم المياه بالأشعة فوق البنفسجية

تحتاج المياه المعالجة بالأشعة كما هي الحال بالمعالجة بالأوزون وثنائي أكسيد الكلور إلى جرعة صغيرة من غاز الكلور لحفظ المياه خلال عملية التوزيع للاستهلاك.

5.4.3.5 مركبات الكلورامين:

استعملت مركبات الكلورامين NH_2Cl و $NHCl_2$ منذ أواخر القرن التاسع عشر في تعقيم مياه الشرب حيث تحضر هذه المركبات من تفاعل غازي الكلور والأمونيا وفق التفاعلات الآتية:



تؤدي درجة حموضة المياه pH ونسبة تركيز الكلور إلى تركيز الأمونيا دوراً أساسياً في تحديد اتجاه التوازن الكيميائي في التفاعلات الكيميائية الثلاث السابقة، وعادة ضمن مجال $pH = 6 - 8$ المتوقع لمياه الشرب تكون المادة المعقمة الرئيسية مع وجود كمية قليلة من $NHCl_2$ و NCl_3 .

مع أن مركبات الكلورامين أقل فعالية من $HOCl$ في قتل الكائنات الضارة إلا أنها أكثر ثباتاً، وتبقى لمدة أطول في الماء، وهذا يجعلها أكثر فائدة لحفظ المياه خلال عملية

التوزيع. ولذلك كثيراً ما تُستعمل هذه المواد معقماً ثانوياً بعد عملية التعقيم الرئيسية بالأوزون أو ثنائي أكسيد الكلور.

تتميز مركبات الكلورامين أيضاً بأنها لا تتفاعل مثل غاز الكلور مع المركبات العضوية المنحلة في الماء، كما أن لها تأثيراً أقل في طعم المياه ورائحتها. أما مشاكل استعمال الكلورامين فتظهر في تفاعلها مع المواد المطاطية كخراطيم المياه والموانع التي تمنع تسرب المياه في آلات الغسيل وغيرها مما يقصر من عمر هذه المواد.

4.5 بعض المعالجات الخاصة لمياه الشرب:

هناك عدد من المعالجات الخاصة لمياه الشرب، إذ تستلزم نوعية المياه في المصادر المائية المتوافرة لبعض المجتمعات البشرية معالجة خاصة لإزالة نوع معين من الملوثات تجعل المياه غير صالحة لاستخدام البشر، ولا يمكن التخلص منها بطرائق المعالجة التقليدية التي مررت سابقاً ومن هذه الطرائق:

1.4.5 إزالة المواد العضوية المنحلة في المياه:

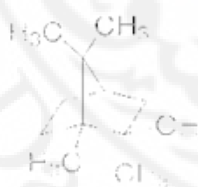
تعد مشكلة طعم مياه الشرب ورائحتها من أكثر المشاكل مع أنها الأقل خطراً على الصحة العامة، التي ترجع في معظم الأحيان إلى وجود كمية قليلة جداً من مركبات عضوية، مصدرها طبيعي أو بشري. كما تشير كثير من الدراسات العلمية الحديثة إلى أن وجود بعض المركبات العضوية الصناعية كمبيدات الآفات الزراعية وغيرها بتركيز قليل في مياه الشرب قد يكون له تأثير خطير بعيد الأجل في صحة الإنسان المستهلك. ولهذا تشترط قوانين سلامة مياه الشرب في كثير من الدول حداً أعلى لتركيز عدد كبير من المواد العضوية الصناعية كما يبين الجدول (4.5).

جدول (4.5) التركيز الأعظمي لبعض المواد العضوية في مياه الشرب

اسم المركب العضوي	mgL^{-1} (ppm)
بنزن	0.005
اترازين	0.003

0.005	رباعي كلور الكربون
0.002	كلوردين
0.1	كلور البنزن
0.005	2,1 ثنائي كلور الايثان
0.007	1,1 ثنائي كلور الايثيلين
0.005	ثنائي كلور الميثان
$10^{-7} \times 0.3$	دايوكسين
1	تولوين
10	زيلين

يُعد مركب الجيوسمين وال-2-ميثيل ايزوبورنيول من أكثر المواد العضوية الطبيعية انتشاراً التي تعطي طعماً ورائحة غير مستساغة لمياه الشرب، وتنشأ هذه المركبات في بكتيريا أو طحالب مائية. تشير الدراسات إلى أن الإنسان العادي يستطيع تمييز رائحة هذه المواد في الماء بتركيز (4 ppb) 4 ng L^{-1} لمادة الجيوسمين و 9 ng L^{-1} لمادة 2-ميثيل ايزوبورنيول.



2 - methylisoborneol



Geosmin

يُعد امتزاز هذه المركبات بواسطة الكربون المنشط *Activated carbon* من أهم الطرائق المعتمدة في الوقت الحالي لنزع المركبات العضوية المنحلة في الماء.

يُحضّر الكربون المنشط من الخشب بتسخينه إلى درجة حرارة 600°C بمعزل عن الهواء حيث يؤدي إلى تشكل دقائق من الفحم قطرها حوالي 0.01 – 1 mm. تنشط

الدقائق الناتجة بتعرضها إلى بخار الماء بدرجة حرارة $800 - 900^{\circ}\text{C}$ ، وهذا يؤدي إلى تفاعل ذرات الكربون على سطح الدقائق حسب المعادلة (14.5) وتشكل عدد كبير من المسام وزيادة مساحة السطح الكلي لدقائق الفحم، وهذا يزيد من قدرتها على امتزاز المركبات العضوية.



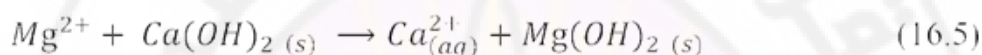
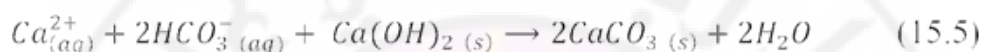
تمرر المياه ضمن مرحلة الفلترة على طبقة من دقائق الفحم المنشط بعد مرورها عبر طبقات الحصى والرمل، وتستلزم هذه العملية نزع طبقة الفحم بشكل دوري، وإعادة تنشيط الدقائق بتسخينها إلى درجة حرارة 1000°C ضمن خليط من الهواء وبخار الماء، وهذا يؤدي إلى أكسده المواد العضوية الممتزة على سطح الدقائق الفحمية، وإعادة تفعيل السطح. تتسبب عملية التنشيط في خسارة حوالي 15 % من الكربون النشط، وهذا يزيد من تكاليف هذه العملية المكلفة أصلاً.

تجري دراسات عديدة حالياً لتطوير طرائق أقل تكلفة لنزع المركبات العضوية المنحلة في الماء. نذكر منها تحضير بوليميرات ذات تكلفة أقل من الكربون وقادرة على امتزاز كمية أكبر من هذه المواد قبل الحاجة إلى تبديلها، فضلاً عن طرائق أخرى لا تعتمد على الفلترة مثل: تخریب المركبات العضوية المنحلة بمؤكسد قوي كالأوزون، أو بـرمنغنات البوتاسيوم، أو بطرائق كهروكيميائية.

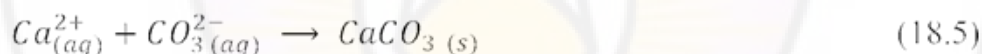
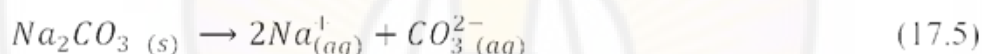
2.4.5 إزالة عسرة المياه:

تنتج قسوة أو عسر المياه عن وجود أيونات الكالسيوم والمغنسيوم إما على شكل أملاح البيكربونات (القسوة المؤقتة) أو أملاح الكبريتات والكلوريدات (القسوة الدائمة). ومع أن هذه الأيونات في مياه الشرب مفيدة لصحة الإنسان حيث تملأ الإحصائيات أن نسبة الوفيات بأمراض القلب في المناطق التي تستهلك مياهها عسرة أقل منها في المناطق التي تستهلك مياهها أقل قسوة، ولكن بالمقابل فإن قسوة المياه تؤدي إلى ترسب الأملاح في الأنابيب الناقلة للمياه وفي السخانات، وهذا يسبب انسداداً وأضراراً لهذه المعدات، كما أن أيونات

الكالسيوم والمغنزيوم تخمد رغوة الصابون، وترسب أملاح الحموض الدسمة المشككة للصابون على شكل غشاء *scum* يمكن مشاهدتها على جذر ان أحواض الغسيل والاستحمام. تقوم معامل معالجة مياه الشرب في مناطق كثيرة من العالم بتخفيض قساوة المياه الجوفية للاستعمال المنزلي بمعالجة المياه بالكلس النمي $Ca(OH)_2$ لترسيب أيونات الكالسيوم والمغنزيوم على شكل كربونات الكالسيوم، وهيدروكسيد المغنزيوم غير المنحلة وفق التفاعلين الآتيين:



من المهم في هذه العملية التحكم بكمية الجير المضافة لأن الغاية هي تخفيض كمية أيونات الكالسيوم في المياه. كما يمكن ترسيب أيونات الكالسيوم الزائدة بواسطة ملح كربونات الصوديوم المنحل وفق التفاعلين الآتيين:



أما في عمليات معالجة قساوة المياه على نطاق محدود كما في العمليات الصناعية؛ فيفضل لمعالجة قساوة المياه استعمال طرائق فيزيائية أسهل تقنيا من المعالجة الكيميائية، وأهمها في الوقت الحالي هي عملية التبادل الأيوني باستعمال أحجار الزيوليت *Zirolites*.

تتكون بلورات الزيوليت من ذرات الألومنيوم والسيليكون رباعية التماثل الفراغي تمتلك ذرات الأكسجين الأربع والمرتبطة بذرة واحدة فقط من الألومنيوم أو السيليكون شحنة سالبة. تحتوي بلورات الزيوليت على أشكال فراغية تشبه الأقفاص تحتجز بداخلها أيونات موجبة كالصوديوم والبوتاسيوم والكالسيوم لتعديل الشحنة السالبة على ذرة الأكسجين.

لتحضير أحجار الزيوليت لعملية التبادل الأيوني، تنقع الأحجار في محلول مركز من ملح كلور الصوديوم لإشباع البلورات بأيون الصوديوم.

عند مرور المياه العسرة الحاوية على أيونات Ca^{2+} و Mg^{2+} على بلورات الزيوليت تتبادل أيونات الصوديوم بأيونات الكالسيوم والمغنزيوم بنسبة أيوني صوديوم لكل أيون كالسيوم أو مغنزيوم. وتخرج المياه من هذه العملية وهي تحتوي على تركيز عال من أيونات الصوديوم، وتتراكم صغيرة من أيونات الكالسيوم والمغنزيوم.

بعد تحضير أحجار الزيوليت بنقعها مجدداً بمحلول ملح كلور الصوديوم للتخلص من أيونات الكالسيوم والمغنزيوم المتبادلة، واستبدالها بأيونات صوديوم.

3.3.5 إزالة الأملاح المنحلة في الماء:

أدى ازدياد الطلب على مصادر المياه العذبة في مناطق عديدة من العالم وخاصة في المنطقة العربية، وهي من المناطق شبه الجافة إلى العمل على سد العجز في كمية المياه المتوافرة باللجوء إلى مصادر غير تقليدية للمياه كإعادة استعمال مياه الصرف الصحي، أو عن طريق تحلية مياه البحر وإبار المياه المالحة. يستلزم تحضير مياه البحار المالحة لاستعمال البشر نزع الكمية الكبيرة من الأملاح المنحلة. كانت عملية تقطير المياه لزمن طويل التقنية الوحيدة المتوافرة لتحلية كمية كبيرة من المياه لاستهلاك المجتمعات البشرية، ولكن الاستهلاك الكبير للطاقة خلال عملية التقطير تجعل من كلفة المياه الناتجة عالية جداً، كما أن عملية التقطير لا تسمح بنزع المواد القابلة للتطاير المنحلة بالماء وهذا يتطلب معالجة وتكاليف إضافية.

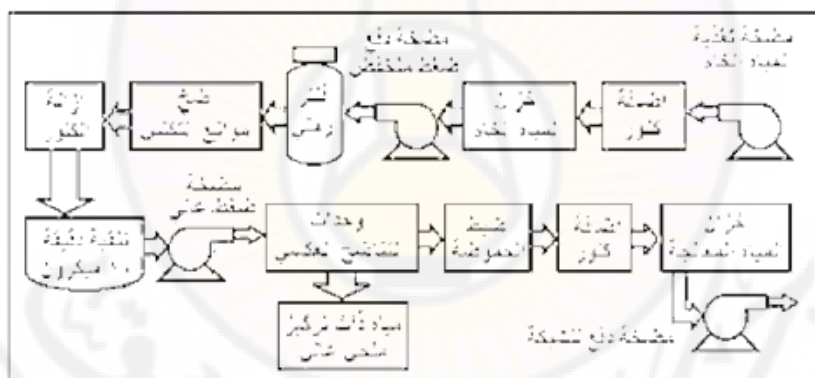
ظهرت خلال العقدين الماضيين تقنيات حديثة لنزع الأملاح المنحلة باستعمال أغشية صناعية دقيقة تسمح بمرور انتقائي للأيونات في المحاليل المائية.

4.4.5 تحلية المياه بالتناضح العكسي:

التناضح أو الأسموزية *Osmosis* هو الاسم الذي يطلق على عملية انتقال المحل عبر غشاء شبه مسامي إلى المنحل، وهو في المعنى كلمة مشتقة من اليونانية *OSMOS* التي تعني النبض. تستخدم تقانة التناضح العكسي في تحلية مياه البحر والمياه قليلة الملوحة، وكذلك في تحلية مياه الصرف الصحي المعالج معالجة ثانوية أو ثالثية، إذ يمكن تقليل ملوحة هذه

المياه وتخليصها من معظم أنواع البكتيريا والفيروسات والمواد الضارة الأخرى، كما تستخدم هذه التقنية في الصناعات الغذائية ومنتجات الألبان وتركيز عصير الفواكه وغيره.

تعتمد طريقة التناضح العكسي على الخاصية الأسموزية، إذ تستخدم الضغوط المطبقة على أسطح الأغشية للتغلب على الضغط الأسموزي الطبيعي للماء، فإذا وضع غشاء نصف نفوذ بين محلولين متساويين في التركيز تحت درجة حرارة وضغط متساويين لا يحدث أي مرور للمياه عبر الغشاء نتيجة تساوي الجهد الكيميائي على جانبيه، وإذا ما أضيف ملح قابل للانحلال لأحد المحلولين ينخفض الضغط، ويحدث تدفق أسموزي للماء من الجانب الأقل ملوحة إلى الجانب الأكثر ملوحة حتى يعود الجهد الكيميائي إلى حالة التوازن السابقة. ويحدث هذا التوازن عندما يصبح فرق الضغط في حجم السائل الأكثر ملوحة مساويا للضغط الأسموزي، وهي خاصية من خواص السوائل ليس لها علاقة بالغشاء (الشكل 3.5).



الشكل (3.5) وحدة التناضح العكسي

وعند توجيه ضغط مساو للضغط الأسموزي على سطح المحلول الملحي يتوصل أيضاً إلى حالة التوازن، ويتوقف سريان المياه من خلال الغشاء. وإذا رفع الضغط إلى أكثر من ذلك فإن الجهد الكيميائي للسائل سيرتفع، ويسبب تدفقاً عكسياً للماء من المحلول الملحي باتجاه المحلول الأقل ملوحة، وهو ما يعرف بالتناضح العكسي وفاعلية طريقة التناضح العكسي في التخلص من الأملاح ممتازة تصل إلى أكثر من 99 %، وكذلك فإن أغشية

التناضح العكسي لها قدرة على التخلص من البكتيريا والجراثيم والعناصر الضارة الموجودة في المياه.

وتقوم طرائق تحلية المياه بالأغشية بتقانة التناضح العكسي على استخدام الخواص الطبيعية لأنواع مختلفة من الأغشية المصنعة بعضها من بوليمرات نصف نفوذة تسمح بمرور الماء فقط دون أيونات الأملاح المنحلة تحت تأثير ضغط هيدروليكي. ومن الناحية التطبيقية تصنع مياه التغذية في وعاء مغلق حيث يضغط على الغشاء، وعندما يمر جزء من الماء عبر الغشاء تزداد محتويات الماء المتبقي من الملح. وفي الوقت نفسه فإن جزءا من مياه التغذية يُتخلص منه دون أن يمر عبر الغشاء. وبدون هذا التخلص فإن الازدياد المطرد لملوحة مياه التغذية يتسبب في مشاكل كثيرة، مثل زيادة الملوحة والترسبات وزيادة الضغط الأسموزي عبر الأغشية. وتتراوح كمية المياه المتخلص منها بهذه الطريقة ما بين 20 % إلى 70 % من التغذية اعتمادا على كمية الأملاح الموجودة فيها.

خلال مرحلة المعالجة الأولية تُنظَّم مياه التغذية لتكون أكثر انسجاما مع الشروط الأساسية لعمل الأغشية، إذ تُنقى مياه التغذية من العوالق الصلبة من خلال الفلاتر الرملية، وخلالها أيضا تضبط درجة الحموضة، وتضاف مواد كيميائية خاصة مثل (كبريتات الكالسيوم) التي تمنع حدوث تكلسات في العمليات اللاحقة والمعالجة الأولية مهمة لأن مياه التغذية يجب أن تمر عبر ممرات ضيقة في أثناء العملية، كذلك يجب إزالة العوالق، ومنع ترسب الكائنات الحية ونموها على الأغشية. وتشمل المعالجة الكيميائية التصفية وإضافة مواد كيميائية أخرى لمنع الترسب.

خلال مرحلة الضغط يرفع الضغط على المياه المعالجة أولا إلى المستوى المناسب لنوع الأغشية، ونسبة الأملاح المنحلة في المياه المطلوب معالجتها. وتعمل المضخة ذات الضغط العالي على رفع الضغط الهيدروليكي لمياه التغذية إلى الحد الكافي للتغلب على الضغط الأسموزي الطبيعي، وبزيادة تكفي لإنتاج الكمية المطلوبة من المياه العذبة، ومن ثم توفر هذه المضخة الضغط اللازم لعبور الماء من خلال الأغشية وحجز الأملاح، وتتناسب الضغوط المطلوبة تناسباً طردياً مع درجة ملوحة مياه التغذية. إذ تتراوح ما بين 17 إلى 27 بار في حالة المياه قليلة الملوحة التي تتراوح ملوحتها بين 2000 – 10000 ppm، بينما تتراوح

الضغوط المطلوبة بين 45 إلى 80 باراً لمياه البحار المالحة مثل مياه الخليج العربي التي تصل فيها الملوحة إلى 45000 ppm .

تقوم الأغشية بعد ذلك بالسماح للمياه العذبة أو النقية بالمرور خلال الثقوب الميكروية للغشاء، بينما تمنع الأملاح المنحلة من المرور، حيث يتم تحويلها إلى خط الصرف ذو التركيز الملحي العالي، بينما تتمكن نسبة قليلة من الأملاح من عبور الأغشية والسبب في ذلك يعود إلى عدم كمال الأغشية النسيجية. ويتكون مجمع الأغشية من وعاء ضغط وغشاء يسمح بضغط الماء عليه كما يتحمل الغشاء فرق الضغط فيه. والأغشية نصف النفوذة قابلة للتكسر، وتختلف في قدرتها على إمرار الماء العذب وحجز الأملاح. وليس هناك غشاء محكم إحكاماً كاملاً في طرد الأملاح، ولذلك توجد بعض الأملاح في المياه المنتجة. تعمل هذه الأغشية على إزالة أكثر من 75 % من الأملاح، فضلاً عن معظم أنواع الجراثيم الفيروسات، والكثير من الملوثات الكيميائية، وتتراوح قياسات المسامات في الأنواع المختلفة من الأغشية بين (10 أنغستروم - 100 ميكرون).

وتُصنع أغشية التناضح العكسي من أنماط مختلفة، وهناك أربعة أنواع من نظم الأغشية المعروفة وهي: الأغشية المسطحة، والأغشية الأنبوبية، والأغشية الشعرية، المجوفة والأغشية الحلزونية، ولكل من هذه الأغشية مقدرة معينة على إنتاج المياه العذبة وإمرار الأملاح واحتجازها.

5.4.5 إزالة أيون النترات:

مع أن أيون النترات NO_3^- شديد الانحلال في الماء، ويوجد بشكل دائم في المياه الطبيعية لأن الجراثيم في البيئة تحول مركبات الأزوت المنتشرة في الطبيعة إلى أيونات النترت، إلا أن التوسع الكبير في استعمال الأسمدة الأزوتية في الزراعة، وانتشار مزارع تربية الأبقار والدواجن التي تُنتج كميات ضخمة من بقايا الحيوانات الغنية بعنصر الأزوت، فضلاً عن التزايد السريع لسكان المدن خصوصاً في البلدان الفقيرة، وعدم توافر وسائل صحية للتخلص من مياه المجاري، كل هذه العوامل أدت إلى تزايد مشاكل ارتفاع تركيز أيون النترات في المياه الطبيعية وخصوصاً المياه الجوفية. ومع أن أيون النترات NO_3^- الذي يرجع بواسطة

الجراثيم اللاهوائية في أمعاء الإنسان إلى أيون النتريت NO_2^- لا تشكل خطراً صحياً للإنسان البالغ، إلا أنه أي أيون النتريت يتدخل بعملية نقل الأكسجين في الدم في الأطفال، وتسبب ظاهرة الطفل الأزرق، لأن أجسامهم لم تطور بعد الإنزيمات اللازمة لأكسدة أيون النتريت إلى أيون نترات. لذلك تشترط قوانين سلامة مياه الشرب حداً أعلى لأيون النترات وهو 10 mg l^{-1} .

تزال أيونات النترات من المياه إما بطريقة بيولوجية عن طريق بكتريا إزالة النترة *denitrifying bacteria* التي تقوم بإرجاع أيونات النترات إلى غاز الأزوت، أو بطرق مشابهة لإزالة الأملاح المنحلة كالتقطير، وطريقة التناضح العكسي، وطريقة التبادل الأيوني.

5.5 التنقية الذاتية والطبيعية للمياه:

عندما يتعرض نهر ما للتلوث بالمياه العادمة التي لا تتضمن مواد سامة فبته بعد جريان المياه لمسافة $1 - 3 \text{ km}$ من منطقة دخول الملوثات إلى النهر فإن نسبة التلوث في النهر تتناقص أو تزول أحياناً. كذلك ولو أُلقيت المياه العادمة على التربة ثم أخذت عينات المياه من التربة على أعماق مختلفة لوجد أن المياه العادمة الراشحة في التربة فقدت العديد من الملوثات التي كانت تحملها. وعند وضع المياه العادمة في وعاء وتركها لمدة من الزمن يلاحظ في بادئ الأمر زيادة في عكر المياه. وعند توافر مصدر كافٍ للضوء تغزو الطحالب المياه وتحول لونها إلى اللون الأخضر وبعد فترة من الزمن تموت الطحالب وتترسب مع مواد أخرى وتصبح المياه أكثر نقوة وشفاء. إذن للطبيعة أو البيئة قدرة عالية على التنقية الذاتية من الملوثات. وتجري هذه العملية بواسطة عوامل فيزيائية وكيميائية وحيوية تعمل على إزالة الملوثات من البيئة. وتساعد العوامل الفيزيائية على التخلص من الملوثات العضوية عن طريق ترسيبها، إذ تؤدي التيارات المائية ولزوجة المياه التي تعتمد على درجات الحرارة دوراً مهماً في الإسراع أو الإبطاء في عمليات الترسيب. فعلى سبيل المثال تكون لزوجة المياه عند درجة حرارة 25°C نصف لزوجة المياه عند 0°C ، وهذا يعني أن المواد المترسبة تحت درجات الحرارة المنخفضة تحتاج إلى وقت أطول من الوقت الذي تحتاجه تحت درجات الحرارة

العالية. كما تقوم المياه بضخ الأكسجين اللازم لعمليات تحلل وأكسدة الملوثات. وتقوم أشعة الشمس بتبخير قسم من المياه وإعادتها إلى دورتها الطبيعية على شكل مياه نقية، وقتل بعض أنواع الجراثيم بواسطة الأشعة فوق البنفسجية.

وتقتصر العمليات الكيميائية على الأكسدة والإرجاع والتعديل والتخثير. وتعد العمليات الحيوية أهم العوامل في عملية التنقية الذاتية للمياه، إذ تشارك بها معظم الكائنات الحية التي تعيش في النظام البيئي المائي كالجراثيم والفطريات والطحالب والحيوانات وحيدة الخلية (البروتوزوا) والنباتات والأسماك وغيرها، سواء بطريقة مباشرة أو غير مباشرة. إذ تقوم الكائنات الحية الدقيقة بتفكيك المواد العضوية المنحلة والصلبة وإعادتها إلى دورتها الطبيعية. ففي المياه العادمة حديثة التشكل نجد أولا الجراثيم والفطريات المفككة للفحوم الهيدروجينية، ثم الجراثيم المفككة للبروتينات. وفي ظروف التخمير الجيدة تأتي جراثيم النترنة *Nitrification* التي تؤكسد الأمونيا إلى نترات. كما أن الحيوانات المائية الأكبر حجما تتغذى على المواد الصلبة، وتقوم وحيدات الخلية (البروتوزوا) وغيرها من الكائنات الحية بالقضاء على نسبة عالية من الجراثيم المسببة للأمراض.

6.5 معالجة المياه العادمة:

نظرا إلى زيادة حدة تلوث المياه في معظم أنحاء العالم وعدم قدرة المياه على التنقية الذاتية لابد من معالجة المياه العادمة التي تشكل أهم مصادر التلوث للحد من تلوث مصادر المياه والمحافظة على صحة البيئة والمجتمع. ويقصد بمعالجة المياه العادمة جميع العمليات التي تهدف إلى التخلص من الملوثات المائية والحصول على مياه جيدة.

توجد طرائق عدة لمعالجة المياه العادمة، ويتطلب اختيار الطريقة المناسبة لمشكلة معينة دراسة جيدة للجوانب البيئية والاقتصادية للمشكلة. وتتم معالجة المياه العادمة عموما بمرحلتين: المرحلة الأولى هي الميكانيكية والمرحلة الثانية هي الحيوية. وفي حالات خاصة تستعمل المرحلة الثالثة لإزالة بعض الملوثات الكيميائية كأيونات الفوسفات والنترات وغيرها. كما يستعمل أحيانا بعض المواد الكيميائية قبل البدء في المعالجة وذلك لرفع كفاءة العملية التي ستجرى.

1.6.5 المرحلة الأولى: المعالجة الميكانيكية

يتخلص خلال هذه المرحلة من الشوائب العضوية وغير العضوية مثل بقايا الخضار والفواكه والكرتون والأقمشة وغيرها قبل دخول المرحلة الثانية، وإذا بقيت تلك المواد فإنها ستقلل من كفاءة المرحلة الثانية. وإذا دعت طبيعة الأرض أن تُضخ المياه العادمة عبر مضخات إلى محطة المعالجة، فإن فصل هذه المواد ضروري جدا قبل ضخ تلك المياه. وتعد المرحلة الميكانيكية أساسية، ولا يمكن الاستغناء عنها في معالجة المياه العادمة المنزلية، وتشمل المصافي والأحواض الخاصة لترسيب الرمل، وتصل درجة التخلص من الملوثات في هذه المرحلة حوالي 30 % من الملوثات الموجودة في المياه العادمة.

1 - المصافي:

هي عبارة عن قضبان معدنية متوازية تتراوح المسافة بين الواحد والآخر حوالي 60 - 100 mm للتخلص من الشوائب كبيرة الحجم و 10 - 25 mm للتخلص من الشوائب الأصغر حجما. ويمكن أن تُزال هذه الشوائب التي تُعد من النفايات الصلبة عن طريق عمال محطة المعالجة، أو بواسطة أمشاط تعمل ميكانيكياً. وينتج عن هذه النفايات في المناطق الحارة روائح كريهة، لذلك لابد من التخلص منها بسرعة.

وتختلف كمية النفايات الصلبة الناتجة عن المصافي من ساعة إلى أخرى خلال اليوم. وفي الدول الصناعية نجد كميتها أقل من الكمية التي نجدها في دول العالم الثالث، نظراً إلى إقائهم العديد من المواد الصلبة في المجاري العامة. وفي بعض محطات المعالجة تُطحن المواد الصلبة مع المياه العادمة، حيث تفصل في مراحل لاحقة. ومن سلبيات هذه الطريقة زيادة كمية المواد المترسبة باستمرار، وضرورة فصل القطع القماشية التي تعطل عمل المصافي، فضلاً عن وجود النفايات الخشبية والفلينية على سطح المياه. وفي بعض الصناعات مثل صناعة الورق، تستعمل أنواع خاصة من المصافي التي تتكون من أنسجة معدنية تتراوح أحجام ثقبها 0.02 - 1 mm والاستفادة منها بإعادة تدويرها. وتستعمل هذه المصافي في بعض الحالات للتقليل من نسبة المياه في الحمأة، وكذلك في معالجة مياه الأمطار قبل تصريفها إلى المجاري.

2 – أحواض ترسيب الرمل:

تعمل أحواض ترسيب الرمل على ترسيب المواد الصلبة الثقيلة ذات الحجم $0.02 - 2 \text{ mm}$ من المياه العادمة، كما يمكن أن تترسب هنا بعض المواد العضوية. وهناك نوعان من أحواض ترسيب الرمل:

أ – الأحواض المستطيلة التي تحتوي على كاسحة لجمع الرمل، وتكون سرعة حركة المياه فيها 0.3 m s^{-1} .

ب – الأحواض الدائرية وهنا يتم إدخال المياه العادمة دائريا لتسهيل عملية الترسيب. وهذه الأحواض أكثر اقتصادية من الأحواض المستطيلة، ولكنها أقل كفاءة في ترسيب الرمال.

3 – إزالة الزيوت والدهون:

بعد تصفية المياه العادمة بواسطة المصافي وأحواض ترسيب الرمل تبقى بعض المواد الصلبة والسائلة عائمة على سطح المياه، ولا بد من التخلص منها لرفع كفاءة عمليات المعالجة، ومن هذه المواد الزيوت والدهون. وتنتج الزيوت والدهون عن المطاعم الكبيرة والمسالخ ومصانع الأعلاف الحيوانية من جيف الحيوانات، وتصنيع الأسماك، ومصانع الزيوت والسمنة، ومعاصر الزيتون وغيرها. ويجب ملاحظة أن الزيوت المعدنية لا يسمح لها بالدخول إلى المجاري العامة، لأنها قد تتسبب تعطيل عملية المعالجة بأكملها. وتفصل الزيوت والدهون والمواد الطافية الأخرى بواسطة كاشطات متحركة على سطح الماء.

ويمكن أن تستعمل أحواض ترسيب الرمل في بعض محطات المعالجة نفسها في التخلص من الزيوت والدهون، وذلك بإضافة كاشطات على سطح المياه لإزالة هذه المواد من سطح المياه. هذا ويمكن أيضا جعل بعض المواد ذات الكثافة الأعلى من المياه تطفو على السطح عند ضخ الهواء في المياه، فتصعد بعض المواد مع فقاعات الهواء إلى سطح الماء، وتعلق مع المواد الطافية، وتسمى هذه العملية بالتعويم *Flotation*.

4 - أحواض الترسيب الابتدائية:

تتخصص وظيفة أحواض الترسيب الابتدائية في ترسيب أكبر كمية ممكنة من المواد العالقة التي يقل حجمها عن 0.2 mm . وتُستعمل هذه الأحواض ليس فقط في المرحلة الميكانيكية وإنما أيضاً في المرحلة الحيوية أو الثانية لترسيب الحمأة. ويتحكم في ترسيب المواد من المياه العادمة عوامل عديدة من أهمها: كثافة المواد العالقة، وحجمها، وكثافة المياه العادمة، وسرعة حركة المياه العادمة في الحوض، فضلاً عن مدة بقائها.

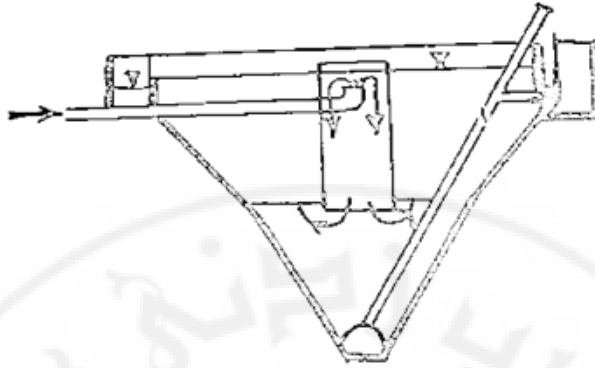
تُفصل المواد المترسبة في الأحواض إما بالطريقة اليدوية، أو بالطريقة الأكثر شيوعاً في الوقت الحاضر، وهي الميكانيكية. وتوجد أحواض الترسيب الابتدائية في عدة أشكال، وتعتمد أشكالها على كمية المياه العادمة في المحطة، والمساحة المتاحة للمحطة، وطريقة المعالجة. وبرز أشكالها:

أ - الأحواض المستطيلة: هي التي ترسب المواد في رؤوس أهرامات معكوسة في أسفل الحوض، ومنها تُضخ المواد المترسبة. ويبين الشكل (4.5) نموذجاً لأحد أحواض الترسيب المستطيلة.



الشكل (4.5) حوض ترسيب مستطيل

ب - الأحواض الدائرية التي تحتوي على كاسحات أرضية تجمع المواد المترسبة أمامها وتقذفها في محور الحوض الذي يكون أيضاً على شكل هرم مقلوب، حيث تُضخ المواد المترسبة. ويبين الشكل (5.5) نموذجاً لأحد الأحواض الدائرية.



الشكل (5.5) حوض ترسيب دائري

2.6.5 المرحلة الثانية: المعالجة الحيوية

تبدأ هذه المرحلة بعد معالجة المياه العادمة ميكانيكياً. وتهدف المعالجة الحيوية إلى تفكيك المواد العضوية التي بقيت في المياه العادمة بعد تنفيذ المرحلة الميكانيكية، وذلك بواسطة الكائنات الحية الدقيقة المحللة. وتؤدي الكائنات الحية الدقيقة الدور الرئيس في هذه المرحلة، فالمياه العادمة، وخصوصاً المنزلية والزراعية، تحتوي على أعداد هائلة من الجراثيم والفطور وغيرها من الكائنات الحية التي تقوم بعملية التنقية.

ولضمان كفاءة عالية لهذه الكائنات الحية في تنقية المياه يجب أن تتوفر لها الشروط

الآتية:

- 1 - درجة حرارة ملائمة.
- 2 - توافر كميات كافية من المواد العضوية والأملاح.
- 3 - توافر كمية كافية من الأكسجين المنحل في المياه.
- 4 - منع وجود أي مواد ذات سمية للكائنات الحية والنباتات.
- 5 - وسط متعادل في مجال $pH = 6.5 - 8$

وفي المرحلة الثانية يمكن معالجة المياه العادمة بعدة طرائق، إذ تُختار الطريقة الملائمة وفق طبيعة المناخ في منطقة المعالجة، ونوعية المياه العادمة، والكثافة السكانية وغيرها:

1- استعمال التربة في معالجة المياه العادمة:

تُستعمل التربة في معالجة المياه العادمة عند توافر مساحات واسعة من الأراضي البعيدة عن مصدر المياه. وتعد هذه الطريقة من الأساليب المناسبة في دول العالم الثالث، خصوصاً ذات المناخ الجاف وشبه الجاف نظراً إلى انخفاض كلفتها الاقتصادية، وسهولة تطبيقها ورفعها لكفاءة الإنتاج الزراعي والحراري.

ونظراً إلى احتمالية انتقال الأمراض من المياه العادمة إلى الإنسان والحيوان عند استعمال التربة للتخلص من المياه العادمة لابد من حماية المواطنين بالوسائل الآتية:

أ - معالجة المياه ميكانيكياً وبكفاءة عالية للتخلص من بويض الديدان المعوية، والمواد الممرضة والعالقة التي تتسبب في إغلاق مسامات التربة، وتمنع صرف المياه، وما يترتب عليه من تجمع المياه فوق سطح التربة لتصبح بيئة مناسبة لتكاثر الحشرات، وانبعاث الروائح كريهة.

ب - زراعة حواجز نباتية لإعاقة طيران البعوض والذباب، وانتشار روائح كريهة.

ج - تربية الطيور التي تتغذى على الحشرات وحمايتها.

د - إبعادها عن التجمعات السكنية بمسافة لا تقل عن 5 km .

هـ - إبعادها عن مصادر المياه.

وبعد المعالجة الميكانيكية للمياه تصرف المياه العادمة إلى التربة وتختلف كمية المياه العادمة التي تستطيع التربة أن تستوعبها حسب الظروف المناخية السائدة في المنطقة من درجات حرارة (تبخر)، وكميات تسرب المحتوى المائي عمق التربة، ونوعية المزروعات قبل الري حيث أن بعض أنواع النباتات يحتاج إلى كميات كبيرة من المياه.

وللتربة قوة تنقية عالية من حيث تفكيك المواد العضوية وقتل الجراثيم المسببة للمرض. وتتم عملية التنقية بواسطة:

أ - الترشيح داخل التربة.

ب - الكائنات الحية المحللة التي تعيش بأعداد هائلة في التربة.

ج - النباتات الخضراء التي تمتص المياه ومعظم الملوثات التي تكون بالنسبة إليها مغذيات نباتية مثل النترات والأمونيوم والفسفات وغيرها. كما أنها تنتج وتبخر قسما من المياه إلى الغلاف الجوي، وبذلك تعيد قسما من المياه إلى الدورة المائية.

2 - استعمال برك الأكسدة:

تمثل برك الأكسدة بركا بأحجام مختلفة يتراوح عمق الواحدة منها من 50 - 150 cm، وتجمع فيها المياه المعالجة ميكانيكيا من أجل المعالجة الطبيعية بواسطة أشعة الشمس والأكسجين الجوي اللذين ينشطان البكتيريا الهوائية بهدف تحليل المواد العضوية. وتتوقف كفاءة عمل هذه البرك على عدة عوامل:

1 - شدة الإشعاع الشمسي على مدار السنة - 2 - درجة الحرارة - 3 - سرعة الرياح - 4 - معدل التبخر - 5 - الفترة الزمنية التي تمكثه المياه في هذه البرك - 6 - طريقة صرف المياه العادمة بعد المعالجة.

ولنجاح هذه الطريقة في معالجة المياه العادمة لابد من مراعاة الشروط الآتية:

- 1 - عدم السماح بحدوث تحلل لا هوائي في برك الأكسدة.
- 2 - توفير كمية كافية من الأكسجين.
- 3 - إزالة الحماة المترسبة التي تقل كميته كلما زادت كفاءة المعالجة السابقة الميكانيكية قبل دخولها إلى برك الأكسدة.

وتعيش في برك الأكسدة وتكاثر أعداد كبيرة، وأنواع متعددة من الطحالب الخضراء التي تستفيد من المواد الناتجة عن تحلل المواد العضوية مثل غاز ثنائي أكسيد الكربون والأزوت والفسفات، وفي الوقت نفسه تعطي الأكسجين الناتج عنها خلال عملية التركيب الضوئي. وبالرغم من فائدة الطحالب في إعطاء الأكسجين للجراثيم المحللة الهوائية، فقد تصبح عبئا عليها إذا تكاثرت بدرجة كبيرة، ثم ماتت كميات كبيرة منها، الأمر الذي يزيد من كمية المواد العضوية في المياه، وبالتالي يزيد من الملوثات العضوية. لذلك يجب دائما الحد من كميات الطحالب بواسطة تربية بعض أنواع الحيوانات التي تتغذى عليها.

فضلا عن البرك المهيأة طبيعيا، يوجد برك أكسده تهوى صناعيا. إلا أن أحجام هذه البرك يكون أصغر. وتهوى اصطناعيا عن طريق ضخ الهواء داخل المياه، أو بواسطة قلابات ميكانيكية تحدث اضطرابات وحركات في سطح المياه وهذا يساعد المياه على امتصاص الأكسجين الجوي، و خلط مياه البركة مع بعضها البعض، وهذا يكفل انتظام توزيع الأكسجين والمواد العضوية بكامل أجزاء البركة وعمقها. وتزيد هذه العملية من نشاط الكائنات الحية المحللة.

3 -المرشح الحيوي: *Biofilter*

هو عبارة عن برج ذي جدران وأرضية غير نفوذة، ويُملأ بقطع حجارة بركانية تمتلك مساحة سطح نوعية كبيرة أو غيرها من المواد كالقطع البلاستيكية التي أخذت اليوم تحتل مركزا مهما في هذا المجال.

بعد معالجة المياه العادمة ميكانيكيا تمرر هذه المياه بواسطة أنابيب تخرج من وسط المرشح لترش المياه في الهواء على شكل رذاذ لتمتص الأكسجين. وبعدها تسقط على سطح البرج، نتمر خلال المرشح إلى أسفل البرج، وتصرف بعد أن تكون قد عولجت حيويا. وتهوى المرشحات الحيوية بواسطة مضخات هواء من أسفل إلى أعلى. أما الرشاشات فهي غالبا ما تكون على شكل نوافير ثابتة توزع المياه على المرشح بواسطة أنابيب ذات قطر يتراوح بين 7 - 10 cm. وتوضع هذه الأنابيب على سطح المرشح، بحيث تكون المسافة بين الأنبوب والآخر حوالي متر ونصف. ويوجد في كل أنبوب عدد من الثقوب على مساحات محددة يركب بها نافورة رشاشة تقوم برش المياه دائريا على مساحة محسوبة.

تأخذ المرشحات الحيوية غالبا الشكل الدائري. وفي بعض الأحيان تأخذ الشكل المربع. ويعتمد ارتفاع البرج على درجة تركيز المياه العادمة، فكلما كانت المياه العادمة مركزة كان ارتفاع البرج أعلى حتى تكون فترة المعالجة أطول.

وتعد المرشحات الحيوية ذات فائدة كبيرة لمحطات التنقية الصغيرة، وبعض أنواع المياه العادمة الصناعية. وتمتاز هذه الطريقة بقلّة استهلاكها للطاقة، وقلّة تكلفة البناء والصيانة. أما السلبات التي تمتاز بها المرشحات الحيوية فهي:

- ا - يعطي البناء العالي لبرج المرشح الحيوي منظرا غير مرغوب فيه.
- ب - حاجة المحطة لمساحة واسعة من الأراضي.
- ج - يقلل وجود الزيوت المعدنية من كفاءة المرشحات الحيوية.
- د - إمكانية تعرضه للتجمد في فصل الشتاء في المناطق الباردة.
- هـ - انبعاث الرائحة الكريهة في فصل الصيف، لذا يجب أن تبعد المحطة مسافة لا تقل عن 400 m عن أقرب تجمع سكاني.

و - انتشار ذبابة بسيشودا *Psychoda*، وهي عبارة عن ذبابة تعيش وتتكاثر في الطبقات السفلية للمرشح الحيوي. وتكافح هذه الحشرات بالمبيدات والكلور، وهذا يترك تأثيرا سلبيا في كفاءة المعالجة، ويمكن الحد من هذه المشكلة عن طريق زراعة نباتات الكرمة في المنطقة المحيطة بالمحطة وداخلها بسبب انجذاب هذه الحشرة لأوراق العنب، كما يمكن تربية بعض أنواع الطيور التي تتغذى على هذه الذبابة.

4 - الحمأة المنشطة: *Activated Sludge*

تعتمد طريقة الحمأة المنشطة في تنقية المياه العادمة على نفس مبدأ التنقية الطبيعية للمياه. غير أنه في طريقة الحمأة المنشطة تكون الكائنات الحية الدقيقة التي تقوم بعملية التنقية بأعداد أكبر وفي مساحة أقل، وتتراوح مساحة السطح النوعي للكائنات الحية ما بين 2000 - 10000 m⁻³ من حجم حوض التهوية، لذلك فإن الأعداد الهائلة من الكائنات الحية الدقيقة الهوائية بحاجة لكميات كبيرة من الأكسجين المنحل الذي يُضخ إليها.

بعد المعالجة الميكانيكية تدخل المياه العادمة إلى حوض التهوية، حيث تهوى بتمرير الهواء من خلالها، ثم تُقلب بعد خلطها بنسبة معينة من الحمأة المنشطة. وتحتوي هذه الحمأة على أعداد هائلة من الكائنات الحية الدقيقة تُنشط ويزداد عددها بواسطة التهوية والتقليب مع المياه العادمة، حيث تقوم هذه الكائنات الحية بتفكيك المواد وتحولها إلى مواد لا عضوية ثابتة. وتتلاصق الملوثات مع الجراثيم في بدء العملية مكونة قطعا صغيرة تشبه الإسفنج تسمى

لبادة *Flocs*، ويمكن ترسيبها بأحواض الترسيب النهائية، ويعاد قسم من هذه الحمأة إلى حوض التهوية بينما نتخلص من الباقي.

ومن إيجابيات هذه الطريقة بالمقارنة مع طريقة المرشح الحيوي:

1 - يتراوح معدل فعاليتها بين 75 - 95 % و عدم تأثرها بحرارة الصيف أو الشتاء.

2 - عدم انتشار روائح كريهة، وعدم وجود الذباب. لذا يمكن إنشاؤها بالقرب من المناطق السكنية.

3 - سهولة الصيانة، ولا تحتاج إلى كثير من الأيدي العاملة.

4 - مساحة الأرض التي تحتاجها أقل من تلك للمرشح الحيوي.

5 - نوعية الحمأة الناتجة تكون أفضل من سابقتها.

أما سلبيات هذه الطريقة بالمقارنة مع المرشح الحيوي:

1 - استهلاكها العالي للطاقة.

2 - تحتاج إلى إشراف فني عالي المستوى.

3 - يؤدي وجود مخلفات صناعية إلى صعوبات في التشغيل.

ويوجد حديثاً نوع من المعالجة الحيوية يجمع بين المرشح الحيوي والحمأة المنشطة يسمى بالقرص الحيوي الدوراني، ويتكون من صفائح دائرية تدور حول محور ثابت. وتترتب هذه الصفائح فوق بعضها البعض بحيث تكون الصفيحة الأولى ملساء والصفيحة الثانية متعرجة، وتبعد الصفيحة الواحدة عن الثانية مسافة تتراوح بين 30 - 50 mm. تُصنف هذه الصفائح على محور حتى يصل طولها إلى 7 m، وبذلك نحصل على مساحة نوعية عالية جداً.

تركب هذه الصفائح على حوض إسمنتي بحيث تغمر إلى أقل من نصفها بالمياه العادمة الموجودة بالحوض، ثم تدار ببطء، وفي أثناء دوران هذه الصفائح داخل المياه العادمة تدخل المياه العادمة وما تحتويه من كائنات حية مفككة خلال الفراغات الموجودة بين الصفائح

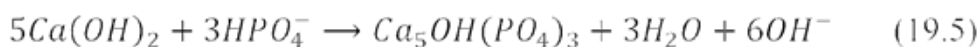
البلاستيكية مكونة الغشاء الحيوي (غشاء رقيق من الكائنات الحية الدقيقة) الذي يقوم بعملية المعالجة نفسها.

3.6.5 المرحلة الثالثة: (المعالجة الثالثة)

تحتوي المياه العادمة المعالجة بالمرحلتين الأولى والثانية على مخلفات أخرى مثل الفسفات والنترات وأملاح ثقيلة، ومركبات عضوية صعبة التحلل، وغيرها من المواد، وذلك حسب نوعية المياه العادمة. ولحماية مصادر المياه من دخول هذه الملوثات تقوم بعض دول العالم بمعالجة المياه بطرائق مختلفة تدعى جميعها بالمرحلة الثالثة. ويتوقف اختيار الطريقة المناسبة لمعالجة المياه العادمة في المرحلة الثالثة على نوعية المواد أو الملوثات المتبقية في المياه المراد التخلص منها.

١- إزالة عنصر الفسفور: تساعد وجود كمية الفسفور المتوافرة في المياه عادة على نمو الطحالب المائية بسبب ضعف انحلال مركبات الفسفور في الماء، وترسبها السريع إلى القاع، وهذا يجعلها غير متوافرة للكائنات التي تعيش في الماء التي تحتاج إلى هذا العنصر المهم لنموها. تؤدي زيادة كمية الفسفور التي تصل إلى المياه من مصادر غير طبيعية كمياد المجاري أو مياه الصرف الناتجة عن غسل الأراضي الزراعية أو النشاطات الصناعية، خصوصا الصناعات الغذائية وصناعة المنظفات، إلى ظاهرة فرط النمو الطحلي والموت المتسارع للمسطح المائي. في المقابل تؤدي عمليات المعالجة الأولية والثانوية للمياه إلى إزالة قسم مهم من مركبات الفسفور المنحلة في المياه، ولكن حساسية بعض المسطحات المائية لعنصر الفسفور فضلا عن ارتفاع نسب تلوث المياه بمركبات الفسفور نتيجة التوسع الكبير باستعمال هذه المركبات في الزراعة والصناعة يستلزم في بعض الأحيان إجراءات للحد من كمية الفسفور التي تصل إلى مسطح مائي بوسائل عديدة منها معالجة مياه المجاري لنزع ما تبقى من عنصر الفسفور قبل التخلص منها في المسطح المائي.

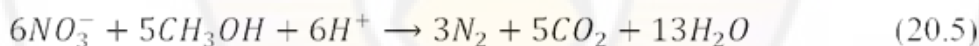
في أكثر الطرائق شيوعا في الوقت الحالي، يُنزع عنصر الفسفور من الماء عن طريق ترسيب أيونات الفسفات على شكل مركب هيدروكسي أباتيت باستعمال مادة الجير حسب المعادلة:



كما يمكن ترسيب الفسفور باستعمال مركبات أخرى مثل $Al_2(SO_4)_3$ أو $FeCl_3$ أو $MgSO_4$.

تشير بعض الدراسات الحديثة إلى وجود إمكانية نزع عنصر الفسفور من الماء بواسطة عملية ترشيح خلال طبقة من مادة الألومينا Al_2O_3 التي تستطيع امتزاز مركبات الفسفور المنحلة في الماء ، ولكن تكلفتها الاقتصادية عالية.

ب -إزالة عنصر الأزوت: تأتي إزالة عنصر الأزوت من مياه الصرف الثاني في الأهمية بعد عنصر الفسفور بسبب تأثير هذا العنصر في نمو الطحالب في المسطحات المائية. يوجد عنصر الأزوت في مياه المجاري الخارجة من المعالجتين الأولية والثانوية بشكل رئيس على شكل أيونات النترات الناتجة عن عملية أكسدة أيونات الأمونيوم ومركبات الأزوت العضوية بواسطة بكتيريا النترية. وتستخدم في عصرنا الحالي طريقة بيوكيميائية للتخلص من أيونات النترات باستعمال جراثيم تقوم بإرجاع أيونات النترات إلى غاز الأزوت بوجود عامل مرجع مثل مركب الغول الميثيلي حسب المعادلة:



كما يمكن نزع أيونات النترات من المياه بطرائق فيزيائية كالقطير والتناضح العكسي والتبادل الأيوني.

7.5 معالجة المياه الصناعية:

تحتاج كثير من العمليات الصناعية كعمليات استخراج النفط وتوليد الطاقة الكهربائية والصناعات الإلكترونية والصناعات الغذائية إلى مياه بمواصفات خاصة ، وهذا يستلزم معالجة المياه المستخرجة من المصادر المائية كالأنهار والمحيطات والابار قبل استعمالها، وتشمل هذه المعالجة عادة عملية تنقية للمياه لإزالة المواد المنحلة والعالقة باستعمال إحدى الطرائق المذكورة سابقا: كالفلترية، وطريقة التناضح العكسي وغيرها، تليها معالجة كيميائية فتضاف مواد توفر للمياه المواصفات المطلوبة كمانع للتآكل وتشكل القشور ، ومضاد للجراثيم في الصناعات الغذائية، ومثبت للبوليمرات العضوية في عمليات استخراج النفط.

أما المياه العادمة الناتجة عن العمليات الصناعية التي تحتوي عادة على المنتجات الجانبية والفضلات، وبقايا المواد الأولية المستعملة في العملية الصناعية، فتتشرط قوانين سلامة البيئة معالجة هذه المياه قبل ضخها إلى أحد المسطحات المائية أو إعادة استعمالها. تشمل هذه الملوثات الصناعية الواجب إزالتها عددا كبيرا من المواد ذات الخصائص الكيميائية والفيزيائية المتنوعة، كأيونات المعادن الثقيلة، والمركبات العضوية السامة، والزيوت والمواد العضوية الطبيعية كالبروتينات والسكريات، وهذا يستلزم تنوعا كبيرا في طرائق المعالجة اللازمة.

تُصنف الطرائق المستعملة لمعالجة المياه العادمة الصناعية في طرائق فيزيائية أو كيميائية أو بيولوجية. تشمل الطرائق الفيزيائية عمليات الكشط الميكانيكي لسطح المياه لفصل الزيوت والشحوم، وعمليات التبادل الأيوني، والترشيح باستعمال أغشية دقيقة والامتزاز على سطح دقائق الفحم المنشط والتقطير والاستخلاص باستعمال المحلات، ونزع المركبات القابلة للتطاير ببخار الماء، والترسيب بالتثقيب. أما الطرائق الكيميائية فتشمل ترسيب الأيونات المعدنية، وأكسدة المركبات العضوية، وأيونات السيانيد، وإرجاع أيونات الكروم السداسي وعمليات التحلل والتخثير ومعادلة المياه الحمضية أو القلوية والأكسدة الإلكتروكيميائية. بينما تشمل المعالجة البيولوجية طرائق التنبوية المستمرة والترشيح والانسحاب البطيء والحماة المنشطة، وإزالة عنصر الأزوت بواسطة البكتيريا، وإرجاع المركبات العضوية بواسطة البكتيريا اللاهوائية، ومن الطرائق التي لم تُذكر سابقا في معالجة المياه الصناعية هي:

1.7.5 نزع الأيونات المنحلة بعمليات التبادل الأيوني:

استعملت عمليات التبادل الأيوني منذ زمن طويل لإزالة الأملاح المنحلة من المياه باستعمال مواد طبيعية كأحجار الزيوليت. أما المبادلات الأيونية الصناعية فقد ظهرت في بدايات القرن الماضي مع تحضير الفحم المسلفن *Sulfonated Coal* والزيوليت الصناعي التي استعملت في نزع قساوة المياه للاستعمالات الصناعية (الشكل 6.5).

نتيجة لتطور علم البوليمرات في العقود الأخيرة حضر عدد من الراتنجات القادرة على مبادلة مجموعة كبيرة من الأيونات الموجبة والسالبة بكفاءة عالية وكلفة منخفضة، وهذا جعل هذه التقنية الأكثر شيوعاً في معالجة المياه في التطبيقات الصناعية والمخبرية.

الشكل (6.5)

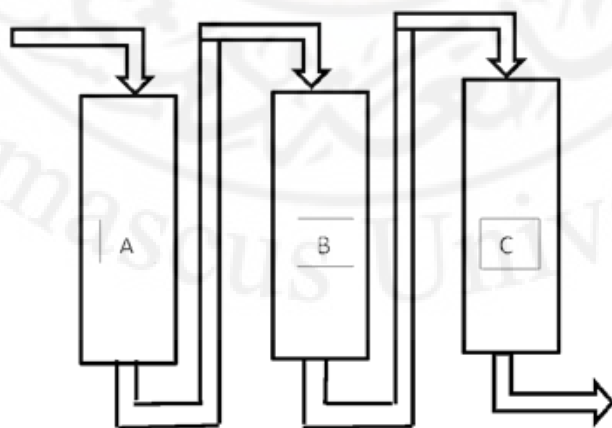
تُصنع المبادلات الأيونية الحديثة من بوليمير الستيرين *Styrene*، وثنائي فينيل بنزن *Divinylbenzene* المضاف إلى زمرة الكبريتات الحمضية القوية SO_3H^- لتحضير مبادلات أيونية موجبة، أو زمرة كلور ميثيل أمونيوم $N(CH_3)_3Cl$ لتحضير مبادلات أيونية سالبة كما موضح في الشكل (7.5)

الشكل (7.5)

تدخل المياه خلال عملية المعالجة من أعلى سلسلة من الأبراج الحاوية على حبيبات الراتنجات المبادلة على شكل طبقات يتراوح سمكها بين 70 - 150 cm، حيث تتوزع المياه على سطح المبادلات الأيونية وتتم عملية التبادل ثم تخرج من أسفل البرج إلى الوحدة التي تليها. تحتوي الأبراج عادة على نوع واحد من المبادلات الأيونية سالبة أو موجبة لتسهيل عملية غسلها بهدف إعادة تنشيطها عندما تصبح مشبعة بالأيونات المنزوعة. إلا أنه في حالات خاصة حسب حاجة المياه المعالجة يمكن خلط المبادلات الأيونية الموجبة والسالبة ضمن وحدة المعالجة، وتحتاج عندها عملية إعادة التنشيط إلى فصل المبادلات الأيونية الموجبة عن السالبة لاختلاف نوعية المحاليل اللازمة لعملية الغسل (الشكل 8.5).

تشمل عملية إعادة تنشيط حبيبات المبادلات الأيونية ثلاث خطوات رئيسية:

- 1 - عملية الغسل العكسي: وفيها تمر مياه الغسل في الاتجاه المعاكس لعملية المبادلة (أي من الأسفل إلى الأعلى) لإزالة المواد العالقة من الحبيبات، وتفريق الحبيبات المتلاصقة.
- 2 - عملية التنشيط: وفيها تدخل محاليل كيميائية خاصة حسب نوع المبادل الأيوني كحمض الكبريت ومحلول ملح الطعام وغيرها من أعلى البرج لإزالة الأيونات المبادلة وإشباع الحبيبات بأيونات H^+ و Cl^- اللازمة في عمليات المعالجة.
- 3 - الخطوة الأخيرة: وهي عملية غسيل بالماء النقي لإزالة أي آثار من المحاليل الكيميائية من الخطوة السابقة.



الشكل (8.5)

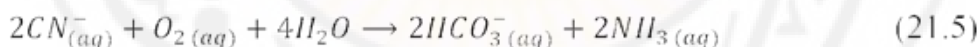
تستعمل عمليات التبادل الأيوني في الوقت الحالي لنزع عدد كبير من الأيونات الموجبة والسالبة من المياه كأيونات الحديد والمنغنيز والكالسيوم والمغنسيوم والزرنيخ والنحاس والنترات والكبريتات والكبريتيت والبيكربونات والفور وفوق الكلوريت وغيرها.

2.7.5 إزالة أيونات السيانيد CN^- :

تستعمل أملاح السيانيد بشكل واسع في عمليات التعدين وتنقية المعادن، وفي أعمال الطلاء الكهربائي لمعادن الذهب والنيكل والكاديوم بسبب قدرتها على تشكيل روابط قوية مع المعادن.

نتيجة لهذا الاستعمال كثيرا ما تحتوي المياه الخارجة من هذه العمليات على أيونات السيانيد شديدة السمية للكائنات الحية بسبب تعطيلها للإنزيمات الحاوية على أيونات معدنية. تلزم قوانين حماية البيئة في معظم دول العالم المنشآت الصناعية التي تستعمل أملاح السيانيد معالجة المياه العادمة الحاوية على هذه الأيونات السامة والشديدة الثبات الكيميائي قبل صرفها إلى البيئة لاسيما أن ارتفاع حموضة المياه الحاوية على هذا الأيون يؤدي إلى انطلاق غاز سيان الهيدروجين HCN شديد السمية.

تعتمد معظم طرق التخلص من أيون السيانيد على أكسديتها إلى ثنائي أكسيد الكربون باستعمال مؤكسيدات قوية كغاز الأكسجين المنحل أو غاز الكلور حسب المعادلتين الآتيتين:



3.7.5 إزالة أيونات المعادن الثقيلة:

يتخلص عادة من أيونات المعادن الثقيلة في المياه عن طريق ترسيبها في وسط قلوي على شكل أملاح الهيدروكسيد $M(OH)_n$. لأن معظم هيدروكسيدات المعادن الثقيلة قليلة الانحلال في الماء. تعاني هذه الطريقة من مشكلتين رئيسيتين، تنبع المشكلة الأولى من حقيقة أن انحلال هيدروكسيدات المعادن المختلفة في الماء يختلف بشكل كبير مع اختلاف قلوية المياه.

فمثلاً يصل انحلال هيدروكسيد النيكل $Ni(OH)_2$ إلى حدوده الدنيا في مجال $pH = 10.5 - 11$ بينما يصل إلى الحدود الدنيا بالنسبة إلى هيدروكسيد الكروم $Cr(OH)_3$ في مجال $pH = 7.5 - 8$. نتيجة لهذا الاختلاف، تستلزم هذه الطريقة لترسيب المعادن عدة خطوات لتعديل قلوية المياه والتحكم بها بشكل كبير لترسيب أكبر كمية ممكنة من المعادن إذا احتوت المياه العادمة على مجموعة من هذه المعادن.

المشكلة الثانية لهذه الطريقة تتمثل باحتمال وجود عملاء مخيلية *Chelating agents* للمعادن في المياه العادمة تشكل معقدات معدنية *Metal complexes* منحلّة، وهذا يمنع ترسيبها بواسطة أيونات الهيدروكسيد. من أهم العوامل الرابطة التي توجد في المياه العادمة الصناعية أيونات السيترات ومركب الأمونيا والـ *EDTA* وحمض الليمون، إذ يتوجب نزع هذه المواد من المياه قبل ترسيب المعادن بواسطة هيدروكسيد الصوديوم أو البوتاسيوم.

يمكن أيضاً ترسيب المعادن الثقيلة على شكل أملاح الكبريت مثل NiS عن طريق معالجة المياه بملح كبريت الصوديوم Na_2S ، إلا أن هذه الطريقة قليلة الاستعمال عملياً بسبب تكلفتها العالية، ولأنها تُخلف أيونات الكبريت S^{2-} السامة في المياه.

تُفتح عمليات الترسيب بأنواعها كميات كبيرة من النفايات الصلبة *Sludge* الحاوية على المعادن الثقيلة التي يجب التخلص منها بطرائق ملائمة تشمل عادة دفنها في حفر مبطنّة لمنع انحلال هذه المعادن وتسربها إلى البيئة من جديد.

4.7.5 إزالة مشتقات الفينول السامة:

تمثل المياه العادمة الناتجة عن عملية عصر الزيتون لاستخراج الزيت واحدة من أهم المشاكل البيئية التي تواجه قطاع الصناعات الغذائية المهم في العديد من دول العالم وخصوصاً الواقعة في منطقة البحر المتوسط. تحتاج عملية استخلاص الزيت من الثمرة التي غالباً ما تجري بطرائق قديمة في معاصر صغيرة موزعة في مناطق سكنية إلى كمية كبيرة من المياه النقية التي تخرج في نهاية العملية محملة بالمواد العضوية والدقائق الصلبة وبقايا الزيت المستخرج. تضم المواد العضوية الناتجة عن عملية العصر مشتقات مركب الفينول السامة

للبكتيريا والنباتات بتر اكيز عالية كالتى توجد بها في المياه العادمة كما يبين الجدول (5.5) خصائص ومحتوى المياه من العملية.

جدول (5.5)

6 - 4.5	درجة الحموضة pH
gL^{-1} 35 - 5	دقائق صلبة معلقة
gL^{-1} 70 - 65	BOD
0.3 - 10 % (وزن)	بقايا زيوت
0.5 - 7.5 %	بروتينات
5 - 1.5 %	مركبات غوية
~ 17 %	مركبات فينولية
2 - 8 %	سكريات
1 - 1.5 %	بكتينات وتانينات

في كثير من الدول النامية يُتخلص من المياه الملوثة الناتجة من المعاصر الصغيرة الموزعة في المناطق السكنية عن طريق المجاري، أو بصرفها مباشرة إلى الأنهار، وشواطئ البحار، إذ تؤدي إلى تدهور بيئي خطير. وفي مناطق أخرى يجري تجميع هذه المياه في حفر ضحلة لتبخير المياه بأشعة الشمس وهذا قد يؤدي إلى تلوث المياه الجوفية. أما في الدول المتقدمة حيث تلزم قوانين حماية المصادر المائية معالجة المياه الملوثة قبل صرفها، فقد طُورت تقانات حديثة لعصر الزيتون تتطلب كميات أقل بكثير من المياه من التقانات التقليدية، كما طُورت وسائل لمعالجة المياه العادمة الملوثة لفصل الدقائق الصلبة والمواد العضوية بما فيها الفينولات السامة قبل صرفها أو إعادة استعمال المياه. تشمل هذه العمليات المراحل الآتية:

- 1 - ترشيح المياه خلال طبقة من الرمال لفصل الدقائق الصلبة المعلقة.
- 2 - تمرير المياه فوق راتنجيات خاصة لامتزاز المركبات الفينولية بشكل انتقائي حيث يمكن في مراحل أخرى استخلاص هذه المركبات ذات القيمة الاقتصادية.

3 - فصل بقية المواد العضوية المنحلة بتمرير المياه على طبقة من الفحم المنشط أو خلال غشاء نصف نفوذ ضمن عملية التناضح العكسي *Reverse Osmosis* المذكورة سابقاً.

لم تقتصر العملية على معالجة المياه إنما تعدتها لتشمل معالجة التلوث من مصدره بالتقليل من كمية المياه اللازمة المستخدمة لسحب الزيت من جدران الخلايا المثمرة بحلميتها من خلال استخدام إنزيمات تسهم في حنمية جدران الخلايا المكونة من البكتينيات والسيليلوز وتساهم في رفع مردود الزيت المستخرج في أقل حجم من المياه.

فضلاً عن طرائق المعالجة المذكورة أنفاً تستخدم في بعض دول العالم مثل مصر وجنوب أفريقيا والولايات المتحدة أراض مزروعة بنبات القصب فوق طبقة من الرمل والحصى لتسهيل انسياب المياه كمعامل طبيعية لمعالجة المياه الناتجة من عملية عصر الزيتون. تعتمد هذه الطريقة في المعالجة البيولوجية على طبيعة نبات القصب الذي يمتص غاز الأكسجين من الهواء ويحرره من الجذور إلى التربة المغمورة بالماء. يشكل هذا الوسط الغني بالأكسجين بيئة ملائمة لنمو الجراثيم الهوائية القادرة على استهلاك المركبات العضوية المنحلة في الماء وأكسديتها إلى مركبات بسيطة. من المميزات الأخرى لهذا النبات توافر أنواع عديدة تختلف في طبيعة نموها ومقاومتها لأنواع محددة من المواد السامة كالفينولات والمعادن الثقيلة ومركبات الـ *PCB* وغيرها.

5.7.5 أكسده الملوثات العضوية عالية الثبات الكيميائي:

تفضل طرائق معالجة المياه التقليدية كطريقة الترشيح بالانسياب البطيء والحماة المنشطة عادة في التخلص من المركبات العضوية الاصطناعية عالية الثبات التي توجد في المياه بتركيز صغيرة كمركبات الكلور العضوية بسبب ثباتها الكيميائي العالي ومقاومتها للأكسدة، ولذلك طوّر العلماء طرائق كيميائية تستخدم مؤكسدة قوية جداً لتحطيم هذه المركبات وتحويلها إلى مركبات، غير ضارة.

تعتمد معظم هذه الطرائق على توليد جذر الهيدروكسيل $OH^{\bullet}$ في المياه الذي يتفاعل مع المركبات العضوية المنحلة بتفاعلات شبيهة بتفاعلاته في الغلاف الجوي مع المركبات

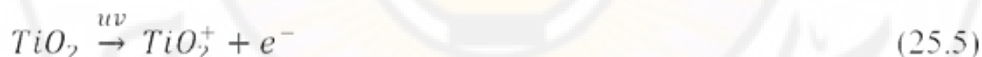
العضوية ضمن ظاهرة الضباب الدخاني الكيميائي الضوئي. مثال على هذه التفاعلات تفاعل جذر الهيدروكسيل مع مركب ثلاثي كلور الإيثين وهو محل شائع في التطبيقات التجارية والصناعية، وملوث رئيس للمياه الجوفية في مناطق عديدة من العالم:



يمكن توليد جذر الهيدروكسيل في المياه بإضافة مركب الماء الأكسجين H_2O_2 إلى المياه المعالجة، ثم تفكيك المركب بواسطة الأشعة فوق البنفسجية:



كما يمكن توليد جذر الهيدروكسيل في المياه بطريقة التحفيز الضوئي *Photocatalytic* باستعمال وسيط النصف الناقل أكسيد التيتانيوم TiO_2 . يؤدي تعريض أكسيد التيتانيوم للأشعة البنفسجية عالية الطاقة إلى انطلاق إلكترون من هذه المادة نصف الناقلة، وتشكل أيون موجب على سطح الوسيط. يتفاعل هذا الأيون الموجب مع أيونات الهيدروكسيل السالبة في الماء مولدة لجذر الهيدروكسيل حسب المعادلتين:



كما يتفاعل الإلكترون المنطلق بدوره على سطح الوسيط مع غاز الأكسجين المنحل في الماء لتشكل جذور حرة إضافية تسهم في تفكيك المركبات العضوية. وخصوصاً إذا أضيفت إلى المياه المعالجة كمية قليلة من الماء الأكسجيني الذي يتفاعل مع الإلكترون لتوليد مزيد من جذور الهيدروكسيل:



6.7.5 التفكك الإرجاعي للمركبات العضوية الكلورية:

تتأكسد المركبات العضوية الحاوية على ذرات كلور مثل مركب فوق كلور الإيثين (PCE) ببطء بوساطة جذر الهيدروكسيل، ولكنها تتفاعل بسرعة في وسط غني بالإلكترونات وتؤدي إلى تفكك الرابطة المشتركة بين ذرتي الكربون والكلور، وتشكل أيون الكلوريد المنحل وفق المعادلة:

(29.5)

تسمح هذه الطريقة أيضا بنزع ذرات الكلور من الملوثات العضوية السامة والمستديمة مثل PCB ، وتحويلها إلى فحوم هيدروجينية (أو شحوم هيدروجينية) عادية أقل سمية وثباتا في البيئة.

(30.5)

8.5 معالجة المياه الجوفية الملوثة في الموقع:

انتشرت في الآونة الأخيرة حوادث تلوث المياه الجوفية نتيجة تسرب المواد الكيميائية كالمعادن السامة والمركبات العضوية من حفر دفن القمامة والفضلات الصناعية، ومن عملية رش الأراضي المزروعة بالمبيدات والأسمدة.

تشمل العمليات التقليدية في التعامل مع المياه الجوفية الملوثة ضخ المياه إلى خارج المكمن المائي من خلال حفر الآبار، ومعالجة المياه لنزع أو تفكيك الملوثات المنحلة قبل إعادة حقن الماء في المكمن المائي. تعاني هذه الطريقة في معالجة المياه الجوفية من مشكلة أساسية في أن معظم الملوثات العضوية قليلة الانحلال في الماء ولا تناسب بسهولة مع المياه الجارية، يرتبط معظمها بطبقات التربة المكونة للمكمن المائي كالرمل والطين. ولهذا فإن عملية ضخ

المياه إلى خارج المكمن تترك جزءا كبيرا من الملوثات في الطبقة الأرضية وهذا يستلزم دورات ضخ وحفر عدة لتنظيف الطبقات الأرضية في المكمن من الملوثات بشكل فعال. تعتمد الطرائق الحديثة في المعالجة التي يجري تطوير معظمها في الوقت الحالي على معالجة المياه في الموقع ذاته بطرائق فيزيائية أو كيميائية أو بيولوجية دون الحاجة إلى ضخ المياه إلى خارج المكمن.

* * *



الفصل السادس

تلوث التربة ومعالجتها

1.6 مقدمة:

تُعرف التربة بأنها الطبقة السطحية الرقيقة من الأرض الصالحة لنمو النباتات، وقد تكونت خلال سلسلة من العمليات المعقدة استمرت ملايين السنين نتيجة فعل الحرارة والرطوبة والرياح والكائنات الحية النباتية والحيوانية.

وتلوث التربة يعني دخول مواد غريبة في التربة، أو ارتفاع في تركيز إحدى مكوناتها الطبيعية، وهذا يؤدي إلى تغير في التركيب الكيميائي والفيزيائي للتربة. وهذه المواد التي يطلق عليها ملوثات التربة قد تكون مبيدات أو أسمدة كيميائية، أو أمطار حمضية، أو نفايات منزلية، أو صناعية، أو مشعة وغيرها. ويؤدي تلوث التربة، إلى تلوث المحاصيل الزراعية بمواد تضر في صحة الإنسان الذي يتغذى عليها مباشرة عن طريق انتقال هذه الملوثات إلى المنتجات الحيوانية مثل الحليب والبيض. ومصادر تلوث التربة كثيرة منها الطبيعية ومنها ناتج عن أنشطة الإنسان المختلفة، وهذا يدل على أن مكونات التربة تعتمد على مكونات الهواء والماء، كما أن تركيب الهواء يعتمد على ما يطرح من التربة والماء، وهذا يعني أن التربة تعد أحد المكونات الرئيسية للدورات الطبيعية لبينة الأرض والمترابطة فيما بينها.

يؤثر كل من النباتات والحيوانات والفطور والبكتيريا، وكذلك الإنسان في تكوين التربة. إذ تُخلخل الحيوانات والكائنات الحية الدقيقة التربة، وهذا يؤدي إلى وجود فجوات ومسام بين جزيئاتها تسمح بتغلغل الرطوبة، وتسرب الغازات إلى الطبقات السفلية من التربة. وبالطريقة نفسها، تفتح جذور النباتات عددا من الأنفاق داخل التربة ولاسيما النباتات ذات الجذور الوتدية الكبيرة التي تمتد إلى أعماق كبيرة قد تصل إلى عدة أمتار مخترقة طبقات التربة المختلفة لامتصاص العناصر والمركبات الغذائية من أعماق التربة. أما بالنسبة إلى النباتات ذات الجذور الليفية السطحية التي لا تتعمق كثيرا في التربة، فجذورها سهلة التعفن والتحلل وهذا يزيد من القيمة العضوية للتربة. وبالنسبة إلى الكائنات الحية الدقيقة مثل الفطور

والبكتيريا، فإنها تؤدي دوراً مهماً في عمليات تحويل المركبات الكيميائية من صورة معقدة غير قابلة للامتصاص إلى صورة بسيطة سهلة وسريعة الامتصاص من قبل الجذور في التربة، كما أنها تقوم بزيادة التربة بالعناصر الغذائية اللازمة لنمو النباتات. وكذلك الإنسان يمكن أن يؤثر في تكوين التربة من خلال إزالة المسطحات الخضراء؛ الأمر الذي يؤدي إلى زيادة عملية تآكل التربة وتعريتها. كما يعمل على تقليب طبقات التربة المختلفة، الأمر الذي يساعد في إعادة بدء عملية تكوين التربة من جديد إذ تختلط الطبقات الأقل عرضة لعوامل التعرية بالطبقات العليا الأكثر تطوراً. من جانب آخر، يؤثر الغطاء النباتي في أنواع التربة بطرق عدة؛ إذ يمكنه منع عملية تآكل التربة أو انجراف جزيئاتها بفعل سقوط الأمطار على سطح الأرض. كما أنه يحمي التربة من أشعة الشمس المباشرة محافظاً على درجة حرارة منخفضة، وهذا يقلل من فقدانها للرطوبة. علاوة على ذلك، يمكن أن تتسبب النباتات في تجفيف التربة من خلال عملية النتح التي تتم في ثغور الأوراق. كما تستطيع النباتات تكوين مواد كيميائية جديدة تعمل على تفتيت جزيئات التربة أو تكوينها. يعتمد نمو النباتات على المناخ وتضاريس سطح الأرض والعوامل البيولوجية. تؤثر بشكل كبير العوامل المرتبطة بالتربة، مثل كثافة التربة وثخانتها، وعمقها، وتركيبها الكيميائي، ودرجة حموضتها، ودرجة حرارتها، ورطوبتها، في نوع النباتات التي يمكن أن تنمو في أية تربة؛ إذ تسقط النباتات الميتة والأوراق والسيقان الذابلة على سطح التربة، ثم تتعفن وتتحلل. وفي هذه الحالة، يأتي دور بعض الكائنات الحية الدقيقة الموجودة في التربة التي تتغذى على هذه النباتات، ثم تختلط المواد العضوية مع الطبقات العليا للتربة حتى تصبح هذه المركبات العضوية جزءاً من عملية تكوين التربة، وأخيراً تساعد في تحديد نوع التربة نفسها.

2.6 خصائص التربة:

في أغلب الأحيان، يُعد لون التربة الخاصية الأولى المميزة لها التي يمكن ملاحظتها. وخاصة الألوان المتميزة والأشكال المتناقضة لجزيئاتها. فعلى سبيل المثال، يحمل النهر الأحمر *The Red River* (الذي يمد نهر الميسيسبي بالماء) بعض المواد الرسوبية التي نقلها معه نتيجة لعوامل التعرية التي تعرضت لها التربة الحمراء الممتدة، مثل تربة بورت سيلت لوم (*Port Silt Loam*) في ولاية أوكلاهوما (*Oklahoma*) الأمريكية. بالمثل النهر

الأصفر (*The Yellow River*) في الصين، يحمل في مياهه رواسب ناتجة عن تربة رسوبية طفالية صفراء اللون تعرضت لعوامل التعرية. وكذلك تربة موليصولز (*Mollisols*) التي توجد في هضبة السهول الشاسعة الأمريكية جريت بلينز (*Great Plains*)، وتسم بأنها داكنة اللون وغنية بالمواد العضوية. بالمثل، تختص التربة بيضاء اللون التي توجد في الغابات الشمالية في روسيا بطبقات مختلفة بسبب نسبة حمضية التربة وعمليات الغسل التي تتعرض لها للتخلص من الأملاح. فضلا عن ذلك، يتأثر لون التربة بشكل أساسي بنوعية المعادن الموجودة بها ونسبة كل منها. ويرجع تعدد ألوان التربة إلى تعدد أنواع معادن الحديد الكثيرة الموجودة بها واختلافها. ويترتب اكتساب قطاع التربة للون معين أو توزيعه بين طبقاتها على عوامل التعرية الفيزيائية والكيميائية خاصة تفاعلات الأكسدة والإرجاع. وعندما تتعرض المعادن الأولية الموجودة في المادة الأم التي تتكون منها لعوامل التجوية، تتحد العناصر جميعها مكونة مركبات جديدة وملونة. وبالتالي، ينتج من الحديد معادن ثانوية صفراء أو حمراء اللون، ثم تتحلل المواد العضوية إلى مركبات سوداء أو بنية اللون، ويشترك المنغنيز والكبريت والأزوت في تكوين رواسب معدنية سوداء اللون. بعد ذلك ينتج عن هذه الصبغات الملونة أشكال ودرجات متعددة الألوان، ويرجع ذلك إلى العوامل البيئية المؤثرة في تشكيل التربة في أثناء عملية تكوينها. كما تؤدي الظروف الجوية إلى أن يطرأ على اللون تغيرات إما متماثلة ومنظمة أو تدريجية، هذا في حين أن البنيات المرجعة ينشأ عنها امتزاج الألوان بدرجات وأنماط معقدة، ومرقشة بنقاط من تركيز اللون. تشير بنية التربة إلى الكيفية التي تتجمع بها مختلف حبيبات أو جزيئات التربة بوجه عام. لهذا، قد تتنوع بنية التربة وحبيباتها من حيث أشكال التطور وحجمه ودرجته أو الظواهر التي تتعرض لها.

وتؤثر بنية التربة في درجة تهوية التربة وحركة الماء وسهولة امتصاصه، ومقاومة التربة لعوامل التعرية المسببة للتآكل ومدى نمو جذور النباتات فيها. وفي أغلب الأحيان، توضح بنية التربة نسيج التربة، وقوامها ومحتواها من المركبات العضوية والنشاط الحيوي بها وتاريخ تطور التربة وكيفية استخدام الإنسان لها، وكذلك طبيعة المعادن الموجودة فيها والظروف الكيميائية التي في ظلها تكونت التربة. يشير نسيج التربة إلى المواد المكونة للتربة من الرمل والغضار والطين. ينتج الرمل والغضار عن عوامل التجوية الفيزيائية، في حين أن

الطين هو نتاج عوامل التجوية الكيميائية. ويؤثر محتوى التربة في سلوكها بما في ذلك قدرتها على الاحتفاظ بالماء والعناصر الغذائية المفيدة للنباتات. ينتج الرمل والغضار عن عوامل التجوية الفيزيائية، في حين أن الطين هو نتاج عوامل التجوية الكيميائية. ويتسم محتواها من الطين بقدرته على الاحتفاظ بالماء والعناصر العضوية الغذائية اللازمة لنمو النباتات. كما أن هذه الأنواع من التربة الطينية تتميز بقدرتها على مقاومة التآكل أو الانجراف الذي يحدث بفعل الرياح والماء بشكل أكبر من أنواع التربة الرملية، أو التربة السلتية التي تحتوي على نسبة عالية من الغضار. ويرجع السبب في ذلك إلى أن حبيباتها وجزئياتها متماسكة بشدة مع بعضها البعض. أما بالنسبة إلى أنواع التربة ذات النسيج المتوسط، فإن الطين في الأغلب يتغلغل وينتقل بين طبقات التربة لأسفل حتى يترسب في طبقة التربة تحت السطحية القريبة من سطح الأرض. من ناحية أخرى، يمكن أن تؤثر المقاومة الكهربائية للتربة في معدل الصدا الغلفاني للتركيبات المعدنية عند ملامستها للتربة. كما أن احتواء التربة على نسبة عالية من الرطوبة، أو ارتفاع تركيز المحلول الكهربائي فيها يمكن أن يؤدي إلى تقليل مقاومة التربة الكهربائية وهذا يزيد من معدل الصدا الذي سيغطي أي أجسام معدنية تلامسها. وتتراوح قيم هذه المقاومة التي حُدِّدت عادة ما بين 2 و 1000 أوم/متر، ولكن هذا لا ينفي احتمال التوصل إلى قيم أخرى.

3.6 الخواص الفيزيائية للتربة:

1.3.6 الحجم الحبيبي:

يوضح شكل (1.6) التقسيم الخاص بالحجم الحبيبي للتربة الذي وضعت الجمعية العلمية العالمية للتربة، وهو يعرف التربة على أنها المواد التي يقع قطر حبيباتها في حدود تقل عن 2 mm، وتستخدم مناخل خاصة لتصنيف التربة بحيث تمر منها الجسيمات أو الحبيبات التي يقل قطرها عن 2 mm، وتتبقى الحبيبات التي يزيد قطرها عن ذلك فوق المنخل، ويكون الجزء الذي يمر من المنخل هو التربة.

وتقسم حبيبات التربة نفسها تبعاً لحجمها لثلاثة أصناف هي الرمل "sand"، والغرين "silt"، والغضار "clay". ويقع حجم الجسيمات الغروية في حدود تقل عن 10 μm وبذلك تقع

حببيات كل من الغضار والغرين في نطاق جسيمات الغرويات، وتتحرك الرمل حبيباته بسهولة، ولكنه يسبب عدة مشاكل مع الماء، وربما كانت أهم ميزاته أنه سهل التهوية.

شكل (1.6) تصنيف حجم حبيبات التربة طبقاً لجمعية علوم التربة العالمية

ويُعد الرمل من الناحية الكيميائية المكون الرئيس لكل من الكوارتز والفلدسبار، وهي مواد خاملة ومصدر رديء للتغذية، أما الجزء المسمى بالغضار فهو يكون تربة ثقيلة الوزن، وهي صعبة الصرف والتهوية، ويتكون الغضار من بعض المعادن والمواد الطبيعية وأكاسيد الحديد والألومنيوم، ولحبيباته الدقيقة مساحة سطح كبيرة وهي تشارك في كل تفاعلات التبادل الأيوني والامتزاز؛ ولهذا فإن لهذه الحبيبات القدرة على الاحتفاظ بالمواد المغذية، ويصبح للغضار بذلك قيمة مهمة في عمليات الإنتاج الزراعي.

2.3.6 قوام التربة: *Texture*

يحدد هذا المصطلح النوعية الحقيقية للتربة من وجهة نظر أحجام حبيباتها، ويوضح ذلك شكل (2.6)، ولكي نتفهم هذا الشكل المثلثي نأخذ حالة تتكون فيها التربة من 35% غضار، 30% غرين، 35% رمل، وتبدأ بنسبة 35% على جانب الغضار، ثم نرسم خطاً موازياً لجانب الرمل، وبالمثل فإنه عند نسبة 30% على جانب الغرين نرسم خط مواز لجانب وعند نقطة التقاء الخطين توجد منطقة تعرف باسم الغضار الخليط، وتسمى التربة في هذه المنطقة تربة الخليط.

شكل (2.6) مثلث ملمس التربة

والتربة الصالحة للزراعة غالبا ما تكون مواصفاتها واقعة في منتصف المثلث، وهي تربة خفيفة نسبيا، ويسهل التعامل معها، وبها نسبة رطوبة متوسطة، ولها قدرة على التفاعلات الكيميائية بسبب وجود الغضار بها، ويوجد بها غضار بنسبة 50 % على الأقل.

3.3.6 الكثافة:

تعكس كثافة التربة التركيب الكيميائي لها، وما تحتويه من معادن ومركبات عضوية، وغالبا ما تكون كثافة الحبيبات أقل من 1 g mL^{-1} للمواد العضوية، وأكبر من 5 g mL^{-1} للأكاسيد المعدنية أو نحو 7 g mL^{-1} لكل من المعادن الأقل انتشارا مثل الكبريتات المعدنية. وأغلب الترب المعدنية مثل الكوارتز والفلدسبار والغضار لها كثافة تقع في مدى $2.5 - 2.8 \text{ g mL}^{-1}$ ، وهي غالبا ما تناظر الكثافة الحبيبية، وهناك كثافة يطلق عليها اسم كثافة التربة وهي تتضمن الفراغات بين الحبيبات، وغالبا ما تكون قيمتها أقل من المدى المذكور، وفي حالات التربة المعدنية وعلى عمق 1 m تقريبا من السطح تكون كثافة التربة بين $1.2 - 1.8 \text{ g mL}^{-1}$ ، وغالبا ما تحتوي على نسبة معقولة من الرمل، أما التربة التي فيها نسبة عالية من الغضار فإن كثافتها تكون أقل من الكثافة السابقة، وتقع بين

1 - 1.6 $g\ mL^{-1}$ ، وعندما تكون كثافة الحبيبات وكثافة التربة معلومة لدينا فإنه يمكن حساب الفراغات الموجودة في هذه التربة، وذلك من خلال العلاقة الآتية:

$$\text{حجم الفراغات \%} = 100 - 100 \times \frac{\text{الكثافة الكلية}}{\text{كثافة الحبيبات}}$$

وفي حالة منطقة الغرين المختلط وكثافة حبيباته $2.65\ g\ mL^{-1}$ وكثافة تربته $1.5\ g\ mL^{-1}$ ، فإن نسبة الفراغات فيها تصبح:

$$100 - 100 \times \frac{1.5}{2.64} = 43\%$$

بينما تصل نسبة الفراغات في التربة الرملية إلى 30 - 50 % ، وهناك تربة تصل فيها نسبة الفراغات إلى نحو 40 - 60 % ، والتربة التي بها نسبة عالية من المواد العضوية تكون نسبة الفراغات فيها أكبر من 60 % . والتربة الموجودة على أعماق كبيرة غالباً ما تحتوي نسبة قليلة من المواد العضوية، وبذلك تكون نسبة الفراغات بها نحو 25 % فقط من الحجم الإجمالي للتربة.

4.3.6 التركيب:

الخاصية الرابعة للتربة هي التركيب وهو يعني الطريقة التي تتحد فيها حبيبات التربة معاً لتكوين الوحدة النهائية للتربة، وتقوم المواد العضوية بما يشبه الرابطة الإسمنتية للتربة، كما أنها تؤدي دوراً كبيراً في تطور تركيب التربة، وتعد المواد الكيميائية الأخرى وطبيعة المادة الأولية للتربة هما العاملان المحددان لتركيبها الطبيعي، ولكن ذلك غالباً ما يتغير بمجرد أخذ عينة منها إلى المختبر لتحليلها، أو عند تجميعها لاستخدامها في أي شيء آخر. وهناك اصطلاحات تحدد تركيب التربة وهي موضحة في جدول (1.6).

جدول (1.6) قائمة توضح أنواع تركيب التربة

نوع التربة	تركيبها
ليس لها تركيب محدد	تربة لا توجد بها تجمعات أو ترتيبات محددة من خطوط طبيعية.
حبيبية	حبيبات منفردة متماسكة معا لتكوين تجمعات.
كتلية	حبيبات مرتبة حول نقطة ومسطحة أو مستديرة في صورة وحدات أو كتل.
صفائحية	حبيبات مرتبة حول مستوى أفقي ومرتبطة بأسطح أفقية ممتدة.
موشورية	حبيبات مرتبة حول محور رأسي ومرتبطة بأسطح رأسية ممتدة.

5.3.6 النفاذية:

تُعرف النفاذية بمسمى آخر وهو التوصيل الهيدروليكي، وهي عبارة عن مقياس لقدرة التربة على توصيل المياه، وعندما يحدث مطر شديد فإن التربة المسامية وعالية النفاذية تنتقل فيها المياه بسرعة إلى طبقاتها السفلى.

وتحدد مسامية التربة السرعة التي تتحرك أو تنتقل بها المياه الجوفية، وهناك أنواع من التربة لها نفاذية تصل إلى 5 cm h^{-1} ، وتعد النفاذية ضعيفة إذا كانت سرعتها تقل عن 0.5 cm h^{-1} كما تعرف بأنها نفاذية عالية إذا كانت سرعتها أكبر من 15 cm h^{-1} ، وإذا كانت التربة لها تركيب ضعيف، أو ليس لها تركيب محدد، فإن نفاذيتها أو مساميتها تكون دالة على تركيب هذه التربة إلى درجة كبيرة، والرمال الخشنة في الصحراء الغربية لها مسامية عالية جدا في حين أن التربة التي تتكون من رمال ناعمة كما في بعض صحاري العراق تكون مساميتها منخفضة جدا.

ومن أهم العوامل التي تؤثر في مسامية التربة ونفاذيتها هو تركيب هذه التربة، فالتربة التي لها تركيب محدد ومطور غالبا ما تكون مساميتها أعلى من التربة التي ليس لها تركيب محدد، وربما يكون حجم الفراغات صغيرا بالنسبة إلى الحجم الكلي للتربة، ولكنها تمثل أحد المسارات التي تنتقل فيها المياه، وكلما كبر حجم هذه الفراغات بين الحبيبات الناعمة داخل

التركيب، كان دورها محدودا في دورة المياه، وتتحرك المياه أيضا خلال الشقوق الناتجة في التربة الجافة أو خلال الشقوق التي تسببها ديدان الأرض أو جذور النباتات.

وتقل مسامية التربة كلما زاد العمق، ولكن هذه التغيرات غير منتظمة وغير مستقرة، والمناطق المعروفة بطبقاتها الصلبة تكون طبقات غير مسامية ولا تسمح بالنفاذية، وغالبا ما توجد مثل هذه المناطق في التربة الزراعية مددا طويلة، ويلاحظ أن التربة التي تقع كثافتها بين $1.2 - 1.5 \text{ g mL}^{-1}$ تكون أكثر صلابة من التربة التي تزيد كثافتها على 2 g mL^{-1} وهناك بعض الخواص للتربة تؤثر في السلوك البيئي لها، وتعد المسامية والنفاذية، من أهم هذه الخواص، لأن التربة ذات المسامية المنخفضة يمكن أن تمنع مرور الماء فيها، وهذا يؤدي إلى تكوين بيئة مرجعة، كذلك تؤثر المسامية في انتقال المواد الكيميائية خلال التربة، وخاصة أن أي توصيف كامل لعملية نقل العناصر والمركبات الكيميائية يستلزم معرفة الطريقة التي تتوزع بها هذه الكيميائيات بين كل من التربة والماء، مع معرفة الخواص الهيدرولوجية لها.

4.6 الخواص الكيميائية:

1.4.6 العناصر الكلية:

عندما نتكلم عن الخواص الكيميائية لأي تربة يجب أن نقوم أولا بإجراء تحليل كلي للعناصر الموجودة بها، وهناك عناصر أساسية وأخرى ثانوية في الجزء المعدني من التربة كما هو موضح في جدول (2.6).

إن التركيب الكيميائي للتربة يتحدد بطبيعة المواد التي تكونت منها هذه التربة، ونوعية العمليات التي حدثت لها على المدى الطويل، ولا توضح نتائج تحليل التركيب الكيميائي، في كثير من الأحيان، ما إذا كانت مكونات التربة الموجودة بها مكونات أصلية، أو أنها جاءت نتيجة لعمليات امتزاز سطحي، فإذا كانت المكونات الأساسية للتربة مثل السيليكات، وهي عناصر لا تقبل الانحلال، فإنها تصبح لا قيمة لها بالنسبة إلى زراعة النباتات، أما العناصر سهلة التداول والتبادل، أو التي تكون قد نتجت عن عمليات امتزاز فإنها تكون ذات فائدة أكبر كيميائيا وبيولوجيا، وكذلك بالنسبة إلى العمليات الزراعية.

جدول (2.6) العناصر الأساسية والثانوية المكونة للتربة

العناصر الأساسية %	العناصر الثانوية mg/Kg	
السليكون	45-30	الزنك 250 - 10
الألومنيوم	7.4 - 2.4	النحاس 15 - 5
الحديد	4.3 - 1.2	النيكل 30 - 20
التيتانيوم	0.7 - 0.3	المنغنيز 400 ~
الكالسيوم	3.9 - 0.01	الكوبالت 20 - 1
المغنيزيوم	1.6 - 0.01	الكروم 50 - 10
البوتاسيوم	2.5 - 0.2	الرصاص 50 - 1
الصوديوم	1.5 ←	الزُرْنِيخ 20 - 1

بالنسبة إلى المركبات الكيميائية العضوية والمختلطة بالعناصر المعدنية فهي غالباً ما يقل تركيزها كلما زاد عمق التربة. ويوضح جدول (3.6) نسبة المواد العضوية في الأنواع المختلفة من التربة، وبالقرب من سطوحها.

ومن المفترض عادة أن المواد العضوية تحتوي في تركيبها على نحو 60 % من الكربون، ويمكن تحديد نسبة وجود المواد العضوية في التربة بضرب نسبة الكربون في معامل مقداره 1.7 %، و غالباً ما تُقسم المواد العضوية في التربة نوعين، الأول منهما مواد دُبالية، والثاني مواد أخرى غير دُبالية.

جدول (3.6) نسبة المواد العضوية في التربة

التربة الزراعية في المناطق المعتدلة	5 - 15 %
التربة الزراعية في المناطق الحارة	0.1 - 2 %
تربة الغابات	< 10 %
تربة الخث "peat"	< 20 %

وقد سبق أن تحدثنا عن الذبال في فصل سابق وبيننا فيه أن الذبال ينشأ من الحياة البحرية أو من فروع وأوراق الأشجار الساقطة، والأعشاب وغيرها، والمواد العضوية غير الذبالية تنشأ من مركبات عديدة أهمها متعددة السكريات والهيمي سليولوز والبكتين فضلا عن جزيئات الفحوم الهيدروجينية الناتجة من تحلل بعض المواد العضوية المتبلمرة.

ونظرا إلى أن السكريات الأحادية سهلة الانحلال في الماء، كما أنها تمثل مصدرا غذائيا جيدا للكائنات الدقيقة النباتية والحيوانية؛ فإن تركيزها في التربة يكون عادة غير كبير على عكس عديدة السكريات ذات الكتلة الجزيئية الكبيرة، فهي أكثر ثباتا، ولذلك توجد في التربة بنسبة أكبر، وهي نسبة مواد الذبال كبيرة الحجم، فهي تعمل مثلها مواد رابطة إسمنتية، وتساعد على تماسك تركيب التربة.

وتعد البروتينات والحموض الأمينية مصادر جيدة للطعام بالنسبة إلى الكائنات الميكروبيولوجية الموجودة في التربة؛ ولذلك فإنها لا توجد في التربة بنسبة كبيرة، وعادة ما تكون كمياتها محدودة باستثناء اللبيدات التي تتصف بثباتها ومقاومتها العالية، وهي تشبه في ذلك اللغنين والبوليمرات الفينولية التي غالبا ما تكون الجزء الجاف والصلب من أجزاء النباتات.

2.4.6 العناصر المتوافرة:

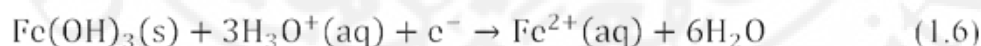
العناصر المتوافرة هي تلك العناصر التي تشارك في التفاعلات الكيميائية والبيولوجية في التربة، ويمكن قياس تركيز هذه العناصر بأخذ عينة من التربة وترج مع كمية من الماء المحتوي على بعض الكيميكالات التي يمكن أن تتبادل مع العناصر المراد استخلاصها من التربة ويحتاج إليها النبات في نموه الطبيعي، وتعرف العناصر المتوافرة أحيانا باسم العناصر المستخلصة، وأغلب الطرائق المستخدمة تعتمد على أسلوب التبادل الأيوني (طريقة خلاص الأمونيوم)، وطريقة تكوين معقدات منحلة كما في حالة استخدام ثنائي إيثيلين ثلاثي أمين خماسي حمض الخل "DTPA". انظر جدول (4.6).

جدول (4.6) النسبة المئوية بالوزن للعناصر المستخلصة بطريقتي التبادل.

الطريقة	العنصر	الكوبالت	النيكل	النحاس	الرصاص	الكروم
		Co	Ni	Cu	Pb	Cr
خلات الأمونيوم	$pH = 7$	0.36	0.86	1.1	0.51	0.37
DTPA		1.3	2.7	5.0	8.7	0.11

3.4.6 حمضية التربة:

إن تركيز أيون الهيدروجين pH في التربة يعتمد على كل من طبيعتها وتاريخها، فمثلا التربة الغنية بالكربونات المعدنية تميل إلى أن تكون قلوية إلى حد ما، في حين أن التربة الغنية بالمواد الذائبة تميل إلى الحمضية في أغلب الأحيان، وتظهر حمضية التربة أحيانا نتيجة لعمليات التحلل الميكروبيولوجي للمواد العضوية، إذ تنتج فيها بعض الحموض العضوية، وقد تكون الحمضية ناتجة من عملية تنفس النباتات وغيرها، وهي عملية ينتج فيها ثاني أكسيد الكربون. والتربة المحتوية على حديد ممتز أو ألومنيوم غالبا ما تكون تربة حمضية، وذلك نتيجة للتحلل المائي لأيونات الحديد الثلاثي، أو الألومنيوم ثلاثي التكافؤ، ويلاحظ أن عمليات التبادل الكاتيوني في التربة لزمن طويل وإحلالها بأيونات الهيدروجين من شأنها زيادة حموضة هذه التربة، كذلك تتأثر pH التربة بالعمليات الناتجة من الأكسدة والإرجاع، فإذا كانت التربة تحتوي على هيدروكسيد الحديد، فإنها تتعرض لعمليات إرجاع يتحول فيها الحديد الثلاثي إلى حديد ثنائي كما يلي:



وبذلك تستهلك أيونات الهيدروجين في عملية الإرجاع، ومن ثم تقل حمضية هذه التربة وترتفع قيمة pH ، وهناك بعض الاصطلاحات المستعملة للتعبير عن حمضية التربة تبعا لقيمة رقم pH لهذه التربة، وترتفع قيمة pH ، وهناك بعض الاصطلاحات المستعملة للتعبير عن حمضية التربة تبعا لقيمة رقم pH لهذه التربة، وهي كما في الجدول (5.6):

جدول (5.6) حمضية التربة

حمضية التربة	pH
تربة عالية الحموضة	أقل من 4
تربة متوسطة الحموضة	5 - 4
تربة منخفضة الحموضة	6 - 5
تربة متعادلة	8 - 6
تربة منخفضة القلوية	9 - 8
تربة متوسطة القلوية	10 - 9
تربة عالية القلوية	أكبر من 10

5.6 الخواص البيئية للتربة:

تتعلق أهم المشكلات البيئية للتربة بخواصها الفيزيائية ومن بينها مثلاً قلة خصوبتها نتيجة لتعاقب زراعتها بالمحاصيل الثقيلة، كما أن قلة الماء أو زيادتها في التربة تمثل مشكلة أخرى في بعض الأماكن في العالم، وهناك أيضاً بعض المشاكل الكيميائية، وهي تشترك مع المشاكل الفيزيائية في تكوين المشاكل البيئية للتربة، وفيما يلي بعض هذه المشاكل:

1.5.6 الحث والتجريف:

عند استخدام التربة في زراعات متعاقبة تقل خصوبتها وهذا يستلزم إضافة بعض الأسمدة الكيميائية لزيادة خصوبتها، ورفع إنتاجيتها من المحاصيل، أو من أشجار الغابات، ويجب أن يراعى دائماً عدم تأثير هذه الكيماويات في المياه الجوفية عندما يتسرب الزائد منها إلى باطن التربة أو تذهب مع مياه الصرف، وسأخذ بعض الأمثلة للمركبات اللاعضوية، أما المركبات العضوية فسوف نتكلم عليها في فصل لاحق.

إن سريان مياه الري أو مياه الأمطار في التربة يحدده تركيب هذه التربة وطبيعة النباتات الموجودة بها، وهي تحدد مع درجة التجريف، والتبادل الكيميائي الفيزيائي *Physico chemical* بين المواد التي يستخدمها النبات غذاء والتربة له أهمية كبيرة في

عملية التجزيف، ومن بين الكاتيونات المهمة التي تضاف إلى التربة لتساعد على نمو النباتات، كاتيونات الأمونيوم والكالسيوم، والمغنيزيوم، وهي تضاف إلى التربة في صورة أملاح أمونيوم وكلوريد بوتاسيوم، وكربونات كالسيوم أو كربونات كالسيوم ومغنيزيوم (دولوميت) وهذه الكاتيونات غالبا ما ترتبط بالشحنات السالبة في معادن الغضار والمواد العضوية، وبهذا تحتفظ التربة بهذه الكاتيونات وتمنع تجريفها.

وتوجد الأنواع المرتبطة بالتربة في حالة توازن مع مضاهياتها المنحلة ويعني هذا أن هناك جزءا منها موجودا في مياه التربة، وتعد أملاح الأمونيوم حالة خاصة لأنه قد يسهل أكسديتها في ظروف خاصة وتتحول بذلك إلى أيونات النترات التي لا ترتبط بقوة مع حبيبات التربة، ويتمكن بذلك النبات من الاستفادة منها غذاء، وفي حالة عدم استفادة النباتات أو الكائنات الحية الدقيقة منها فإنها تظل في المحلول الموجود بالتربة.

وعند الحاجة إلى زيادة إنتاج بعض المحاصيل المهمة مثل الذرة، فإن المزارعين يستخدمون الأسمدة الأزوتية بكثرة، ولكن جزءا كبيرا من النترات المستخدمة سمادا لا يستفيد منه النبات، ولهذا فإن هذا الجزء يذهب إلى المياه الجوفية، وحيث إن النترات تعد من المواد السامة فإن زيادة تركيزها في المياه، أو في الغذاء عن حد معين يصبح ضارا خاصة بالأطفال، ولذلك قامت دول كثيرة بوضع حد أقصى لتركيز النترات في مياه الشرب بها.

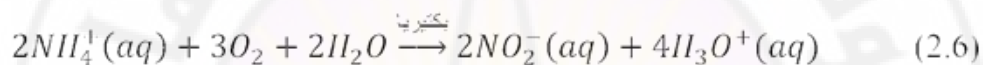
والسلوك البيئي للمادة الغذائية الثانوية بالنسبة إلى النباتات، وهي مركبات انفسفات، يختلف إلى حد ما عن سلوك النترات، وعادة ما يوجد الفسفات في الماء في صورة أورثو فسفات، وهي ترتبط غالبا بمعادن التربة مثل أكاسيد الحديد والألومنيوم، وهذا يجعل التخلص من الفسفات أو تجريفها أصعب بكثير من حالة النترات، ويمكن أن يسهم الحث في إزالة بعض الفسفات ولكنه يزيل أيضا بعض المواد الغذائية المهمة للنباتات، وتذهب هذه المواد سدى عن طريق الصرف في صورتها المنحلة إلى الأنهار والبحيرات.

2.5.6 التفاعل مع الحموض والقلويات:

عند احتواء التربة على كربونات المعادن فإن pH هذه التربة يصبح في حدود 7.5 - 8، ولكن عند وجود نسبة كبيرة من أيونات الألومنيوم (III) أو الحديد (III) أو بعض المواد

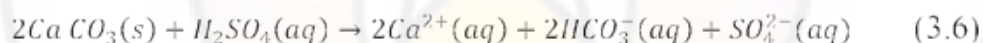
العضوية فإن التربة تصبح حمضية لدرجة كبيرة، وقد توجد بعض الحموض في التربة نتيجة لبعض التفاعلات الطبيعية التي تقوم بها الكائنات الدقيقة، ويؤدي تنفسها إلى تصاعد ثنائي أكسيد الكربون، وهذا يقلل من قيمة pH التربة وارتفاع حمضيتها، وقد ترتفع حمضية التربة أيضاً نتيجة لسقوط الأمطار الحمضية عليها كما في حالة بعض بلدان شمال أوروبا، أو بعض أجزاء من أمريكا الشمالية حيث تسقط فيها أمطار ذات قيمة $pH = 4.2$.

ومن بين الأسباب الأخرى إضافة بعض الأسمدة الأروثية إلى التربة لزيادة إنتاج بعض المحاصيل، وخاصة ما يضاف منها على هيئة كبريتات الأمونيوم فهي تعطي أيونات هيدرونيوم تجعل التربة حمضية طبقاً للمعادلة الآتية:



3.5.6 التفاعلات الجيوكيميائية المعادلة للحموضة:

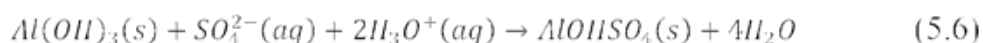
عندما تحتوي التربة على معادن كربوناتية فإنها تقوم بمعادلة حمضية التربة، حيث تذوب الكربونات الصلبة مثل كربونات الكالسيوم كما يلي:



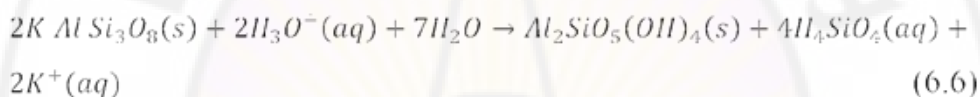
ويصبح المحلول الموجود في التربة غنياً بكل من كربونات وبيكربونات الكالسيوم المتأينة، بينما تقل فيها أيونات الهيدرونيوم، والتربة المتعادلة أو قليلة القلوية لا تتأثر بهذا التفاعل إلا في حالة وجود كميات صغيرة من الكربونات المعدنية، لأن مثل هذه التربة التي يقل فيها تركيز الكربونات، يتم التعادل فيها نتيجة لتبادل أيوني من النوع الآتي:



وهذه النوعية من التفاعلات تقوم بدورها في معادلة الوسط المحيط بالتربة، وهي تعتمد على كفاءة ومقدرة التربة للتبادل الأيوني، أما التربة المحتوية على أكاسيد مُمَيَّهة من الألومنيوم والحديد فإن لها القدرة على التخلص من الكبريتات (ومعها بعض أيونات الهيدرونيوم) بواسطة تكوين معقدات كما في المثال الآتي:

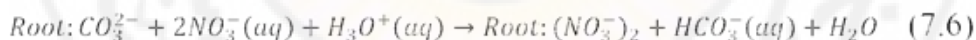


و هذا التفاعل خاص بالكبريتات فقط وليس بالنترات، كما أنه خاص أيضا بالنسبة إلى كل من هيدروكسيدات الألومنيوم والحديد، وهو يؤدي إلى نقص تركيز الكبريتات وتقليل حموضة التربة. وعلى الرغم من أن المركب $Al(OH)_3$ قليل الانحلال إلا أن نسبة انحلاله القليلة قد تتسبب في إعادة تكوين هيدروكسيدات الألومنيوم والحديد مرة أخرى، كما أن هناك احتمالا لوجود الكبريتات والألومنيوم في المحلول مرة أخرى، وتبعاً لظروف كل من المحلول والتربة ومدى حمضيتها، فإن الألومنيوم يمكن أن يوجد على عدة أشكال منها مثلاً Al^{3+} و $Al(OH)_2^+$ و $Al(OH)^{2+}$ ، أو يوجد متحداً مع بعض الأنيونات الأخرى مثل أنيون الفلوريد F^- . وهناك تفاعلات أخرى يمكن أن تحدث وتتسبب في معادلة حمضية التربة فضلاً عن التفاعلات سابقة الذكر، ومنها على سبيل المثال التفاعل الآتي:



4.5.6 العمليات البيولوجية المعادلة للحموضة:

هناك عمليات بيولوجية يمكن أن تحدث في نفس الوقت مع العمليات الكيميائية السابقة، ومثل ذلك أن النترات تُعد غذاء رئيساً للنباتات، وهي تأخذها من التربة عن طريق جذورها كما يلي:



ويلاحظ أن كل استهلاك للنترات يحدث فيه نقصان في أيونات الهيدرونيوم، يقلل من حمضية التربة الكربوناتية ضعيفة القاعدية وهذا يساعد على تنظيم pH التربة.

وهناك تفاعلات أخرى حيوية وغير حيوية تتم فيها معادلة حمضية التربة، ومنها استهلاك النترات أو تبادل أيونات الكالسيوم والمغنسيوم، وعادة ما تكون التربة التي لها قدرة صغيرة على التبادل الأيوني ليست لها القدرة على معادلة حمضيتها الدخيلة عليها؛ أي أنها لا تصلح لزراعة محاصيل الخضراوات.

5.4.6 التربة المتأثرة بالأملاح:

سبق أن بينا أن عمليات الترسيب في التربة تعطيها كثيرا من العناصر بكميات صغيرة، وعندما يحدث ذلك عن طريق مياه الأمطار، فإن بعض الأيونات المنحلة في هذه المياه تُمْتَصُّ بواسطة التربة، وتصل إلى أعماق مختلفة فيها، كذلك ذكرنا أن عمليات الحث والتجريف تتسبب في إعادة انحلال هذه الأملاح أو الأيونات من التربة، وتخرج منها مع مياه الصرف الزراعية، وعلى النقيض من ذلك، عندما تكون عمليات التبخر عالية، فإن حركة المياه في اتجاه عمق التربة سوف تضعف كثيرا، وهذا يقلل من عمليات الحث وتجريف الأملاح الموجودة بالقرب من سطح التربة؛ ولهذا فإن التربة الصحراوية أو شبه الصحراوية تتأثر بالأملاح بشكل ملحوظ، وهي حالة يُعبر عنها باسم الملوحة “Salinity”.

وتنقسم التربة المتأثرة بالأملاح إلى أنواع تبعا لقيم pH لكل منها، وأيضا تبعا للتوصيل الكهربائي (EC) للمياه المستخلصة منها، وكذلك تبعا لقدرة التبادل الكاتيوني لها، وعلى نسبة الصوديوم المتبادلة (ESP)، وعلى نسبة الصوديوم الممتصة (SAR).

ونسبة الصوديوم المتبادلة “ $(ESP) \text{ Exchangeable Sodium Percentage}$ ” هي الكسر الناتج بين نسبة أيونات الصوديوم المتبادلة $[Na^+]_E$ وبين كمية الأيونات الإجمالية المتبادلة $[CEC]$ ويُعبر عنها رياضيا كما يلي:

$$ESP = \frac{[Na^+]_E}{CEC} \times 100 \quad (8.6)$$

أما بالنسبة إلى نسبة الصوديوم الممتصة “ $(SAR) \text{ Sodium Absorption Ratio}$ ” فهي تستعمل لتوصيف كمية الصوديوم في محلول التربة ويُعبر عنها رياضيا كما يلي:

$$SAR = \frac{Ca_{Na^+}}{(Ca^{2+} + Mg^{2+})^{1/2}} \times 100 \quad (9.6)$$

ويُعبر عن التركيز في هذه المعادلة بوساطة $mmol L^{-1}$ ، ووحدة SAR هي $(mmol L^{-1})^{1/2}$. وتُعد قيمة التوصيل الكهربائي (EC) مقياسا جيدا للتركيز الإجمالي

لأي أيونات في محلول التربة المستخلص منها، وفيما يلي ملخص للعلاقة بين التوصيل الكهربائي (E/C) ونوع التربة:

- تكون التربة عادية عندما تكون قيمة (E/C) أقل من 4 dsm^{-1} ، وتكون قيمة (ESP) أقل من 15 %.
 - التربة المالحة لها قيمة (E/C) أكبر من 4 dsm^{-1} ، ولها قيمة (ESP) أقل من 15%، ونظرا إلى أن أغلب الأملاح المنحلة في التربة تُعد أملاحا متعادلة حيث إن أغلب كاتيوناتها في Ca^{2+} و Mg^{2+} ، وأغلب أنيوناتها من Cl^{-} و SO_4^{2-} ، فإن pH تصبح أقل من 8.5 .
 - تربة صوديومية ولها قيمة (E/C) أقل من 4 dsm^{-1} ، ولكن قيمة (ESP) تكون أكبر من 15 %، وتركيز الأملاح المتعادلة فيها قليل، في حين أن أملاح مثل كربونات الصوديوم تصبح مهمة، وتنتمي أنيونات الكربونات في الماء معطية أيونات هيدروكسيل، وبذلك تصبح قيمة pH عالية لهذه التربة، وتقع بين 8.5 - 10 .
 - تربة ملحية صوديومية ولها قيمة عالية من (E/C) أكبر من 4 dsm^{-1} ، وقيمة عالية من (ESP) أكبر من 15 %، ويؤدي وجود تراكيز عالية من الأملاح المتعادلة إلى pH أقل من 8.5 .
- وتؤدي الزيادة في تركيز الأملاح المتراكمة في التربة إلى عدة ظواهر بيئية مهمة يمكن تلخيصها بما يلي:

التربة ذات الحبيبات الدقيقة غالبا ما تحتوي على نسبة غضار عالية، وهذا يجعل حبيبات التربة تظهر وحدات منفصلة، وتصبح هذه المشكلة ذات حجم كبير في حالة التربة الصوديومية أو الملحية الصوديومية لأن الأيونات أحادية التكافؤ مثل أيونات الصوديوم تمثل النسبة الكبرى من أيونات المعادن المنتشرة في التربة، ويؤدي ذلك إلى أن تفقد التربة تكوينها السابق وتصبح المياه حرة في الحركة فيها، وبالنسبة إلى نمو النباتات يحتاج ارتفاع تركيز الأملاح في التربة إلى طاقة للاحتفاظ بكميات ماء مناسبة في أعضاء النبات، ويؤدي ذلك إلى حدوث فرق في الجهد بين المحلول المحيط بالجذور النباتية وبين المحلول الموجود في التربة،

و هذا يتسبب في إعاقة نمو النباتات، يضاف إلى ذلك أن زيادة تركيز أيونات بعينها مثل أيونات الصوديوم يؤدي إلى تغيير التوازن بين الأيونات التي يمتصها النبات، وقد يؤدي ذلك إلى نقص في امتصاص أيونات الكالسيوم، ويعني هذا أنه كلما زاد تركيز الصوديوم قل تركيز الكالسيوم، كما أن مستوى تركيز بعض العناصر السامة مثل البور قد يزيد على الحد الأدنى والمسموح به في مثل هذا النوع من التربة، وحين تكون التربة قلوية فإن أيونات الهيدروكسيل قد تسهم في سمية التربة فضلا عن العوامل الأخرى، وهناك طرائق حديثة لمعالجة هذه الأنواع من التربة التي فيها نسبة عالية من الأملاح، ومن أهمها ضخ الماء في هذه التربة، وغسلها بشرط أن تكون المياه المستخدمة فيها نسبة قليلة جدا من الأملاح.

وإحدى الطرائق البديلة استخدام الكبريت ورشه على سطح التربة حيث يتم أكسدته بالأحياء الدقيقة ويتحول إلى حمض الكبريت الذي يقوم بتحويل كربونات الصوديوم إلى كبريتات الصوديوم، التي تُغسل من التربة بسهولة بعد ذلك.

6.5.6 العناصر الثانوية بالتربة:

عند مناقشتنا لموضوع التربة المتأثرة بالأملاح التزمنا بتراكم الأيونات المعدنية في صورتها المنحلة قرب سطح التربة، وتسمى الأيونات الخاصة بعناصر الصوديوم، واليوتاسيوم، والكالسيوم، والمغنيزيوم، بعناصر النوع (أ).

وهناك مجموعة أخرى تسمى عناصر النوع (ب) وهي تلك التي تكون موجودة في التربة بتراكيز ضئيلة بالمقارنة بتراكيز عناصر التربة القلوية والقلوية الترابية؛ ولهذا سميت بالعناصر الثانوية، ولهذه العناصر أهمية بيئية كبيرة لأن جزءا منها قد يمتصه النبات، ويذهب جزء آخر منه إلى المياه الجوفية، وهذا يسبب مشكلة بيئية في كلتا الحالتين. ويوضح جدول (6.6) تركيز بعض هذه العناصر التي وجدت في بعض الدول. ويمكن أن يعزى تراكم كميات من هذه المعادن إلى حدوث ترسيب من بعض الخامات الطبيعية، ولكن يغلب أن يكون ذلك نتيجة لبعض الأنشطة البشرية.

جدول (6.6) تراكيز بعض العناصر الثانوية في التربة

العنصر	متوسط التركيز $\mu\text{g g}^{-1}$	التراكيز المسموحة
زرنخ	6	40 - 0.1
كاديوم	0.5	7 - 0.1
كروم	200	3000 - 5
كوبالت	8	1-40
نحاس	20	100 - 2
رصاص	10	200 - 2
منغنيز	850	4000 - 100
زنك	0.1	0.1 - 0.005
نيكل	40	1000 - 10
سيلينيوم	0.01	2 - 0.3
سترونتيوم	350	1000 - 50
زئبق	50	300 - 10

وكما سبق أن بينا في حالة الماء، أن المياه حتى في أحسن حالاتها النقية لابد أن تحتوي على بعض الشوائب ولو بكميات صغيرة جداً، وتنتقل هذه الشوائب مع الماء إلى التربة. وعليها أن نسال الآن من أين تأتي هذه العناصر النادرة أو ذات التركيز الضئيل، ولابد أنها كانت مع المعادن الأولية التي جاءت مع الحت والتجريف، وفي بعض الأحيان قد تنتقل هذه المعادن من أجزاء من التربة بفعل الرياح، أو ربما جاءت نتيجة لبعض الظواهر الطبيعية مثل البراكين والحمم الناجمة منها.

6.6 المادة العضوية في التربة:

المادة العضوية في التربة هي أحد الأجزاء المهمة المكونة للجزء الصلب من التربة. مصدرها البقايا النباتية بالدرجة الأولى والبقايا الحيوانية والأحياء المجهرية. وقد تكون هذه البقايا النباتية والحيوانية قد جرى عليها بعض التغير والتحول، وتحولت تحت تأثير عوامل متعددة إلى مواد أبسط أو نتج عن هذا التحليل مادة تقاوم التحلل تسمى الدبال (Humus)، والدبال: مادة داكنة اللون تبقى في التربة فتكسبها الكثير من الخصوبة.

يُعد الكربون المكون الأساسي للمادة العضوية في التربة وكذلك الأزوت. وقد يشمل مجموع الكربون الكلي في التربة غير المواد العضوية مجموعة كربونات الكالسيوم، وكربونات المغنيزيوم، وغاز ثاني أكسيد الكربون المنحل في محلول التربة وجذر البكتيريا وكربونات العناصر الانتقالية كل هذه المركبات اللاعضوية الكربونية إلى جانب الكربون العضوي المركز الموجود في باطن الأرض أمثال: الفحم الحجري والغرافيت لا تعد من أصل المجموع الكلي للكربون العضوي الذي نحن بصدد.

فالكربون الكلي العضوي يشمل مجموعة الكربون المتمثل في المادة العضوية وكربون الدبال المقاوم للتحلل وكافة المركبات العضوية التي تنتج عن عملية التحلل التي يكون موقعها بين المادة العضوية الحديثة المضافة إلى التربة ومادة الدبال التي تنتهي عندها سلسلة المتحللات البالغة التعقيد.

من الممكن فصل الكربون من المركبات اللاعضوية الذي يقال له الكربون المعدني، وذلك بمعاملة التربة مع حموض مخففة لانهلال الأشكال المعدنية لمركبات الكربون أمثال كربونات الكالسيوم $CaCO_3$ ، وكربونات المغنيزيوم $MgCO_3$ ، والكربونات المزدوجة من الكالسيوم والمغنيزيوم $(MgCa)(CO_3)_2$.

إن عملية فصل مكونات المادة العضوية في التربة للتفريق بين هذه المكونات، وتحديد وتسمية هذه المفصولات تعتمد إلى حد كبير على الطريقة المستعملة، وقد تتباين كمية هذه المفصولات وتختلف مكوناتها بشكل عام باختلاف المستخلص نفسه، وذلك لتعدد المركبات الثانوية الناتجة في عملية تحليل المادة العضوية، وتداخل تلك العملية كما سيأتي تفصيله.

يجري تعيين المجموع الكلي للكربون العضوي في التربة بعد التأكد من إزالة كافة المركبات الكربونية المعدنية بمعاملة التربة بالحموض المخففة لعدة مرات مع التسخين، وسكب المحلول، وإعادة المعاملة حتى الانتهاء من انحلال كافة الكربونات بواسطة عملية الحرق الجاف في فرن، وتعيين كمية ثنائي أكسيد الكربون المتحرر (بطريقة وزنية أو بطريقة المعايرة) ويجري هذا التعيين على نموذج منفصل عن النموذج الذي يعين فيه الكربون الكلي العضوي. بعدها يعين الكربون الكلي العضوي - بطريقة الأكسدة الرطبة، وتحديد كمية ثنائي أكسيد الكربون بعد معاملته بحمض الكروم ثم بعملية المعايرة. أو قد يعين المجموع الكلي للمادة العضوية بعملية الأكسدة بالماء الأكسجيني 30 % أو بالحرق في درجات الحرارة $350 - 400^{\circ}C$ لمدة ثماني ساعات حيث يمكن للمادة العضوية أن تتأكسد في هذه الدرجة دون تأثير المركبات المعدنية المكونة للتربة.

إن المادة العضوية في التربة التي مصدرها البقايا النباتية من أوراق وسيقان وجذور وبقايا الأنسجة الحيوانية والأحياء المجهرية الحية منها والميتة التي هي بمجموعها في مختلف مراحل التحلل تُعد (أي المادة العضوية ومحتواها) مادة صلبة. وعندما يستمر التحلل لفترة ما دون إضافات جديدة من المادة العضوية تفقد الأجزاء النباتية أشكالها وبناءها كلياً وتحول إلى مواد متجانسة ذات لون داكن بني مسود تتصف به كافة أنواع الترب الحاوية على نسبة ملحوظة من المادة العضوية، وهذا ما دعي بمادة الدبال.

تمتاز المادة العضوية عموماً بالميزات الآتية:

- إن المادة العضوية ذات وزن نوعي منخفض.
 - وإن المادة العضوية ذات مساحة سطحية نوعية عالية.
 - وتكون المادة العضوية بمجموعها نسبة عالية من الغروي.
 - وتكون المادة العضوية ذات قابلية عالية للاحتفاظ بالماء.
- وعليه فإن وجودها في التربة وإن كان بنسبة منخفضة ما بين 0.5 - 3 % فإن وجودها يؤثر في بناء التربة، وفي قابلية التربة للاحتفاظ بالماء.

وتُعد المادة العضوية المصدر الأساسي للطعام للأحياء المجهرية والبكتيريا، إذ إن فعالية هذه الأنواع من الأحياء المجهرية تساعد وتسهل عملية انطلاق العناصر من مركباتها وجعلها في حالة جاهزة في محاليل التربة، وقابلة للأخذ من قبل النباتات النامية. تتوقف كمية المادة العضوية على سطح التربة أو في الأعماق على عوامل متعددة فقد تتجمع المادة العضوية بكميات متفاوتة، فقد تتجمع المادة العضوية في المناطق الرطبة الماطرة الباردة، ويكون التجمع في هذه المناطق على أشده، وأكثره نسبة يليه في التجمع المناطق الماطرة المعتدلة وحسب نوع المزروعات ونوع تركيبة التربة. وقد تتميز ترب معينة بنسب عالية جدا في المادة العضوية تختص بها بعض المناطق - تسمى بترب الماك (*Muck Soils*) حيث يكون نسبة المادة العضوية تتراوح ما بين 30 - 70 % وتمتد إلى عمق بضعة أقدام في التربة. وفي ترب الخث (*Peat soils*) تكون نسبة المادة العضوية أكثر من 70 % وذات قوام ليفي .

إن الحشائش الحولية العميقة الجذور والنامية في تربة ما تخدم التربة بتكوين الدبال المقوم للتحلل، وبذلك تضيف هذه الحشائش الحولية كمية من المادة العضوية إلى التربة سنويا. إن السبب في هذا النوع من التحلل هو قلة نسبة وجود الأكسجين في الأعماق ومن ثم إضافة كميات متجددة من المادة العضوية التي تعمل على تماسك التربة وتحسين بنائها. وقد يضيف محصول الحنطة من 0.5 - 1 Ton طن من المادة العضوية لكل هكتار سنويا.

تعدّ المادة العضوية مصدرا للطاقة (كطعام) للأحياء المجهرية حيث تستمد الأحياء الدقيقة، وتحصل على الطاقة بواسطة أكسدة الكربون العضوي وحرقه، وتحويله إلى ثنائي أكسيد الكربون وماء، وبالنسبة لاستهلاك المادة العضوية.

إن جزءا من النباتات والأحياء الأخرى لا يمكن أن تتحلل تحللا كاملا إلا أنها تتحلل جزئيا. ولولا انحلالها لكانت قد غطت سطح الأرض وتجمعت بشكل كثيف. إن هذا النوع من التحلل يعيد لأكثر العناصر في مركباتها نوعا من التوازن في الأخذ والعطاء، ففي حالة حاجة النباتات النامية إلى غاز ثنائي أكسيد الكربون واستهلاكه في عملية التركيب الضوئي حاجة

كبيرة وأساسية، ويكون بالنسبة نفسها من انطلاقه من تحليل المواد العضوية في التربة، وكذلك المواد الأزوتية في هذه العملية الحيوية التي تجري في التربة.

منذ البداية عرف الإنسان فائدة المادة العضوية في التربة وعزا خصوبة التربة ووفرة إنتاجها إلى وجود هذه المادة. إن مادة الدبال هي المادة المتبقية لفترة أطول في التربة وهي ناتجة عن تحليل المادة العضوية. إن تحديد هذه المادة كيميائياً وفيزيائياً جرى بصورة دقيقة جداً من قبل متخصصين في هذا المجال. إن الجزء الأكبر من هذه المادة يتكون من مجموعات متبلورة (Polymerized) من أمثال:

1- الفحوم الهيدروجينية (Hydrocarbons)

2- اللغنين (Lignins)

3- بروتين (Proteins)

التي كانت تحت الدراسة لفترة تزيد عن قرن من الزمن. إن دور الأحياء المجهرية في التربة في تحليل المادة العضوية قد فهم في الوقت الحاضر، وعملية تكوين الدبال (Humification) أمكن تتبعه، وذلك بدراسة نوع الأحياء الدقيقة، ونوع المواد الناتجة في كل مرحلة، ونوع التحولات الجارية. إذ إن المادة العضوية في التربة بمجموعها تتكون في البقايا النباتية في مختلف مراحل التحلل مع أحياء مجهرية مختلفة بعضها حي وبعضها انتهت دورة حياتها في العمل على تحليل هذه المواد. إن التركيز سوف يجري على دراسة نوع التحولات بصورة أساسية وعلى صفات المواد الناتجة والمراحل المتوسطة والنهائية، وعلى دراسة العوامل التي تؤثر في سرعة التحولات وتحديد تلك العوامل.

لا بد من التعرف على المواد الأساسية المكونة للمواد التي تدخل أساساً للمادة العضوية المضافة إلى التربة. إن هذه المواد تتكون من الفحوم الهيدروجينية واللغنين والبروتين والدهون والشموع.

1.6.6 الفحوم الهيدروجينية : Hydrocarbons

تتكون الفحوم الهيدروجينية الجزء الأكبر من أجسام النباتات والأنسجة المكونة لأغلب الخلية النباتية والأوعية الموصلة لها. إن الجزء الأساسي المكون لهذا الهيكل هي السكريات

المتعددة (Polysaccharides) والسليولوز (Cellulose) والهيمي سليلوز (Hemi - Celluloses).

2.6.6 اللغنين : Lignins

يتكوّن اللغنين من بوليميرات يشكل الفينول فيها حجر بناء أساسي (Phenolic Polymers)، وهي بمجموعها سلاسل متغايرة النسب تدخل هذه المادة في بناء النسيج النباتي لتقوية بناء الفحوم الهيدروجينية، وتحمي هذا البناء من التعرض للمحيط الخارجي والتأثر به بسهولة، ولا سيما آثار العوامل الناتجة عن العوامل الكيميائية والبيولوجية. أما من حيث تركيبه فهو عبارة عن وحدات من بروبان الفينول مجتمعة بنسب متفاوتة. (Phenol - Propane unites).

3.6.6 البروتين : Proteins

إن المادة البروتينية والمجاميع التي تنتمي لها تُكوّن الجزء الأساس للخلية الحية - وهي مكوّنة من تجمع بوليمرات الحموض الأمينية (Polymers of Amino Acids) وهي الأساس في تكوين القاعدة الكيميائية الفيزيائية للخلية الحية.

4.6.6 الشحوم والشموع والريزينات : Fats, Waxes & Resins

هذه المواد تُكوّن بمجموعها مواد حافظة تحافظ على الأنسجة إذ تنظم حركة الماء والغاز خلال الأنسجة الوعائية. أو قد تسد الشقوق التي تصيب بعض الأجسام النباتية. أما المواد الدهنية فقد تكون بمنزلة مخازن للطعام خاصة في جزء الحبوب، حيث تتجمع هذه المواد في البذور الزيتية.

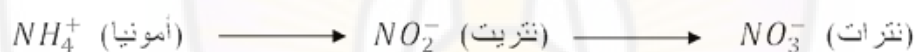
هنالك مواد منها حموض أمينية حرة وحموض عضوية وفينولات (Phenols) وأغوال (Alcohols)، ومواد عفصية (Tannins)، وصباغات (Pigments)، ومواد شبه قلووية (Alkaloides)، التي تتكوّن بكميات صغيرة نسبياً، ولا يكون لها شأن كبير في تحولات المادة العضوية.

وقبل شرح الخطوات الأساسية لتحولات مكونات المواد العضوية في التربة. لا بد من أن نعرف أن العامل المحدد لنمو النبات هو الأزوت، لذلك اهتم العاملون في حقل الزراعة

ومنذ مدة طويلة بمعرفة مقدار هذا العنصر في التربة في الصورة التي يستفيد منها النبات في صورة مركبات هذا العنصر المعدنية، وفي صورة المركبات العضوية، ووجد أن معظم التحويلات التي تجري على المركبات الأزوتية مردها الأحياء المجهرية وقابلية هذه الأحياء على تحليل هذه المركبات، وتحويلها إلى مركبات بسيطة يمكن الاستفادة منها من قبل النباتات النامية. ووهذا يساعد على سرعة فعالية هذه الأحياء هو درجة الحرارة المناسبة، ودرجة التهوية، وتوافر الأكسجين، ودرجة من الرطوبة معتدلة.

أشكال صور مركبات الأزوت في التربة:

إن معظم هذه الأشكال من الأزوت في التربة يقع ضمن مركبات المادة العضوية، وقرب سطح التربة. أما المركبات اللاعضوية فمن أهمها مركبات النترات، وهي من المركبات سهلة الانحلال بالماء، وجاهزة لأن تمتص وتؤخذ من قبل النبات. أما مركبات النترت NO_2 فهي مركبات وسط ما بين النترات من جهة وفي الظروف المؤكسدة، ومن الجهة الثانية بمركبات الأمونيا في الظروف الأكثر إرجاعاً.



وتعد مرحلة النترت مرحلة انتقالية قليلة الوجود في حين تعد مركبات الأمونيا مركبات ثابتة والأيون الموجب الأكثر ثباتاً في التربة حيث يسهل تثبيته أو تبادله مع المركبات الغروية.

وفي الترب شديدة الإرجاع تستمر المركبات الأزوتية في عملية الإرجاع حيث تنتج أكاسيد أزوتية أو غاز الأزوت الذي تخسره الترب عند تحرره منها بشكل غاز. وعليه فإن طبيعة المادة العضوية المضافة إلى التربة تخلق مشكلة بالنسبة إلى كمية الكربون إلى الأزوت حيث تتوقف عملية التحلل وسرعة هذه العملية والنواتج الثانوية على النسبة المشار إليها وهي نسبة الكربون إلى الأزوت بالإضافة إلى العوامل المناخية المحددة من درجة حرارة ورطوبة وتهوية. ففي الظروف المثلى مثلاً تتحلل المادة العضوية الحاوية على نسبة من البروتين إلى مركبات الأمونيا وهذه بدورها يمكنها التأكسد في ظروف هوائية وفي تربة معتدلة التفاعل حيث تتحول إلى مركبات النترات أو على العكس في الترب القلوية الرطبة قد يتحول جزء

من النترات إلى نترات. ومن هذه الناحية نجد أن العاملين في حقل خصوبة التربة يهتمهم مقدار مجموع الأزوت الذي يشمل مجموعة النترات المنحلة أو المتحولة إلى نترات، ومجموعة الأمونيوم المنحل والمتبادل والمثبت، وذلك لمعرفة مقدار ما يتوافر من هذا العنصر الحيوي في التربة وتحديد مقداره. وفي حالات كثيرة تعمل المركبات الأزوتية الخماسية التكافؤ والثلاثية التكافؤ مثل عمل أيون الهيدروجين المستقبل للإلكترون في عملية أكسدة المواد العضوية، وبذلك يسد النقص الحاصل في كمية وجود الأكسجين لفترة احتياج الكائنات الحية له.

7.6 إزالة ملوثات التربة:

يوجد عدد من المحاولات لإزالة الملوثات من التربة، وذلك باستخدام تقنيات مختلفة. وللأسف فإن هذه التقنيات غير كافية لإزالة الملوثات، وغالبا ما يُستخدم أكثر من تقنية لتنظيف التربة حيث أن التركيب المعقد للتربة ووجود عدد من الملوثات يجعل إزالة الملوثات من التربة أمرا صعبا ومكلفا.

1.7.6 تقنيات إزالة الملوثات من التربة:

أ. الطرائق المستخدمة في موقع التلوث: *In Situ Methods*

وتستخدم هذه الطرائق في موقع التلوث، ولا يتم في هذه الطرائق نقل التربة من موقعها وهذا يخفف من احتمالات تلوث مناطق أخرى.

1. التطاير: *Volatilization*

ونتم هذه التقنية في الموقع وذلك عن طريق إمرار تيار من الهواء خلال أنابيب شبكية تسمح بمرور الهواء في التربة. وفي هذه الحالة تستخدم بعض المواد مثل الكربون المنشط *carbon activated* لإمتزاز الملوثات المتطايرة، وهذه التقنية محددة فقط للمركبات العضوية الكربونية المتطايرة.

2. التحلل البيولوجي: *Biodegratation*

وفي هذه الطريقة تُزاد قدرة الكائنات الحية الدقيقة على تفكيك الملوثات طبيعيا، وذلك عن طريق زيادة أعدادها ونشاطها. وتتأثر عملية التحلل البيولوجي للملوثات بالصفات البيئية

والكيميائية للتربة، مثل: الرطوبة ودرجة الحموضة pH ، ودرجة الحرارة، والأحياء الدقيقة الموجودة، وصلاحية العناصر. وتنتم عملية التحلل البيولوجي في التربة تحت الظروف الهوائية وفي مدى pH تتراوح بين 5.5 - 8 (المثلى $pH = 7$) ودرجة حرارة تتراوح بين $293 - 313^{\circ}K$. ويجب أن تأخذ في الاعتبار أن الأحياء الدقيقة قد تكون فعالة في تفكيك ملوث ما دون الآخر.

3. الغسيل: *Leaching*

وفي هذه الطريقة تُغسل التربة بالماء، وغالباً ما تُستخدم أيضاً مادة فعالة سطحياً *Surfactants* تتكون من مناطق شغوفة للماء وأخرى كارهة للماء، وتعمل على تخفيض التوتر السطحي (لازالة الملوثات). ويُجمع الماء بعد الغسيل باستخدام نظام تجميع ثم التخلص منه. واستخدام هذه الطريقة محدودة للغاية لأنه يتطلب استخدام كميات كبيرة من الماء لإزالة الملوثات، فضلاً عن أن التخلص من الماء وما يحتويه من ملوثات يكون مكلفاً للغاية. وكفاءة عملية الغسيل تعتمد على نفاذية ومسامية وقوام التربة والتركيب المعدني للتربة ودرجة تجانس التربة. حيث إن كل هذه العوامل تؤثر في درجة تحرر الملوثات وانطلاقها من التربة ومعدل غسيل الملوثات خلال التربة.

4. العزل أو الاحتواء: *Containment / Isolation*

وفي هذه الطريقة تُعزل الملوثات في مكانها ومنعها من الانتشار، وذلك باستخدام عازل طبيعي *barrier physical* مثل الطين، وذلك لتقليل الهجرة الأفقية. وحديثاً فإن العلماء يدرسون استخدام مواد فعالة سطحياً *Surfactants* مع الطين، وذلك لزيادة امتصاص الملوثات العضوية على سطوح هذه المواد، ومن ثم تقليل من حركة الملوثات.

ب. الطرائق المستخدمة بعيداً عن موقع التلوث: *Situ in - Non Methods*

وفي هذه الطرائق تُزال التربة الملوثة وتعالج في المكان نفسه أو تُنقل إلى مكان آخر ثم تعالج. ويعيب هذه الطرائق احتمالات نقل التلوث إلى مناطق أخرى خلال عمليات النقل والمعالجة.

1. معالجة الأرض: *Land Treatment*

وفي هذه التقنية تُزال التربة وتُنشر على مساحة من الأرض حتى يمكن للعمليات الطبيعية مثل التحلل البيولوجي والتحلل الضوئي أن تأخذ مجراها للتخلص من الملوثات. وفي هذه الطريقة تُضبط درجة حموضة التربة عند $pH = 7$ لخفض حركة العناصر الثقيلة ولزيادة نشاط الأحياء الدقيقة وفعاليتها للتربة، كما تُضاف المغذيات لتنشيط الأحياء الدقيقة وبعد ذلك تخلط التربة الملوثة مع تربة أخرى وذلك لزيادة التلامس بين الملوثات والأحياء الدقيقة، وخلق ظروف هوائية.

2. المعالجة الحرارية: *Thermal Treatment*

وفي هذه الطريقة تُعرض التربة لدرجة حرارة عالية باستخدام فرن حراري. وتعمل درجة الحرارة العالية على تكسير الملوثات وتنتقل غازات وتُجمع الغازات، وتُحرق أو تُستخلص بواسطة محلات.

3. الدمج مع الأسفلت: *Asphalt Incorporation*

وفي هذه الطريقة يُضاف الأسفلت الساخن إلى التربة، ويُخلط ويُستخدم المخلوط في رصف الطرق. وهذه الطريقة تعمل على إزالة بعض الملوثات من التربة بالتطاير والجزء الباقي يصبح غير متحرك لخلطه بالأسفلت.

4. التصلب: *Stabilization /Solidification*

وفي هذه التقنية تُضاف بعض المواد إلى التربة المُزالة وذلك لتغطيتها بمادة صلبة؛ أي أن التربة تتحول إلى ما يشبه الكبسولة *encapsulated*. وبعد ذلك يُستخدم المخلوط في حشو الأرض *Landfill*. وبذلك تصبح الملوثات غير قادرة على الحركة، ومن عيوب هذه الطريقة أن الملوثات لا يُتخلص منها. وغالباً ما تُستخدم هذه الطريقة لتقليل التلوث بالملوثات غير العضوية.

5. الاستخلاص الكيميائي: *Chemical Extraction*

وفي هذه التقنية تُخلط التربة المُزالة بمحل أو مادة فعالة سطحية *Surfactant* أو بمزيج منهما. وذلك لفصل الملوثات واستخلاصها من التربة. وبعد ذلك تُغسل التربة للتخلص

من المحل وما يحمله من ملوثات، ثم يُرشح المحل بعد ذلك ويُعامل لإزالة الملوثات، وهذه التقنية عالية التكاليف ونادراً ما تستخدم.

6. إزالة التربة: *Excavation*

وفي هذه الطريقة تُنقل التربة الملوثة إلى مكان آخر، وغالباً ما يكون حشوة أرضية *Land fills* التي تحتوي على حواجز طبيعية تمنع حركة الملوثات. وعملية الإزالة والنقل تكلفتها عالية فضلاً عن أن نقل التربة إلى مكان آخر قد يؤدي إلى تلوث الماء الأرضي. يتضح مما سبق أن التقنيات المستخدمة لإزالة الملوثات من التربة هي على الأغلب مضيعة للوقت ومكلفة للغاية، فضلاً عن إمكانية خلق مخاطر إضافية للعاملين، وإنتاج مخلفات ثانوية. لذلك، من البديهي أن نتطلع إلى تقنية جديدة تُطور بحيث تصبح قادرة على إزالة الملوثات من مواقع التلوث بكفاءة عالية وتكلفة معقولة. وتعدّ التقنية الحيوية أحد البدائل الواعدة لإزالة الملوثات من التربة عن طريق تنشيط العمليات الطبيعية في التربة، ويمكن للنباتات أن تؤدي دوراً مهماً في هذا الشأن وبتكلفة بسيطة بالمقارنة مع الخيارات الأخرى.

2.7.6 معالجة الأراضي الملوثة باستخدام النباتات: *(phytoremediation)*

يستخدم مصطلح المعالجة بالنباتات *phytoremediation* أساساً للتعبير عن إمكانية استخدام أنواع النباتات ذات القدرة العالية على امتصاص مستويات عالية من العناصر في أنسجتها وتجميعها وتركيزها وذلك لمعالجة الأراضي الملوثة. وأغلب هذه النباتات تكون عشبية محدودة النمو، وتتميز في مواقع المناجم القديمة الغنية بالعناصر. ولذلك تتركز الجهود الآن على تحسين نمو النباتات المراكمة للعناصر *hyper accumulation* لاستخدامها في معالجة الأراضي الملوثة. ومن الناحية الأخرى ولمحدودية المجموع الخضرى للنباتات المجمعة للعناصر فإنه تجري دراسة استخدام بدائل من النباتات ذات المجموع الخضرى الكبير مثل الأشجار والحشائش وتقييمها لاستخدامها في المعالجة على الرغم من ضعف مقدرة هذه النباتات نسبياً على تجميع العناصر بالمقارنة بالنباتات العشبية الأخرى.

مجال استخدام النباتات في معالجة الأراضي الملوثة في الوقت الحاضر أصبح أكثر اتساعاً ليشمل جميع العمليات التي تستخدم فيها النباتات بهدف احتواء (عزل) أو إزالة

الملوثات، مثل: خفض حركة الملوثات غير العضوية مثل العناصر الثقيلة والنظائر المشعة والملوثات العضوية وتحللها وتطهيرها. وسوف يُركز على استخدام النباتات بجميع أنواعها بما في ذلك المحاصيل الحقلية في معالجة الأراضي الملوثة بالمواد العضوية وغير العضوية. ولما كانت المعالجة النباتية للأراضي الملوثة تعدّ تقانة جديدة فإن معظم الدراسات التي أجريت عليها هي تجارب مخبرية أو تجارب بيوت زجاجية، أما التجارب الحقلية فهي على نطاق ضيق، وكان الغرض منها اختبار هذه التقانة الجديدة وتطويرها.

تعرف العمليات الأساسية في معالجة الأراضي الملوثة باستخدام النباتات *phytoremediation* بأنها التقانة التي تستخدم النباتات الخضراء لمعالجة الأراضي الملوثة بالمواد الكيميائية والمواد المشعة. وتوجد خمس عمليات أساسية يمكن عن طريقها استخدام النباتات لمعالجة الأراضي والرسوبيات والمياه الملوثة. وهذه العمليات ينتج عنها إزالة الملوثات من التربة أو احتواؤها وذلك تبعاً لاستراتيجية المعالجة.

1.2.7.6 عمليات المعالجة النباتية: *phytoremediation Processes*

أ. عمليات عزل الملوثات: *Containment processes*

تقسم هذه العمليات إلى:

1. تثبيت بواسطة النباتات: *Phytostabilization*

وتعرف بأنها استخدام النباتات المقاومة للملوثات بغرض التثبيت الميكانيكي للتربة الملوثة، وذلك لمنع انتقال حبيبات التربة الملوثة بواسطة عوامل التعرية والهواء إلى البيئات الأخرى. فضلاً عن أن غسيل الملوثات يقل بشدة نتيجة لارتفاع معدل التبخر - نتح من التربة المزروعة بالمقارنة بالتربة غير المزروعة.

2. تقييد الحركة بواسطة النباتات: *Phytoimmobilization*

وهي استخدام النباتات لتقييد حركة الملوثات المنحلة في التربة وانتقالها. وبعد هذا التعريف تعديلاً لتعريف *phytostabilization* والذي نعتقد أنه يعبر تعبيراً صحيحاً عما يحدث في الواقع.

ب. عمليات إزالة الملوثات: *Removal Processes*

وهي عمليات استخلاص المكونات العضوية والمعدنية من التربة عن طريق الامتصاص بواسطة النباتات، وانتقالها إلى المجموع الخضري الموجود فوق سطح التربة.

1- عمليات التحلل بواسطة النباتات: *Phytodegradation*

وهي عمليات الامتصاص والتحلل داخل النبات، أو تحلل المواد العضوية بواسطة النباتات بمساعدة الميكروبات في منطقة الجذور.

2- عمليات التطاير بواسطة النباتات: *Phtovolatilization*

وتتم عن طريق إنزيمات متخصصة يمكنها تحويل وتفكك، وفي النهاية تطاير الملوثات في نظام التربة، وعن طريق العمليات الثلاث السابقة (الامتصاص والتفكك والتطاير بواسطة النباتات) يمكن التخلص من ملوثات التربة، وتتوقف درجة إزالة الملوثات من التربة على نوع الملوثات والخواص الجيوكيميائية للتربة. ونتيجة لأن البكتيريا والفطريات في التربة مع الجذور تؤدي دوراً مهماً في هذه العمليات، فإننا سوف نشير إلى المعالجة النباتية بأنها نظام المعالجة النباتية والميكروبية.

2.2.7.6 النباتات المتحملة للملوثات: *Plant tolerance to pollutants*

تقانة استخدام النباتات في معالجة الأراضي الملوثة تعتمد أساساً على مقاومة النباتات للملوثات التي تعني مقدرة النباتات على تجميع تركيز عالية من المواد السامة في أنسجتها دون أن تتأثر دورة حياتها. ولكي تُطوّر النباتات المتحملة للملوثات يجب أولاً فهم مقاومة النباتات للأثر السام والضرر للملوثات العضوية وغير العضوية.

تحمل النباتات للعناصر الثقيلة:

تُعزى مقاومة النباتات للعناصر الثقيلة إلى ما يلي:

- 1 - ارتباط العنصر بجدران الخلايا.
- 2 - وجود غشاء مقاوم للعناصر الثقيلة.
- 3 - النشاط الزائد للخلايا للتخلص من العناصر الثقيلة.

4 - وجود إنزيمات مقاومة للعناصر الثقيلة.

5 - حصر العناصر الثقيلة في مكان واحد مثل تجمع العناصر في فجوات الخلايا

.vacuoles

6 - مخلبة العناصر بواسطة مرتبطات عضوية أو غير عضوية.

ولقد أوضح الباحثون حدوث عمليات حيوية كيميائية تساعد على مقاومة النباتات للعناصر الثقيلة فإنزيم حمض الفوسفاتيز في جدران الخلايا و *Atpase* في غشاء بلازما خلايا الجذور يلعب دوراً مهماً في التحولات التي تحدث للعناصر الثقيلة التي تؤدي إلى إزالة الأثر السام للملوثات في النبات.

توجد الآن بعض النظريات تعزو مقاومة النباتات للعناصر الثقيلة إلى وجود جين معين متخصص مقاوم للعناصر الثقيلة داخل بعض النباتات يعمل على التحكم في انتقال عنصر الـ *Cd* الممخلب عبر غشاء النواة إلى مكان التخزين في خلايا الخسيرة المقاومة للكلاديوم. وعموماً حتى الآن لم يثبت بالدليل القاطع أن مقاومة النباتات للعناصر الثقيلة يرجع إلى جين واحد فقط أم إلى مجموعة من الجينات داخل النبات. وبعد حصر التراكيز الزائدة من العناصر في الفجوات العصارية (*vacuoles*) للخلايا، أو في الأوراق استراتيجة فعالة يتبعها النبات لتفادي التأثير السام لهذه العناصر. ولقد ثبت بالفعل تجمع عنصري الكاديوم والزنك في فجوات خلايا النباتات المقاومة للعناصر. كما أن تجمع العناصر في الأوراق وسقوط الأوراق فيما بعد تعد ميكانيكية محتملة يتبعها النبات لمقاومة العناصر الثقيلة. إذا كانت النباتات المقاومة تتبع هذه الإستراتيجية لتحمل العناصر الثقيلة، وكانت كمية الأوراق المتساقطة كبيرة فهذا يعني أن هذه النباتات يجب ألا تستخدم في المعالجة النباتية للأراضي الملوثة.

* * *



الفصل السابع

إدارة النفايات الصلبة

1.7 مقدمة

في كل المجتمعات البشرية تنتج كميات ضخمة من النفايات الصلبة، وهي نواتج ثانوية للأنشطة الأساسية والطبيعية للبشر والكانونات الحية المحيطة بهم. وهذه النفايات قد تكون بقايا طعام، أو رماد ناتج عن عمليات الحرق، أو فضلات البشر والحيوانات.

لقد أدى ازدياد عدد السكان وارتفاع مستوى المعيشة والتقدم الصناعي والزراعي، وعدم اتباع الطرائق الملائمة في جمع النفايات الصلبة ونقلها ومعالجتها، إلى زيادة كمية النفايات بشكل هائل، ومن ثم تلوث عناصر البيئة كالتربة والماء والهواء، واستنزاف المصادر الطبيعية في كثير من مناطق العالم. وتأخذ قضية النفايات في الدول الصناعية أبعاداً أكثر من ذلك بكثير من حيث كمية هذه المخلفات الناتجة من العمليات الصناعية والزراعية ونوعيتها. وللد من مشكلة النفايات الصلبة، وإدارتها إدارة سليمة، لابد من الأخذ بعين الاعتبار الأساسيات الآتية:

- 1 – إعادة الاستفادة من القسم الأكبر من النفايات، كاستفادة من الورق، والزجاج، والبلاستيك، والمعادن وغيرها، وذلك للحد من التلوث واستنزاف مصادر الثروة.
- 2 – تقليل حجم النفايات أو كميتها عن طريق تصنيع السلع التي تخدم لمدة أطول من الزمن قبل إتلافها وتحولها إلى نفايات، نظراً إلى أن الصناعيين يقومون بتصنيع سلع لا يمكنها أن تخدم طويلاً لضمان عمليتي التصنيع والربح المستمرين.
- 3 – سن قوانين بينية تجبر كل شركة أو مصنع يتحمل التكلفة كاملة في جمع النفايات ونقلها ومعالجتها، الأمر الذي يشجع هذه الشركات على إعادة الاستفادة من النفايات والتقليل من كمياتها.

- 4 – رفع كفاءة عمليات الجمع والنقل والخزن المؤقت للنفايات الصلبة.

5 - استعمال الطرائق الحديثة والمناسبة.

6 - تحديد الأماكن المناسبة لمعالجة النفايات الصلبة.

7 - توعية المواطن بضرورة التقيد بتعليمات دائرة البيئة والمسؤولين عن إدارة النفايات لما يعود عليه بالمنفعة.

تحتاج عملية إدارة النفايات الصلبة لمنطقة معينة، معرفة كمية النفايات الناتجة عن هذه المنطقة ونوعيتها، وذلك لتخطيط عملية الجمع والنقل، واختيار طرائق المعالجة بكفاءة. وقد بينت الدراسات التي أجريت في مناطق عديدة في العالم أن نوعية النفايات الصلبة وكميتها تختلف من موسم إلى آخر، ومن بلد إلى آخر، وحتى من مدينة إلى أخرى في البلد نفسه. ويعود ذلك إلى الوضع الاقتصادي، والكثافة السكانية، ومستوى الرفاهية. ويوضح الجدول (1.7) أنواع النفايات الناتجة عن الأنشطة البشرية.

الجدول (1.7) أنواع النفايات الناتجة عن الأنشطة البشرية

النفايات الناتجة	النشاط البشري
بقايا نباتية ومخلفات حيوانية.	الإنتاج الغذائي
فضلات غذائية وورق وبلاستيك ومواد معدنية، زجاج وحماة صرف صحي.	الاستهلاك الغذائي
مواد بناء وأتربة ومخلفات تدفئة.	الابنية
معادن ومطاط ومخلفات منشآت طرق.	النقل
معادن وسيراميك وبوليميرات وورق وألياف.	مواد استهلاكية

ويجب أن نفرق بين النفايات المنزلية وبين تلك الناتجة عن الصناعات الدوائية ومخلفات المستشفيات، وصناعة الأصبغة والمواد الكيميائية، التي يجب اتباع أسلوب محدد للتخلص من كل من هذه النفايات. ويجري التخلص من النفايات الصلبة الناتجة من الأنشطة البشرية بصفة عامة على الأراضي المحيطة بهذه الأنشطة، ومن أمثلتها مخلفات صناعة السيارات والتعدين ومخلفات المنازل، وهي تتفاعل بطريقة أو بأخرى مع مكونات البيئة

المحيطة بها وإن كان ذلك يحتاج إلى وقت طويل أحيانا، وينتج عنها في نهاية الأمر نواتج ثانوية تنتشر في الهواء وفي الماء وفي التربة. كما أن بعض النفايات الصلبة تأخذ مساحة كبيرة من سطح الأرض، وتسبب مشاكل بيئية لا حصر لها. وفيما يلي نذكر بعض أهم أنواع النفايات الصلبة:

2.7 النفايات الصلبة لصناعة التعدين:

إن النفايات المتبقية من عمليات التعدين تغطي آلاف الهكتارات من الأراضي حول العالم، وأغلب هذه النفايات يكون من بقايا الصخور أو الخامات قليلة القيمة التي لا تصلح للاستخدام اقتصاديا، ويتطلب إنتاج بعض المعادن استخدام كميات ضخمة من المواد الخام، ومثال ذلك استخلاص الذهب من خاماته الأصلية.

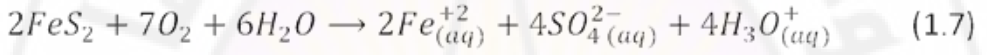
وتختلف الخواص الفيزيائية والكيميائية لمثل هذه المخلفات، وذلك تبعا لطبيعة المادة الخام نفسها، أو نوع الصخور الموجودة بها هذه المواد، ولذلك نجد أن الطرائق المستخدمة للتخلص من هذه النفايات تعتمد كثيرا على هذه الخواص، وسوف نتطرق لثلاث حالات تتعلق بهذا الموضوع.

1.2.7 النفايات غير الضارة:

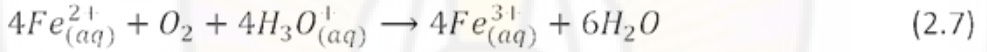
أحيانا تكون المواد التي تتكون منها الخامات خاملة نسبيا، ومن أمثلتها خامات الألماس الموجودة بجنوب أفريقيا، حيث توجد المادة المطلوبة وهي الألماس على هيئة عروق في الصخر المستضيف لها، وهي غالبا صخور نارية من الالوفين والبيوتاييت، والغارنت، والألمينايت، ولذلك فإن المخلفات الناتجة بعد استخراج الألماس من هذه الصخور مخلفات خاملة نسبيا حتى بعد تعرضها لهواء الجو أو بخار الماء، وحتى إن تفاعلت معها هذه النفايات فهي تتفاعل ببطء شديد. ويتلخص الضرر منها هو تأثيرها بالرياح عندما تتكون من جسيمات دقيقة، ويمكن في هذه الحالة أن تكون لها آثار ضارة عن المناطق المجاورة لتخزينها بالعراء. وقد استخدمت بعض هذه النفايات لإخصاب بعض المزروعات، ولكنها لا تحتوي على جميع العناصر الأساسية المفيدة للنباتات مثل الأزوت والفسفور والبوتاسيوم والكالسيوم. ولهذا فقد خلطت في بعض الأحيان ببعض المركبات العضوية لزيادة قيمتها الغذائية للنباتات.

2.2.7 نفايات خامات الكبريت:

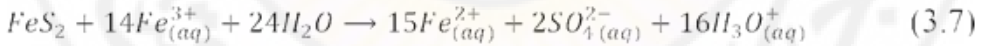
تسبب هذه المخلفات التي تحتوي على نسبة من الكبريت على شكل كبريت كثيرًا من المشاكل التي يصعب التخلص منها بيئيًا. والخامات الحاوية على الكبريت هي غالبًا كبريت النحاس وكبريت الحديد المعروف باسم البيريت الذي يصحبه أحيانًا كبريت أخرى مثل النيكل والرصاص والزنك. وتوجد الكبريت بشكل عام في الرواسب الكربونية وخاصة في مناجم الفحم. ولا يمكن اعتماد مخلفات هذه المناجم مواد لإخصاب التربة لخلوها من المواد المغذية، فضلًا عن أن الكبريت الذي تحتويه يمكن أن يتحول إلى حمض كبريت يتسبب في زيادة حموضة التربة، وذلك عن طريق بعض التفاعلات الآتية:



ويتحول أيون الحديد الثنائي إلى الحديد الثلاثي بمساعدة بعض أنواع البكتيريا المؤكسدة مثل *Thiobacilles Fevroxidans* أكسيدانز.



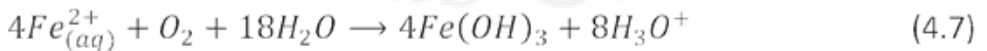
وتبدأ أيونات الحديد الثلاثي في العمل بوصفها مادة مؤكسدة، ويتحد مع البيريت مرة أخرى دون الحاجة إلى وجود الأكسجين أو الهواء كما في التفاعل الآتي:



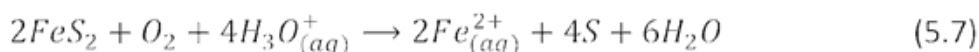
وتعد الخطوة المحددة للتفاعل في المعادلتين (2.7) و (3.7) الخطوة التي يوكسد فيها الحديد الثنائي إلى الحديد الثلاثي.

ويفقد الحديد الثلاثي بروتوناته بسهولة إلا عندما تنخفض فيه قيمة الـ pH كما هي الحال في المخلفات التي سبق ذكرها.

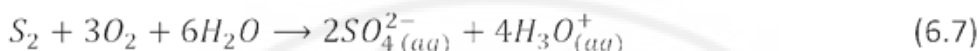
كما أن أكسدة الحديد الثنائي يعطي نواتج صلبة مثل $Fe(OH)_3$ وفق المعادلة:



وهناك آليات أخرى لأكسدة البيريت كما يلي:



ثم يتبع ذلك أكسدة الحديد الثنائي كما في تفاعلات (2.7) و (5.7) والكبريت الحر إذ تتوسط بكتيريا ثيوباسيللوس فيروكسيدانيس التفاعل الأخير.



ويمكن كتابة تفاعلات مشابهة لتلك التفاعلات لكبريت المعادن الأخرى مثل

البيريت والبالكوبيريت

التي توجد دائما بجانب البيريت. وبعد عدة سنوات تتأكسد جميع كبريت المعادن مولدة كميات كبيرة من الحموضة. وهذا يزيد من قساوة البيئة اتجاه النباتات والحيوانات والكائنات الحية الدقيقة في التربة والمياه التي قد تصل إليها الرشاحة.

3.2.7 مخلفات إنتاج الألومينا (الطين الأحمر):

هو نوع خاص من النفايات التي تتجم عن إنتاج الألومينا Al_2O_3 من البوكسيت *bauxite*، وهي خطوة أولى في إنتاج الألومنيوم بطريقة باير *Bayer*، التي ينحل فيها الألومنيوم على شكل $Al(OH)_4^-$ أو AlO_2^- ، وذلك بسحق البوكسيت ومعالجته بمحلول هيدروكسيد الصوديوم المركز عند درجة حرارة عالية، وضغط مرتفع متحكم به. ويحصل على الألومينا بعد تعديل الوسط القلوي. ويتبقى ناتج عن هذه العملية مكون من الكوارتز وبعض الأكاسيد غير المنحلة مثل أكاسيد الحديد والتيتانيوم فضلا عن بعض أكسيد الألومنيوم. وتسمى هذه النفايات بالطين الأحمر، التي تتكون من 15 % من الحديد و 15 % من الألمنيوم و 8 % من التيتانيوم و 5 % من السيليكون، فضلا عن مقادير مختلفة من الصوديوم والكالسيوم غالبا على شكل أكاسيد متميئة. ويساوي مقدار الطين الأحمر الناتج نحو 2 - 0.5 طن لكل طن من الألومنيوم المنتج، ومن ثم يساوي الطين الأحمر الناتج في شتى أنحاء العالم عشرات ملايين الأطنان سنويا.

يتصف الطين الأحمر الناتج والمنقول عبر أنابيب من المصانع المنتجة للألومنيوم بلزوجة عالية ويحتوي على نحو 20 - 40 % من المواد الصلبة التي يتنوع حجم حبيباتها

ولكنها على الأغلب في حجم حبيبات الغضار ، ولهذا فهي لا تترسب إلا ببطء شديد وبعد فترات طويلة، وأسهم وجود كميات من الصوديوم في عدم ترسبها.

وأحد مشكلات الطين الأحمر هي أنه عالي القلوية، بعكس النفايات الخاصة ببعض العمليات الأخرى التي تكون نفاياتها حمضية وقادرة على حل أغلب المعادن وخامتها، ومن ثم فالطين الأحمر لا يحل الخامات عدا الألومنيوم الذي يتمتع بخاصية التذبذب. وعند انحلال الألومنيوم في المحاليل القلوية يكون $Al(OH)_4^-$ ، ويسبب هذا حدوث نوع من التسمم للتربة التي تلقى هذه النفايات عليها. ومن ثم يتعامل مع الطين الأحمر بأسلوب مختلف عن بقية النفايات.

3.7 النفايات العضوية:

1.3.7 التخلص من فضلات الحيوانات بالاستعمال المباشر:

من الشائع في شتى أنحاء العالم استخدام روث الحيوانات لاستصلاح التربة، إذ يعدّ مصدرا جيدا للمادة العضوية، وهو يحتوي على مغذيات مهمة كالأزوت والفسفور واليوتاسيوم. تماوي النسب المئوية لمكونات تلك الفضلات تقريبا: 10 % من المواد الصلبة، 0.6 % من الأزوت، 0.1 % من الفسفور، 0.3 % من اليوتاسيوم، إن المادة العضوية والمغذيات الموجودة هي التي تجعل هذه الفضلات جيدة لاستصلاح الأراضي.

والأخطار الصحية التي قد تنشأ عند نشر هذه المخلفات هو احتواؤها على الكائنات الحية الدقيقة، فضلا عن ذلك يحتاج تحلل هذه المركبات العضوية إلى مركبات سهلة الامتصاص في جذور النباتات إلى وجود الأكسجين، ولكنها تحتاج في أغلب الأحيان إلى وقت طويل لحدوث هذا التحلل، وهذا يقلل من استفادة النبات منها فور استعمالها، وهذا يؤدي إلى انتقالها إلى مناطق أكثر عمقا في التربة، والتسبب بتلوث المياه الجوفية أو السطحية.

2.3.7 طمر النفايات العضوية لتحويلها إلى سماد عضوي:

تحويل المواد العضوية إلى سماد هي عملية تخضع فيها المواد العضوية الصلبة إلى عملية تفكك لإنتاج مادة شبه ذبالية مستقرة نسبيا. وهي عملية تقوم بها الميكروبات الهوائية.

وتجري هذه العملية بوضع الفضلات الصلبة العضوية في حاويات خاصة ضمن ظروف متحكم بها بعناية لضمان تركيب سريع وفعال لمنتج مستقر. والعوامل التي يجب مراعاتها هي:

- 1 - طبيعة المادة المستخدمة لإنتاج السماد
 - 2 - التحكم الجيد بالظروف المحيطة بالبيئة التي ستحدث فيها عملية الطمر مثل درجة الحرارة والتهوية ونسبة الرطوبة.
 - 3 - التحكم بالزمن اللازم لتكوين مواد ناضجة وثابتة ومستقرة.
- والتفاعلات التي تحدث في عملية الطمر تحتاج إلى تهوية جيدة، وهي تشبه في ذلك عملية الحماة المنشطة عند معالجة النفايات السائلة التي سبق مناقشتها. ويتطلب عمل الكائنات الحية الدقيقة الماء والأكسجين، ولذلك يجب إبقاء المواد رطبة مع التقليب من حين لآخر من أجل التهوية الجيدة، وبما أن تفاعلات التفكك ناشرة للحرارة سوف ترتفع درجة حرارة المواد. ولحدوث التفكك السريع يجب أن تصل درجة الحرارة بين $50 - 60^{\circ}C$. ومن العوامل التي تحدد نتائج عملية الطمر هي نسبة الكربون إلى الأزوت في المواد الأولية المستخدمة، وعندما تكون هذه النسبة كبيرة فهذا يعني أن الأزوت نسبته قليلة، وهو الذي يساعد على نمو الكائنات الحية الدقيقة، وفي هذه الحالة سينتج بعض المركبات الثانوية الضارة مثل الحموض العضوية التي تعد سامة بالنسبة إلى النباتات كحمض الخل.

3.3.7 إنتاج الغاز الحيوي من مخلفات الحيوانات:

يمكن استخدام مخلفات الحيوانات في إنتاج الغاز الحيوي بعمليات بسيطة نسبياً لتعطي غاز الميثان، وثنائي أكسيد الكربون. ويعد غاز الميثان وقوداً نظيفاً خاصة في الاستعمالات المنزلية. والحماة التي تنتج من هذه العملية يمكن استعمالها في إخصاب التربة الزراعية. ويبين الشكل (1.7) أحد الأجهزة المستعملة في إنتاج الغاز الحيوي.

إلى اتحاد الماء والغاز



الشكل (1.7)

وتُعد عملية إنتاج الغاز الحيوي عملية لا هوائية معقدة يمكن تقسيمها إلى ثلاث خطوات تجري جميعها بالاستفادة من العمليات الحيوية. الخطوة الأولى تتضمن تحلل مائي للمواد العضوية الصلبة المحتوية على مركبات عديدة السكريات، وبروتينات، وليبيدات، فتتحول بذلك إلى مركبات أقل تعقيدا مثل السكريات البسيطة والحموض الأمينية وبعض الحموض الدسمة والغليسيرول، وهي تعطي بدورها ثنائي أكسيد الكربون والهيدروجين، ويحتمل أيضا وجود بعض المركبات العضوية العطرية.

وتبدأ عملية إنتاج غاز الميثان باتحاد الأمونيا والهيدروجين مع بعض الأيونات الموجودة حولهما:



وعندما تحتوي النفايات على مواد سليلوزية، فإنها تعطي نسبة كبيرة من ثنائي أكسيد الكربون، ولكن عندما تحتوي على كمية جيدة من البروتينات والليبيدات فإنها تعطي نسبة أكبر من الميثان. ويجب أن تكون درجة الحموضة $pH = 6.5 - 8.5$ ، ويمكن أن تزيد القلوية عن ذلك لأن تركيز كربونات الكالسيوم قد تصل إلى 14000 ppm وكذلك يجب أن تكون درجة الحرارة بين $20 - 60^\circ C$ ، لأن درجة الحرارة المثلى للتفاعلات البكتيرية هي

35 °C ، في حين أن الدرجة المثلى للتفاعلات الكيميائية هي 55 °C . ويُعد إنتاج الغاز الحيوي عملية مهمة لأنه يمثل طاقة نظيفة ومفيدة، كما أنه يستهلك كميات كبيرة من النفايات، فضلا عن أن ما يتبقى من هذه العمليات يمكن استخدامه في إخصاب التربة الزراعية مع بعض الإضافات.

4.7 النفايات الصلبة المنزلية

هي المخلفات الناجمة عن المنازل والمطاعم والمنشآت السياحية. وهذه النفايات عبارة عن مواد مثل فضلات الطعام، والورق، والزجاج، والبلاستيك وغيرها. فضلا عن بعض النفايات الصناعية التي تكون مكوناتها مشابهة لمكونات النفايات الصلبة المنزلية، ويمكن جمعها ونقلها ومعالجتها مع النفايات المنزلية دون أن تشكل خطرا على الصحة والسلامة العامة.

وتشكل هذه المواد مسألة بيئية مهمة بسبب كمياتها الهائلة، إذ يبلغ مقدار هذه الفضلات في معظم الدول وسطيا حوالي 3 kg للفرد في اليوم الواحد. أي أن مدينة مثل دمشق إذا كان يقطن فيها وفي ضواحيها 8 مليون نسمة، تنتج في كل عام حوالي 8.7 مليون طن من النفايات الصلبة. ونظرا إلى الطبيعة هذه الفضلات فإنه يتوجب التخلص منها بسرعة بسبب تنوع محتواها من مواد غذائية، ومعلبات، وخضار، وألبسة مستعملة، وبلاستيك، وزجاج، ومعادن وغيرها، فإنها تتعرض للتلفن والتفسخ، ونشر الروائح الكريهة، وتزداد المسألة حدة بارتفاع درجة الحرارة. ويتوجه مؤخرا نحو تحويل مشكلة الفضلات المنزلية والمحلية إلى مصدر جديد للدخل سواء المادي أو الحراري. فيمكن مثلا تحويل الفضلات السليلوزية بأنواعها إلى أنواع جديدة من الورق والكرتون، كما يمكن إعادة تدوير النفايات البلاستيكية، وينطبق ذلك على العلب المعدنية والزجاجية. وبذلك تتحول هذه الفضلات إلى مصدر لصناعات جديدة وفرص عمل جديدة، ويعد العامل الأساسي الذي يحدد اللجوء إلى هذه الطريقة أو تلك من استرجاع الفضلات هو العامل الاقتصادي.

يُتخلص من النفايات الصلبة المنزلية بطرائق متعددة أهمها:

1.4.7 طريقة الترحيل إلى مسافات بعيدة:

وهي من أقدم الطرق المستخدمة لتتخلص من النفايات المنزلية والمحلية. ففي كثير من مدن العالم تلقى النفايات في حفر أو وديان لا تبعد أحيانا أكثر من 20 km عن المدينة. وبطبيعة الحال فإن هذه الطريقة تشكل خطرا حقيقيا على المياه الجوفية في المنطقة. وتتطور عملية الإشراف على أماكن النفايات، من حيث تأمين تجهيزات إضافية تسهم في التخلص من الفضلات بحيث تُضغط في طبقات محددة الأبعاد ثم تغلف بطبقات من التراب والمواد العازلة الخاملة لمنع انتشارها في البيئة فيما بعد. ويخضع اختيار المكان إلى العوامل الرئيسية الآتية:

1 – مسافة النقل: وهو عامل أساسي يؤثر في اقتصادية العملية بأكملها، ويمكن عد النقل حتى مسافة 100 km عملية اقتصادية في المدن الكبرى. وقد يتم النقل على مرحلة واحدة أو أكثر، ويخفف استخدام السكك الحديدية والقطارات من التكلفة الإجمالية.

2 – منع تلوث المياه: يحدث في الأماكن التي تجمع فيها النفايات المنزلية تخمرات وانتشار للروائح الكريهة، وتزايد انتشار الحشرات والقوارض. وعند سقوط الأمطار ترشح المياه عبر طبقات النفايات إلى المياه الجوفية، فتتعرض المياه الجوفية الملوثة بالفضلات المنزلية لنمو حاد للكائنات الدقيقة التي تستهلك معظم الأكسجين المنحل في الماء، وعندها تنشط عمليات التفسخ اللاهوائية فتخرج الكبريتات المنحلة التي قدمتها الفضلات بواسطة البكتيريا إلى كبريت تتشبع غاز كبريت الهيدروجين ذي الرائحة الكريهة والسام.

3 – البعد عن مناطق السكن: يجب ألا لا تقل مسافة رمي الفضلات عن 0.5 km عن أقرب منزل مأهول بالسكان. وأن يكون بعيدا عن مصدر الهواء المتجه نحو التجمع البشري للمدينة. وبحيث يمر الهواء السائد في المنطقة فوق المدينة أو لا، ثم فوق منطقة تجمع الفضلات وليس العكس.

4 – تغطية الفضلات: يجب القيام بتغطية الفضلات بمادة خاملة كالتراب أو الرماد، بحيث يمنع تعرضها للعوامل الخارجية، وذلك لعزلها عن الحشرات والقوارض، وإلا فإن تلوث البيئة سيزداد وتنتشر الأمراض والأوبئة.

2.4.7 السحق والتفتيت:

تُسحق النفايات والفضلات المختلفة باستخدام تجهيزات ميكانيكية مختلفة بعد تخليصها من المكونات الصلبة الزجاجية والمعدنية بأنواعها. فتنحول إلى كتلة متجانسة تزيد كثافتها عن كثافة النفايات الخام قبل السحق. ويصبح وزن المتر المكعب الواحد من الكتلة المتجانسة ما بين 900 – 1000 kg ، بدلا من 500 – 600 kg من النفايات الخام. وتتم عملية السحق إما بالشكل الجاف أو الرطب، وفي الحالة الأخيرة تستخدم أسطوانات دوارة مثقبة، وتتحكم سرعة الأسطوانة، وحجم الثقوب، وزمن الدوران بحجم الحبيبات الناتجة، ويرش الماء داخل الأسطوانة لكي يساعد على تفتيت النفايات والفضلات. بينما يُسحق الجاف دون استخدام الماء بواسطة مطارق طاحنة خاصة تتحكم قوة المطرقة ومواصفاتها بحجم المسحوق. وتقدم هذه الطريقة فضلات مسحوقة أفضل من الطريقة الرطبة ويمكن استخدام نواتج هذه الطريقة في رصف الطرق الجديدة وردم الأراضي بغية استصلاحها. ومن الواضح أن استخدام عملية السحق بأشكالها المختلفة يساعد في التخلص من الفضلات والنفايات، ويحولها إلى مواد ذات فائدة اقتصادية.

3.4.7 طريقة التخمير:

تُعد هذه الطريقة عملية كيميائية حيوية تتحلل فيها المواد العضوية في النفايات وذلك بالتحكم في عوامل وظروف التهيوية، ودرجة الحرارة، والرطوبة، ودرجة الحموضة pH ، وبذلك تتحقق الظروف الملائمة لنمو الجراثيم والبكتيريا والأحياء الدقيقة الأخرى. وينتج نتيجة هذه المعالجة مادة غنية بالمركبات العضوية الصالحة لتسميد الأرض وزيادة إنتاجها الزراعي.

تبدأ هذه الطريقة بفصل المركبات الصلبة الزجاجية والمعدنية من كتلة النفايات المحلية، ثم تجمع الفضلات في حفر خاصة، وتغطي بطبقات من التراب، بحيث يتم التحكم بكمية الهواء داخل كتلة الفضلات، وتتم عملية التخمير بأربع مراحل مختلفة:

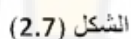
المرحلة الأولى: تبدأ فيها عملية التفسخ والتفكك بفعل البكتيريا ويترافق ذلك بارتفاع درجة حرارة كتلة النفايات فتموت بعض الأحياء الدقيقة عند اقتراب درجة الحرارة من 40°C .

المرحلة الثانية: في هذه المرحلة تبدأ الأحياء الدقيقة الحرارية مثل أكتينومييسيت والفطور عملها التفكيكي ويصبح الوسط عندئذ قلويا. ويترافق ذلك باستمرار ارتفاع درجة الحرارة، وعند الدرجة 60°C تقريبا تتلف الفطور أولا بينما يستمر الأكتينومييسيت بعمله.

المرحلة الثالثة: يفقد الأكتينومييسيت الفعالية الحيوية تدريجيا ويتوقف التخمر الحيوي في هذه المرحلة.

المرحلة الرابعة: وفيها تبرد الكتلة تدريجيا وتسترجع الفطور الحرارية نشاطها بالتحلل الحراري للسيليلوز وفي نهاية هذه المرحلة يحدث نضج لعملية التخمر وتتناقص قيمة pH الوسط الذي يميل نحو الحموضة قليلا.

تتعلق سرعة التفاعل بنوعية الفضلات والنفايات المنزلية وحجم الدقائق ودرجة الرطوبة ودرجة الحرارة وسرعة دخول الهواء إلى الكتلة المعالجة. وتكون هذه العملية أسهل كلما نقصت كثافة المواد المعالجة. ويتدخل العامل الاقتصادي في تنفيذ مخطط العمل، (الشكل 2.7)، ويشتمل ذلك على التكلفة المتوقعة وعلى طلب المنتج في السوق المحلية كمادة لسماد الأراضي الزراعية.



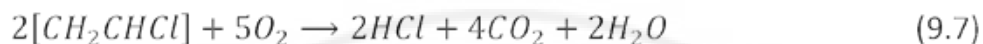
تتحرق النفايات المحلية بهذه الطريقة تماما، وذلك في حراقات خاصة مصممة لهذا الغرض، وتتميز هذه الطريقة بخفض شديد لحجم النفايات الأولية، ومن ثم سهولة التخلص منها ومن أثارها الملوثة للبيئة، وتساعد هذه الطريقة أيضا على تفادي مشكلات النقل وتخصيص الأراضي الزراعية لرمي النفايات، وكذلك تلغي نهائيا المشكلات الصحية الناتجة، كالتلوث وتكاثر الحشرات والقوارض في المنطقة، وتتحول النفايات باتباع هذه الطريقة إلى رمل معقم يمكن إقاؤه بأمان في أي مكان دون إحداث تلوث للوسط المحيط. ولا يزيد حجم هذا الرمل على 10 % من حجم الفضلات الأولية. الشكل (3.7).



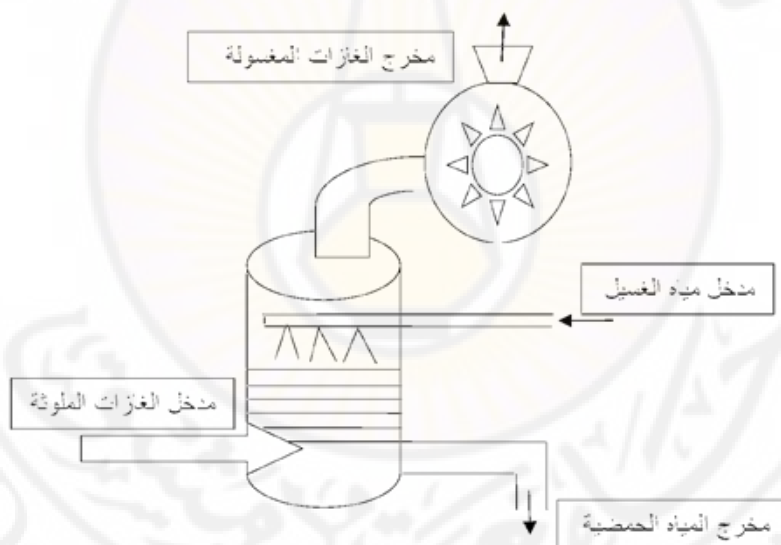
الشكل (3.7)

يمكن إجراء عمليات الحرق بطريقة تعويضية يُسترجع فيها قسم كبير من الحرارة الناتجة عن الحرق. وتتم عملية الحرق على ثلاث مراحل في المرممات المتطورة التي تؤدي إلى حرق تام للفضلات، في المرحلة الأولى ترفع درجة حرارة الفضلات إلى $700^{\circ}C$ تقريباً بمعزل عن الهواء، فتتحرق غازات الفحم والهيدروجينية الطيارة نتيجة التفتتير الإتلافي، وفي المرحلة الثانية يحدث الحرق عند التغذية بكميات محددة من الأكسجين فتتحول البقايا إلى رماد، وينطلق غاز CO_2 وبخار الماء. وفي المرحلة الأخيرة تنقل المواد المتبقية إلى خارج الفرن للتخلص منها بسهولة. وتشمل هذه المرممات على عدة مواقع عادة لإحراق النفايات بعضها يُخصص لتجفيف الفضلات من الرطوبة، وبعضها يُخصص للحرق. وتكون نواتج الاحتراق متنوعة كالرماد الثقيل، والرماد المتطاير، والغازات المنطلقة. ومن الضروري مراقبة كل هذه النواتج بشكل مستمر، وتحليلها لكشف وجود مواد سامة ملوثة للهواء، وتعيين كميتها.

ومن أهم مشكلات الحرق هو عدم التجانس في النفايات الصلبة، فإذا احتوت هذه المواد على نسبة عالية من المواد البلاستيكية مثلاً فإن الغازات الناتجة من الفرن سوف تحوي على كميات كبيرة من غاز كلور الهيدروجين الملوّث للهواء والسام:



ونحصل على تفاعلات مشابهة للتفاعل السابق عند حرق جميع المواد البلاستيكية المحتوية على بولي فينيل كلورايد وعلى البولي الإيثيلين المكلور. ويؤدي انطلاق غاز HCl إلى تخریب الفرن وجدرانه والتجهيزات المعدنية فيه، وفي جميع الأحوال لابد من غسل هذه الغازات قبل إطلاقها إلى الجو للتخلص من غاز كلور الهيدروجين وغيره، وتُعدّل مياه الغسل قبل التخلص منها، (الشكل 4.7).

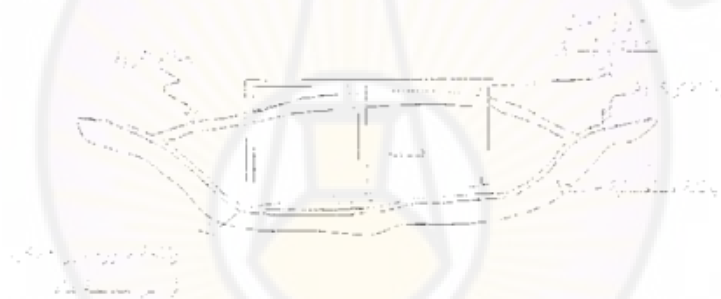


الشكل (4.7)

تخرج الغازات ساخنة جداً بعد عملية الحرق، ويُسترجع قسم كبير من الحرارة عن طريق إمرار هذه الغازات الساخنة داخل مبادلات حرارية لإنتاج البخار المحمص أو المياه الساخنة. ويمكن استخدامه لإنتاج الطاقة الكهربائية، وبذلك تنقص تكلفة تشغيل المرمد بكامله.

5.4.7 الطمر الصحي:

يُعد الطمر الصحي إحدى الطرق الحديثة لمعالجة النفايات الصلبة. حيث تُحفر في الأرض حفرة يعتمد عمقها وسعتها على طبيعة المنطقة، وكمية النفايات المتوافرة. وفي بعض الأحيان تستعمل مقالع الحجر المهجورة لطرر النفايات إذا توافرت فيها الشروط الصحية والبيئية المطلوبة بحيث توفر تلك المقالع تكاليف الحفريات. وبعد تجهيز الحفرة تُعزل عن المياه الجوفية بطبقة عازلة من الإسمنت أو الإسفلت، أو بنوع خاص من البلاستيك لحماية المياه الجوفية من التلوث. كما تجهز القاعدة بشبكة صرف صحي للمياه الناتجة عن مياه الأمطار، وعمليات تحلل المواد العضوية الموجودة في النفايات. وعند استعمال البلاستيك طبقة عازلة يجب وضع طبقة رملية ناعمة تحتها وفوقها لحمايتها من التمزق. وعند الانتهاء من موقع الطمر يُزرع الموقع بالأشجار الحراجية والانتقال إلى موقع آخر، (الشكل 5.7).



الشكل (5.7)

- وبشكل عام يجب أن تتوافر في الطبقة العازلة للمطمر المواصفات الآتية:
- 1 - القدرة الميكانيكية لمقاومة الضغوط والشد الناجمتين عن الكتلة والضغط الحاصل وتحملها.
 - 2 - المقاومة الكيميائية ضد المحاليل الكيميائية بكل أنواعها.
 - 3 - عدم النفوذية للسوائل والغازات، وتحمل درجات الحرارة المرتفعة.
 - 4 - مقاومة عمليات التحلل الحيوي للكائنات الحية الدقيقة الهوائية واللاهوائية.
 - 5 - الكلفة الاقتصادية المعتدلة.

بعد الانتهاء من وضع الطبقة العازلة تجهز القاعدة بشبكة صرف للمياه العادمة الناتجة عن مياه الأمطار، وعمليات تحلل المواد العضوية في النفايات، ويوضع فوقها طبقة من الحصى والرمال لتسهيل عملية دخول المياه إلى شبكة الصرف. كما يمكن أن توضع أنابيب خاصة لجمع الغازات الناتجة عن تحلل المواد العضوية داخل الموقع، وذلك للحد من خطورة عمليات الاشتعال الذاتي والانفجارات التي قد تحدث نتيجة تجمع هذه الغازات. ومن أهم الشروط التي يجب توافرها عند اختيار موقع الطمر ما يلي:

1 - أن تكون بعيدة عن المصادر المائية الجوفية والسطحية لضمان عدم تسرب الملوثات إلى المصادر المائية.

2 - أن تكون بعيدة عن التجمعات السكانية بعدة كيلومترات.

3 - أن تكون كمية تساقط الأمطار قليلة في تلك المنطقة.

4 - الأخذ بعين الاعتبار اتجاه الرياح السائدة في المنطقة.

ومن المزايا الإيجابية لهذه الطريقة ما يلي:

1 - إمكانية استيعاب كميات هائلة من النفايات الصلبة.

2 - قلة التكلفة الاقتصادية.

3 - سهولة تطبيق هذه الطريقة نظراً إلى أنها لا تحتاج إلى تقانات عالية.

4 - تعد هذه الطريقة مكتملة للطرائق الحديثة الأخرى كالحرق والتحلل الحيوي،

التي ينتج عنها مواد غير قابلة للمعالجة التي لابد من التخلص منها.

5 - إعادة زراعة المنطقة بالأشجار الحراجية.

6 - إمكانية الاستفادة من غاز الميثان المنطلق في موقع الطمر.

وفي المقابل توجد بعض السلبيات لهذه الطريقة التي يمكن تجنبها أو تقليلها إلى الحد

الأدنى عند تطبيق طريقة الطمر الصحي حسب المواصفات العلمية، واختيار الموقع المناسب

بعد دراسة الآثار البيئية المحتملة. ومن أبرز تلك السلبيات ما يلي:

1 - تسرب الغازات الملوثة للهواء، وإمكان حدوث انفجارات في مواضع الطمر الصحي. ومن أهم الملوثات الهوائية الناتجة عن أماكن الطمر الغازات مثل غاز الميثان CH_4 ، وغاز ثنائي أكسيد الكربون، والغبار الذي يمكن أن يحمل المواد الكيميائية انسامة إلى مسافات بعيدة. ونتيجة لعمليات ضغط النفايات الصلبة تصبح هذه المواقع فقيرة بالأكسجين، لذا تقوم الكائنات الحية الدقيقة الهوائية أولاً باستهلاك الأكسجين الموجود في مكان الطمر خلال الأسبوع الأول تقريباً، ثم تتحول عمليات التحلل الهوائية إلى عمليات تحلل لا هوائية ينتج عنها غاز الميثان وغيرها من الغازات التي تخرج من خلال الأنابيب الخاصة لجمعها، وفي حال عدم توافرها تتصاعد الغازات من خلال الموقع. وتختلف كمية الغازات الناتجة حسب نوعية النفايات الصلبة وكميتها، وعموماً ينتج الطن الواحد من النفايات الصلبة المنزلية ما يعادل $130 m^3$ من الغازات.

2 - احتمال تلوث مصادر المياه بالمياه العادمة الناتجة عن أماكن طمر النفايات. التي تحتوي على تراكيز عالية من الملوثات العضوية وغير العضوية تنتج عن تحلل المواد العضوية الموجودة في النفايات ومياه الأمطار التي تتسرب من مكان الطمر، وتغسل في طريقها تلك الملوثات. ويبين الجدول (2.7) بعض الملوثات في المياه العادمة الناتجة عن الطمر الصحي.

جدول (2.7) تراكيز بعض الملوثات في المياه العادمة

الملوثات	$mg L^{-1}$
درجة الحموضة pH	9 - 4
الأكسجين المستهلك كيميائياً COD	62000 - 2000
الأكسجين المستهلك حيويًا BOD	45000 - 60
أمونيوم NH_4^+	3200 - 120
كلور Cl^-	5200 - 750
كبريتات SO_4^{2-}	1600 - 1

ونظرا إلى خطورة المياه العادمة على مصادر المياه تُجمع بواسطة شبكة صرف خاصة سبق ذكرها تمهيدا لمعالجتها.

3 - تطاير الأوراق والبلاستيك الموجود في النفايات، الأمر الذي يؤدي إلى نقل جراثيم الأمراض إلى المناطق المجاورة. ويمكن الحد من عملية التطاير تلك، وذلك بطمر النفايات الناجمة يوميا في نهاية عمل كل يوم. ووضع سياج من الأسلاك الشائكة حول المنطقة على ارتفاع لا يقل عن $m\ 2.5$ لمنع تطاير الأوراق والبلاستيك إلى خارج المنطقة.

4 - تكاثر الحشرات والقوارض والطيور الناقلة للأمراض، ويمكن الحد منها عن طريق ضغط النفايات ضغطا محكما، وطمر النفايات في نهاية عمل كل يوم، ومكافحة هذه الكائنات الناقلة للأمراض.

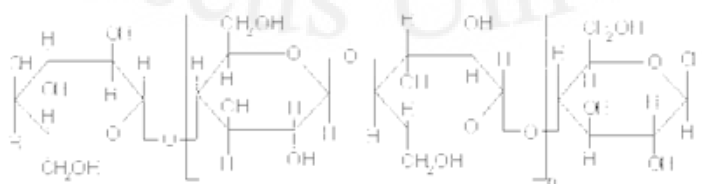
5 - خسارة بعض مصادر الثروة مثل الورق والمواد العضوية التي تُطمر ولا يعاد الاستفادة منها.

5.7 الاستفادة من سليولوز النفايات المنزلية:

إن كمية السليولوز بأشكاله المختلفة (ورق وأكياس وجراند وكرتون وكتب وغيرها) تقارب النصف، ويتألف السليولوز من فحوم هيدروجينية بشكل سلاسل طويلة من سكاكر أحادية، وهي وحدات غلوكوز مترابطة عند الزمر الهيدروكسيلية وفق الشكل التالي:



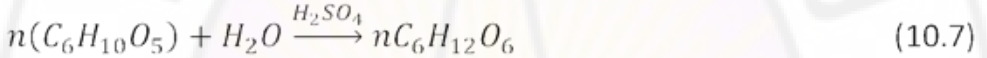
جزء الغلوكوز



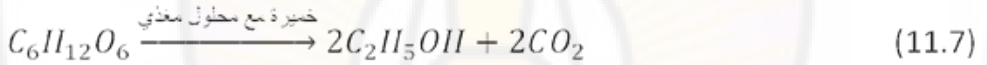
بنية السليلوز

ويُشكل السليلوز المادة الأساسية من جدران الخلية النباتية في الأشجار والنباتات، ويتألف القطن من السليلوز النقي تقريباً. وله كتلة جزيئية كبيرة، ومن أهم مشتقاته نترات السليلوز، وخلات السليلوز، والحرير الصناعي، والسولوفان، وغيرها. ومن أهم العمليات التي يخضع لها السليلوز هي التحلل الحيوي، والحلمهة، والتفكك الحراري، والاحتراق.

يحدث التحلل الحيوي للسليلوز بفعل الجراثيم والبكتيريا الميزوفيلية والحرارية مثل اللاكتينوميسين والفطور، وتحلل الأحياء الدقيقة السليلوز خلال عدة أسابيع في شروط محددة. أما تفاعل الحلمهة فهو تفاعل كيميائي بفعل الماء والوسيط والحرارة. ويكون التفاعل ثنائي الجزيء، مثل حلمهة النشاء الذي يُعد أساس الكثير من التفاعلات من النوع المثالي:



وتتخمر المحاليل السكرية الناتجة لإنتاج الغول الايثيلي:



ويؤدي الحمض دور الوسيط في هذا التفاعل، ولزيادة المردود تتم العملية في درجة حرارة عالية نسبياً. ويكون التفاعل من المتسلسل الذي تختلف سرعة مراحله تبعاً لظروف التفاعل. ويكون تركيز الغول الايثيلي الناتج منخفضاً، لذلك يُقطر لاحقاً للحصول على محاليل أكثر تركيزاً.

أما التحلل الحراري فيتم بتسخين المادة السليلوزية في حرارة عالية بواسطة تجهيزات خاصة، ويكون الناتج كما موضح بالجدول (3.7)، ويبدأ الحصول على القطران في درجة حرارة تقارب $200^\circ C$ ، ويكون التفاعل ناشراً للحرارة في الدرجة $270^\circ C$ ، ولدى تزايد درجة الحرارة يبدأ تشكل باقي النواتج. تبلغ أقصى درجة حرارة للتفكيك اللاهوائي للسليلوز نحو $470^\circ C$ ، ويتوقف تركيب الزيوت والغازات الناتجة القابلة للاحتراق ومردودها على تركيب النفايات السليلوزية، وعلى شروط التفكك الحراري الخاصة.

الجدول (3.7) نواتج تسخين المادة السليلوزية في درجات حرارة عالية

النواتج	% وزنا
فحم نباتي	37 – 25
ماء	34
اسيتون	0.3
حمض الخل	3.1
قطران وزيوت	15 – 10
غازات قابلة للاحتراق	8 – 6
غاز CO_2	12 – 10

وتشكل الغازات القابلة للاحتراق مصدرا مهماً للطاقة يدعم مصادر الوقود الأخرى. وتبلغ القيمة الحرارية الإجمالية حوالي 17400 kJ kg^{-1} ، بينما تصل هذه القيمة لخليط من النفايات المنزلية نحو 10400 kJ kg^{-1} ، وقد يصل إلى 11600 kJ kg^{-1} لدى تزايد نسبة السليلوز في هذه النفايات، فإذا انخفضت القيمة الحرارية للنفايات عن 6950 kJ kg^{-1} لزم إضافة الوقود التقليدي إلى الفضلات عند حرقها، لاستمرار الحرق وإكماله.

ويجب فصل الزجاج والمعادن عن النفايات قبل الحرق، بينما يمكن الإبقاء عليها حين استخدام النفايات في السحق أو الترحيل إلى أماكن خاصة. ويكون فصل المعادن الحديدية سهلاً بالسير الناقل الذي يمرر ضمن مغناط كهربائية قوية، بينما فصل الزجاج لا يكون بالسهولة نفسها ويحتاج إلى يد عاملة مكلفة اقتصادياً.

6.7 فوائد استعمال النفايات:

إن من أبرز الفوائد البيئية والاقتصادية الناجمة عن استعمال النفايات ما يأتي:

1 - الحد من استنزاف المصادر الطبيعية، إذ إن إعادة تصنيع الورق والكرتون من النفايات الورقية يؤدي بطريقة غير مباشرة إلى الحد من القضاء على الغابات التي تُقَطَّع لتصنيع الورق والكرتون.

2 - الحد من استهلاك الطاقة، فعند إعادة الاستفادة من الألومنيوم مثلاً تحتاج إلى حوالي 3 % من الطاقة اللازمة لتصنيع الكمية نفسها من خامات الألومنيوم. وتحتاج صناعة الحديد والفولاذ إلى حوالي 15 % من الطاقة اللازمة لتصنيع الحديد والفولاذ من خاماته، أما بالنسبة إلى لنحاس والمغنسيوم فإن الطاقة اللازمة لتصنيعهما من النفايات تعادل 12 % و 1.5 % على الترتيب من كمية الطاقة اللازمة لتصنيعهما من خاماتهما.

3 - تقليل كمية النفايات الصلبة التي يجب التخلص منها، وهو من أهم الأهداف التي تخطط لها إدارة النفايات.

4 - الحد من التلوث البيئي، إذ عند القيام بإعادة الاستفادة من المواد فإنه تستعمل كمية أقل من الطاقة. كما أن إعادة الاستفادة من المواد السامة كالرصاص والكاديوم وغيرهما فإنه يقلل من انتشار هذه المواد السامة وتسربها إلى المنظومة البيئية ومن ثم يحد من تلوثها.

7.7 أهم أساليب إعادة الاستفادة من النفايات:

1 - إعادة تدوير المواد لاستعمالها في أعمال جديدة، مثل استعمال فضلات البلاستيك، وإطارات السيارات القديمة كمواد عازلة.

2 - صناعة مواد تستعمل لمرات عديدة، كما هي الحال مع زجاجات العصائر الغازية التي تعاد للمصنع لتعبئتها من جديد.

3 - إعادة تدوير بعض المواد بعد إعادة تصنيعها ومعالجتها من جديد مثل إعادة تصنيع الورق والمعادن والزجاج وغيرها.

4 - تطوير إمكانات جديدة للاستفادة من بعض المواد، مثل تصنيع بعض أنواع الخشب من النفايات الصلبة بعد إضافة المواد الكيميائية اللاصقة، واستخراج الغول الايثيلي ومحلات عضوية من بعض المركبات العضوية. وفي المانيا يُصنع نوع من الوقود الصلب يدعى الوقود البيئي من النفايات الصلبة.

الفصل الثامن

المواد الكيميائية العضوية السامة

1.8 مقدمة

أدى التطور الهائل للصناعات الكيميائية في النصف الثاني من القرن الماضي في الدول الأوروبية والولايات المتحدة الأمريكية إلى استعمال واسع ومكثف لمنتجات هذه الصناعات كالأسمدة والمبيدات الحشرية، والأعشاب والأدوية. كذلك أدى التوسع الكبير في استخراج النفط وتكريره بدوره إلى تطور سريع مرافق للصناعات الكيميائية التي أصبحت تعتمد بأكثر من 95 % من حاجتها على النفط والغاز مصدرا للمواد الأولية، إذ يقدر الإنتاج العالمي من المواد العضوية المصنعة حاليا بحوالي 300 مليون طن سنويا تشمل حوالي 85000 مركب. ومن الواضح أن إنتاج هذا العدد والكم الهائل من المركبات العضوية المصنعة واستعمالها لتحضير منتجات أساسية لرفاهية الإنسان، كالأسمدة والأدوية والمنظفات والمواد البلاستيكية وغيرها، أدت إلى ازدياد كبير في تعريض البشر والكائنات الحية الأخرى لهذه المركبات. وبالرغم من جهود الباحثين والعدد الكبير من الدراسات العلمية التي تنشر سنويا عن انتشار هذه المركبات في البيئة وتأثيراتها المختلفة، إلا أن الفجوة بين ما نعرفه عن هذه المركبات وحاجتنا إلى المزيد من المعلومات لاتخاذ التدابير المناسبة لحماية البشر والكائنات الحية من التأثير الضار لها مازالت كبيرة. وسنقوم بدراسة مجموعة من المركبات العضوية الصناعية المنتشرة في البيئة، ونوضح خواصها وأسباب خطورتها وتأثيرها في الصحة العامة.

2.8 مبيدات الحياة العضوية: *Organic biocides*

المبيدات الحيوية العضوية هي أحد أهم ملوثات البيئة، فهي تستخدم في مكافحة الحشرات الزراعية في المزارع والحقول، وكذلك حشرات المنازل الناقلة لأمراض الإنسان والحيوان. وبالرغم من فعالية هذه المبيدات العضوية الكيميائية وميزاتها الاقتصادية فقد ظهر

ضررها على صحة الإنسان والحيوان، وظهر العديد من الأجناس المقاومة لها، فضلا عن إبادة الحشرات النافعة، وعلى الأخص النحل.

وتكمن أهمية دراسة موضوع المبيدات نظرا إلى عشوائية استخدامها دون أي رقابة، ودون أي دراسات علمية، وهذا ما تنبّهت عليه دول العالم مؤخرا، واكتشفت أن لهذه المبيدات آثارا ضارة على المدى البعيد، وفي بلادنا تزداد الحاجة إلى استيراد مبيدات الحشرات بكميات كبيرة، ومعظم أنواع هذه المبيدات حشرية شديدة السمية، ولها أضرار كبرى على البيئة.

وبالرغم من التوجه العالمي للمحافظة على البيئة من التلوث، والإقلال من استخدام المبيدات الكيميائية الحشرية وغيرها، إلا أن استخدامها في بلادنا ما زال ضروريا في مكافحة الحشرات الزراعية والمنزلية، وقد أكدت الدراسات التي أجريت في معظم بلاد العالم أن الأثر المتبقي من المبيدات في الخضار والفواكه هو أعلى من المسموح به، وهذا بدوره يشكل خطرا كبيرا على المستهلك وعلى بيئته.

وتشير العديد من الدراسات إلى أخطار المبيدات الحشرية، وإلى ضرورة ترشيد استخدامها لما تسببه من حالات تسمم حاد ومزمن للإنسان والحيوان التي أدت، ولا تزال تؤدي إلى تشوهات وسرطانات ووفيات حدثت وتحدث من جراء الاستخدام العشوائي للمبيدات.

هذا وقد شهدت السنوات الأخيرة من هذا القرن تزايدا ملحوظا لإنتاج المبيدات الكيميائية في العالم، وأصبحت المبيدات بصورة عامة والحشرية منها بصورة خاصة إحدى التقانات الأساسية لزيادة الإنتاج الزراعي، ومكافحة الأمراض المميتة للإنسان والحيوان. والمبيدات الحيوية هي المادة الكيميائية التي تقتل، أو تمنع الكائنات الحية التي تنافس الإنسان في غذائه وممتلكاته وصحته أو تقلل من تكاثرها وانتشارها. والمبيدات شأنها شأن المدخلات الزراعية الأخرى مثل التسميد والمكننة الزراعية وغيرها، تفيد في زيادة الإنتاج، ومن المعروف أنه في السنوات الأخيرة صار حوالي 56 % من سكان العالم يعانون من نقص الغذاء، وتزداد هذه النسبة إلى حوالي 79 % في دول العالم الثالث، ومع زيادة سكان العالم في نهاية القرن الماضي إلى حوالي 7 مليار نسمة تطلب الأمر زيادة الإنتاج الزراعي، وتعدّ

المبيدات الكيميائية إحدى الوسائل الحديثة التي تعمل على زيادة الإنتاج، ففضلا عن دورها الكبير في الحد أو القضاء على عدد كبير من الآفات الضارة بالنباتات، فهي أيضا قادرة على القضاء على الحشرات الناقلة للأمراض .

وتشير الإحصائيات الطبية إلى أهمية المبيدات الحشرية في تقليل نسبة الإصابة بالأمراض التي تنتقل بواسطة الحشرات، ففي عام 1939 أصيب أكثر من 100 مليون نسمة في العالم بمرض الملاريا عن طريق حشرات البعوض، ونتيجة لاستعمال المبيدات الحشرية لمكافحة البعوض الناقل للمرض فقد انخفض عدد الوفيات السنوية من 6 مليون نسمة عام 1939 إلى 2.5 مليون نسمة في عام 1959. كذلك فإن العديد من الإحصائيات تشير إلى الأهمية والحاجة الماسة لاستعمال المبيدات لإنقاذ أرواح الملايين من البشر، أو الحد من الخسائر الاقتصادية الناجمة عن ضرر الآفات الحشرية وغيرها.

وقد استخدم الإنسان منذ القدم أنواعا من المبيدات الحشرية لزيادة الإنتاج الزراعي، إذ استخدم الصينيون مبيدات للحشرات تتألف من الكلس والرماد وخلصات نباتية، وذلك سنة 1200 ق.م ، كما استخدموا الزرنيخ لتعرض نفسه كما استخدم نبات التبغ لمقاومة بق الكثرى، وكذلك عرف الفرس البيرثيوم (المستخرج من نبات الكرايزين)، واستخدموه على نطاق واسع مبيدا حشرياً . وفي عام 1874 تمكن العالم الألماني زیدلر من تحضير مركب الـ DDT فضلا عن مجموعة مركبات أخرى ذات فعالية كبيرة، وقد عرفت فاعلية المبيد الحشري الـ DDT على الآفات الزراعية، وعلى الحشرات الناقلة للأمراض مثل البعوض وغيره بعد حوالي 65 سنة من اكتشافه، وذلك عن طريق أحد الباحثين السويسريين، وقد حضر هذه المادة، وكشف عن أهميتها العالم بايلى مولار عام 1939 في مصانع G. G بسويسرا ونال عليها جائزة نوبل عام 1948 وبذلك بدأ انتشارها، وازدادت إنتاجيتها حتى وصل إنتاج العالم في سنة 1970 إلى 1500 ألف طن، وفي نهاية 1985 وصل الإنتاج إلى 2500 ألف طن، ويُعد إنتاج المبيدات الحشرية آنذاك المنفذ الفعال من مختلف الآفات الحشرية التي تضر بالإنسان وحيواناته بل ونباتاته، ولكن للأسف فكثيرا ما كان لها نتائج خطيرة خاصة وأن تحليلها بطيء، ومن ثم يزداد تركيزها من عام إلى عام سواء في التربة أو الماء، أو أجسام

الكائنات الحية لدرجة أن الكثير من الباحثين يعدون أن الوسط أصبح ملوثاً بهذه المبيدات الكيميائية.

وعلى ضوء الكثير من الدراسات تجسعت الكثير من الحقائق عن تأثير المبيدات وخاصة الـ DDT وغيرها على الخلايا العصبية، وعلى استقلاب الهرمونات الجنسية للحيوانات الفقارية، ومن ضمنها الإنسان؛ ولذلك بينت الدراسات أنه يجب ألا تستعمل أكثر من مرتين، كما أنه لابد من استبدالها بطرائق أخرى غير ملوثة للبيئة أو الوسط الذي نعيش فيه.

صُنعت المبيدات الكيميائية سموماً ذات تأثير فعال وضار في الوظائف الحيوية للكائنات بمختلف أنواعها، وخاصة الضارة منها مثل الحشرات وغيرها. ولكن تأثير هذه المبيدات قد يصل إلى جميع مكونات البيئة بما فيها الإنسان، وتشير الإحصائيات على مستوى العالم أنه في عام 1992 تسببت المبيدات في حالات التسمم لما يقرب من 25 مليون شخص في الدول النامية، يموت منهم ما يقرب 20 ألف شخص سنوياً. وللتسمات الحاصلة ثلاثة أسباب هي:

1- انتشار هذه المواد، وسهولة الحصول عليها.

2- استخدامها الخاطئ، والتعرض لأجوانها.

3- استهلاك الأغذية المعالجة بها.

ومن المعروف أن هذه المبيدات تنتشر بكثرة ولاسيما في مدننا وأريافنا بحيث يمكن القول إنه لا يوجد بيت يخلو منها، وكثيراً ما تتجاوز هذه المواد المأكولات الغذائية في المطبخ. فضلاً عن ذلك أصبح من السهل في بلادنا الحصول على مبيدات الحشرات المنزلية لتكافح بها الصراصير والذباب والبعوض والفئران دون التفكير بخطورة ذلك.

وقد شاع استخدام العديد من هذه المبيدات في المنازل، ومنها ما يستخدم بالضغط على زر فتتساب المبيدات في صورة رذاذ في جميع أنحاء غرف المنزل، وبعضها الآخر يوجد على شكل أقراص توضع داخل جهاز يعمل بالكهرباء، كما يوضع تحت الأسرة طوال الليل ويتصاعد من تلك الأجهزة الدخان السام الذي يوجه إلى البعوض أو الذباب، ولكن يصبح

سما يستنشقه الأطفال والكبار قبل وصوله إلى البعوض، ويصبح جو الغرفة ملوثاً بهذه المادة السامة وتشير التقارير العلمية أن التعرض لمتبقيات تلك المبيدات تسبب التهاباً وحساسية في الأغشية المبطنّة للجهاز التنفسي للأفراد المعرضين لذلك السم، وقد يتطور ذلك إلى حدوث تغيرات في أنسجة الخلايا التي قد تتحول إلى سرطان في نشاط الخلايا المبطنّة للجدار أو في الغدد المخاطية نفسها، وطبعاً هذا يحدث بعد التعرض المستمر لمثل هذه السموم وبتركيز عالية . ونبين فيما يلي أنواع المبيدات وتأثيرها السمي في الإنسان

1.2.8 مبيدات الحشرات

1.1.2.8 مجموعة المبيدات الكلورية العضوية *Organochlorine insecticides*:

تكون على شكل مسحوق لا يذوب في الماء لكنه يذوب في المحاليل العضوية، وكذلك في الزيوت، ولذلك فهي تُخزن في الأنسجة الدهنية لجسم المتسمم، ولها تأثير في المراكز العصبية في النخاع الشوكي والمراكز العصبية في قشرة المخ. ونظراً إلى صعوبة انحلالها فهي توجد في المسطحات المائية ممتزة على سطح جزيئات عضوية ضخمة معلقة في الماء، أو مترسبة في قاع المسطح المائي.

ومن الأمثلة على هذه المركبات ما يلي:

- د. د. ت. *Dichloro- Diphenyl-Trichloroethane (D. D. T)*.

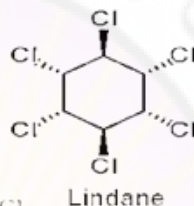
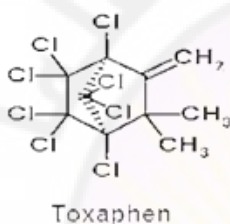
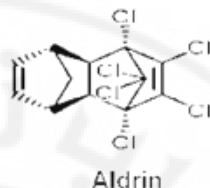
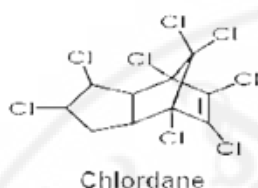
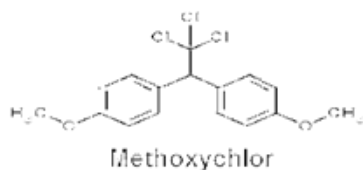
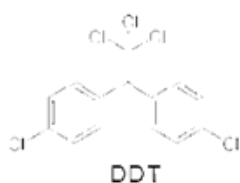
- توكسافين *Toxaphene* - كلوردان *chlordan*

- إندوسولفان *Endosulphan (Thiodan)* - جاميكان *lindane*

تستعمل هذه المبيدات في القضاء على أنواع عديدة من الحشرات الزراعية والمنزلية، وتستعمل أيضاً للقضاء على القمل الذي يصيب الإنسان، وكذلك بعض أنواع الحشرات التي تصيب الحيوانات. وهي تدخل جسم الإنسان عند استنشاقها مع الهواء خلال الجهاز التنفسي، وكذلك من الجهاز الهضمي عند تناول الأطعمة والأشربة الملوثة بها، وكذلك عن طريق الجلد عند سقوطها على أجزاء من الجسم وخاصة عند المتعاملين معها كعمال الرش والمكافحة.

إن ثبات هذه المركبات وقلة تطايرها يجعل لها أهمية خاصة في الاستعمالات الزراعية، حيث تبقى هذه المركبات لمدة طويلة على سطح النبات، وتؤمن حماية مستمرة لهذه المزروعات، ونظراً إلى ضعف انحلال هذه المركبات في الماء يؤدي إلى عدم زوال هذه المركبات عن طريق الأمطار أو عمليات السقاية، وهذا يقلص عدد عمليات الرش خلال الموسم. ولكن هذا يؤدي إلى زيادة تركيزها مع الزمن في الخلايا الشحمية للكائنات الحية التي تتعرض لهذه المركبات عن طريق الغذاء بشكل خاص. فعلى سبيل المثال تحتوي الخلايا الدهنية للأسماك التي تعيش في بحيرة ملوثة بهذه المبيدات على تركيز أكبر بعشر مرات من تركيز هذه المادة في مياه البحيرة، وكذلك تحتوي الخلايا الدهنية للبشر الذين يتغذون على هذه الأسماك على تركيز أعلى بكثير من هذه المواد عن تركيزها في خلايا الأسماك نفسها. وقد تؤدي إلى بلوغ تراكيز خطيرة تؤثر في صحة هذه الكائنات، وقدرتها على التكاثر والتفاعل مع البيئة المحيطة.

ويبين الشكل (1.8) الاسم والصيغة الكيميائية لعدد من هذه المبيدات الحشرية التي مازالت تشكل خطراً بيئياً مع تناقص إنتاجها واستعمالها في معظم دول العالم.

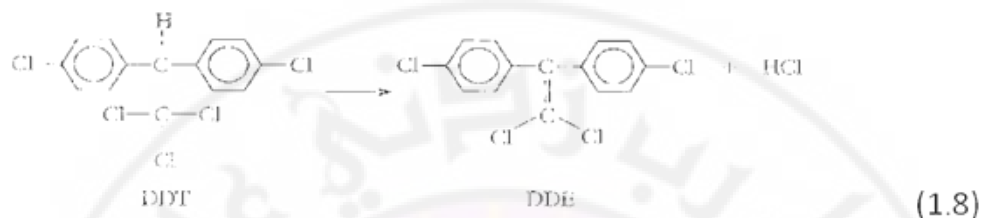


الشكل (1.8)

انتشر استعمال الـ *DDT* في الزراعة خلال النصف الثاني في القرن الماضي لمكافحة الحشرات الزراعية المسؤولة عن فقدان حوالي ربع المحاصيل سنوياً، وأيضاً في برامج الصحة العامة لمكافحة الذباب والبعوض الناقلة للأمراض. وقد بدأت العديد من دول العالم في السبعينيات من القرن الماضي بحظر استعمال الـ *DDT* بهدف حماية البيئة من التأثيرات الضارة بعيدة المدى لهذا المركب، بعد أن أظهرت الدراسات أن الاستعمال المكثف له أدى إلى أن طورت بعض الحشرات التي استعمل لمكافحةها لفترات طويلة مناعة ضد التأثير القاتل لهذا المركب.

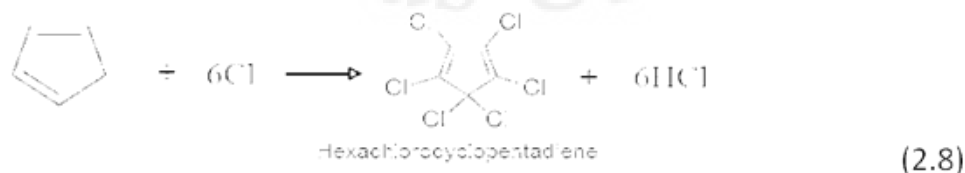
يقتل مركب الـ *DDT* الحشرات عن طريق تعطيل قناة انتقال أيون الصوديوم عبر الغشاء الخارجي للخلايا العصبية وهذا يؤدي إلى موت هذه الخلايا. بينما تمتلك خلايا البشر ومعظم

الحيوانات آلية لتحويل مادة الـ *DTT* كيميائياً قبل بلوغها الخلايا العصبية وهذا يقلل إلى حد كبير من سمية هذه المادة لهذه الكائنات. تشمل هذه الآلية تفاعل نزع مركب *HCl* بواسطة إنزيم خاص كما تبين المعادلة (1.8):



وقد بينت الدراسات أن مركب الـ *DDE* (*Dichlorodiphenyldichloroethene*) يتدخل في آلية توزيع شوارد الكالسيوم عند بعض أنواع الطيور التي تضع بسبب هذا التدخل بيوضاً ذات قشرة رقيقة، وهذا يؤدي إلى تحطّمها خلال عملية الحضان. وقد نتج عن هذا التأثير تناقص كبير في أعداد هذه الطيور حتى اقتربت من خطر الانقراض. ويستعمل في الوقت الحالي مركب ميتوكسي كلور (1,1,1 - ثلاثي كلور - 2,2 - بيس (باراميتوكسي فينيل) إيثان) *Methoxychlor* ($\text{C}_{16}\text{H}_{15}\text{Cl}_3\text{O}_2$) الشبيه بالـ *DTT* بديلاً له في مكافحة الذباب والبعوض، ويمتاز عنه بثباته الأقل في البيئة وهذا يقلل من إمكانية تراكمه في الخلايا الدهنية للحيوانات والبشر.

تضم مبيدات الحشرات الأخرى الحاوية على عنصر الكلور مركبات مهمة أيضاً مثل *Toxaphene* الذي يستعمل لحماية محصول القطن، وهو خليط من 177 مأكب. أما مركب *Lindane* فهو خليط من خمسة مأكبات أحدها فعال كقاتل للحشرات بينما الأربعة الباقية تسبب أضراراً بيئية فقط. فضلاً عن ذلك توجد مجموعة مهمة حاوية على عنصر الكلور تسمى الـ *Cyclodiene* لأن جميع أفراد المجموعة تُصنع انطلاقاً من مركب الـ *Cyclopentadiene* بعد إضافة عنصر الكلور إليه كالتفاعل (2.8):



تضم هذه المجموعة عددا كبيرا من المبيدات الحشرية مثل *Aldrin*، و *Endrin*، و *Choradane*، و *Heptachlor*، و *Mirex* وتمتاز بثبات عال في الطبيعة مماثل لمركب الـ *DTT*، ولكن تختلف عنه بسميتها العالية للبشر، وهذا أدى إلى منع استعمالها في كثير من دول العالم.

2.1.2.8 مجموعة المبيدات الفسفورية:

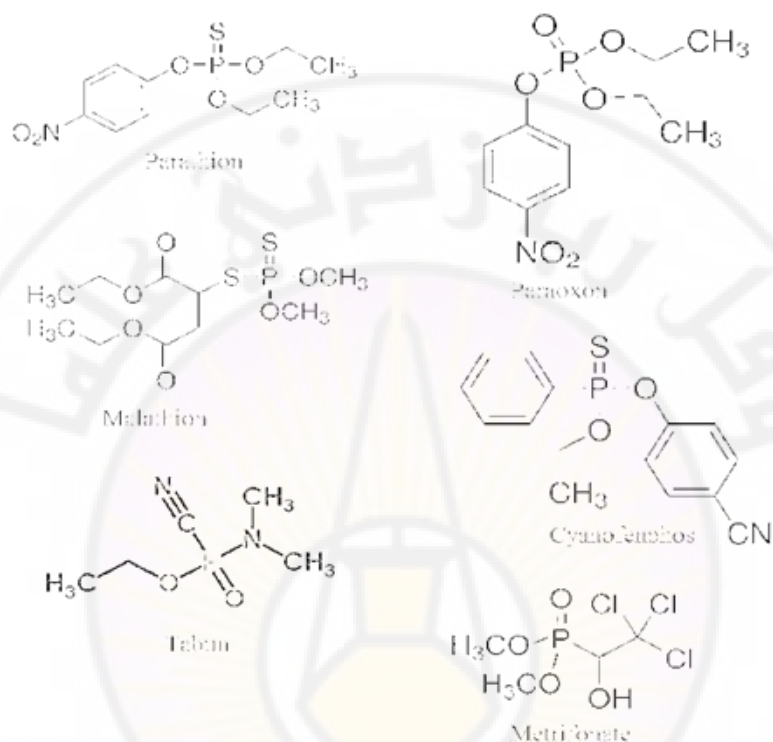
ومن مركبات هذه المجموعة - باراثيون (*parathion*) - ومالاثيون (*malathion*) - وديبتيركس (*dipterex*) - وباراكسون (*paraaxon*). تستعمل مركبات هذه المجموعة لإبادة الآفات الزراعية والأعشاب الضارة، ولإبادة الحشرات التي تؤذي الإنسان، وتستعمل أيضا للقضاء على القوارض والديدان الضارة. أغلب مركباتها سائلة أو زيتية القوام قائمة اللون، تميل إلى الإسوداد، لها رائحة نفاذة وكريهة تذوب في المحاليل العضوية لكنها ضعيفة الانحلال في الماء.

مركبات الفسفور العضوية شديدة السمية وخطورتها تكمن في تأثيرها في إنزيم الكولينستيراز (*cholinesterase*) الموجودة في الجسم وتثبيط عملها، هذا التثبيط يزداد نسبته باستمرار التعرض لهذه المبيدات (وخاصة عند المتعاملين معها) حيث إن قياس مستوى الكولينستيراز في الدم دليل لمعرفة درجة التسمم فانخفاض نشاطها بنسبة 40 % يعد علامة خطيرة للتسمم.

تضم هذه المجموعة استرات وأميدات مشتقة من حمض الفسفور H_3PO_4 وحمض الفسفون H_3PO_3 ومشتقاتهما الحاوية على ذرة الكبريت بدلا من الأكسجين. ويبين الشكل (2.8) الاسم والصيغة الكيميائية لعدد من المبيدات الحشرية الحاوية على عنصر الفسفور.

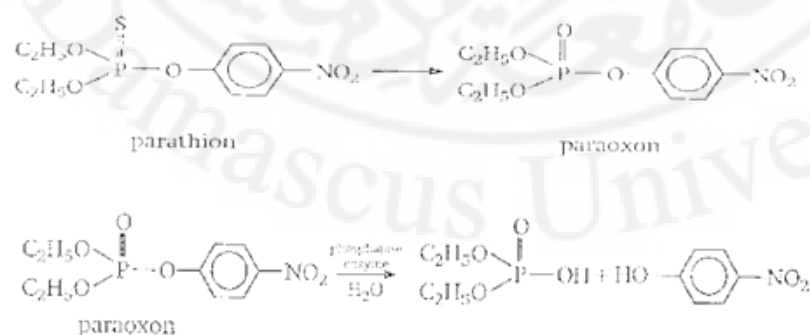
من أهم خواصها الفيزيائية ضعف الانحلال في الماء، وقلة التطاير، وهذا يقلل من الحاجة إلى الرش المتكرر خلال الموسم الزراعي، ولكنها تمتاز عن المبيدات الحاوية على الكلور بقابليتها للتفكك والتحلل بواسطة البكتيريا، وبفعاليتها المرتفعة نسبيا في الظروف

الطبيعية كالضوء والرطوبة والحرارة، وهذا يخفف من خطورتها بوصفها ملوثات بيئية، ومن إمكانية تراكمها في الخلايا الدهنية للبشر والحيوانات.



الشكل (2.8)

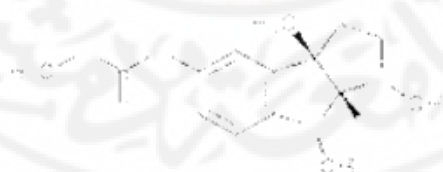
والتفاعل (3.8) يوضح عملية تفكك البراثيون:



(3.8)

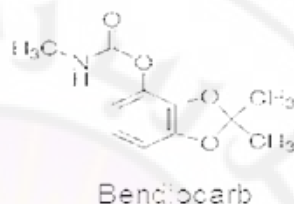
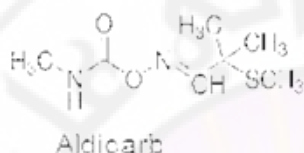
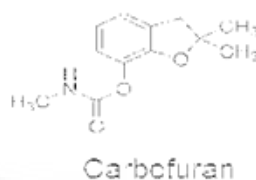
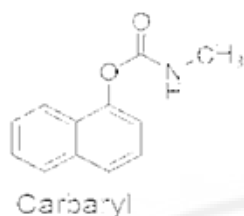
3.1.2.8 مبيدات الكربامات: Carbamates

تسمى هذه المركبات بالكربامات كونها مشتقة من حمض الكرباميك *Carbamic acid*، وقد استعملت في النصف الثاني من القرن الماضي، وما زالت تستخدم حتى اليوم وخصوصاً في الحدائق المنزلية، وذلك لأن خطرها أقل على البشر من المبيدات الحاسوبية على عنصر الفسفور. تمتص معظم مبيدات الكربامات بواسطة جذور النباتات وأوراقها، ولا تبقى على السطح، وهذا يقلل من تعرض البشر والحيوانات لهذه المواد، كما تتوزع إلى بقية أجزاء النبات، وتؤمن حماية شاملة ضد الحشرات التي تلتهم أجزاء مختلفة من النبات. نذكر من أهم خواص هذه المركبات أنها تتفكك بواسطة إنزيمات في الخلايا النباتية، وهذا يمنع تراكمها ويخفف من خطرها على البشر والحيوانات التي تستهلك هذه النباتات. تشبه آلية عمل مبيدات الكربامات ضد الحشرات مثيلتها من مبيدات الفسفور وغازات الأعصاب، حيث تثبط إنزيم الاستيلكولين استراز في الخلايا العصبية، ولكن مع فارق مهم هو أن تفاعل التثبيط في حالة مركبات الكربامات عكوس في شروط معينة. بسبب هذه الخاصية المفيدة تستعمل بعض مركبات الكربامات مضادات لغازات الأعصاب مثل مركب *Physostigmine* الشكل (3.8) الذي يتحد مع إنزيم الاستيلكولين استراز مدة قد تمتد لأربع ساعات، ويحميه من تأثير غازات الأعصاب المدمرة لهذا الإنزيم.



الشكل (3.8) *Physostigmine*

والشكل (4.8) يبين أهم مركبات الكربامات المستعملة:



الشكل (4.8)

4.1.1.8 مركبات الـ *Polychlorinated biphenyl PCB*

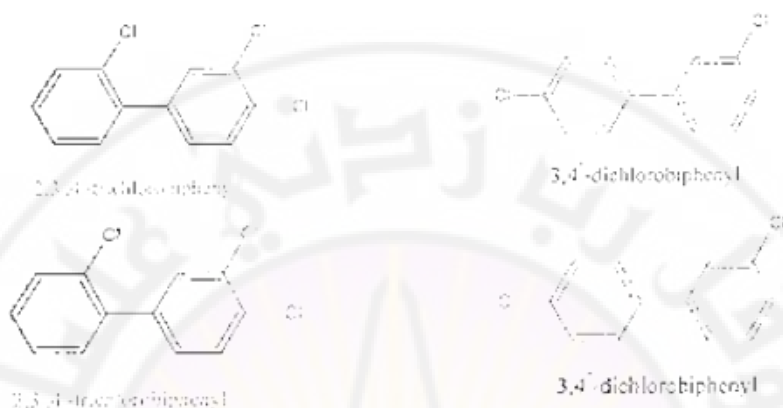
أنتجت مركبات ثنائي الفينيل متعددة الكلور في بداية القرن الماضي، واستمرت لأكثر من ستين عاماً، واستعملت على نطاق واسع في كثير من المنتجات الصناعية مادة لامتصاص الحرارة في المحولات الكهربائية، وفي صناعة البلاستيك، وأوراق الطباعة، والأحبار وغيرها، وهذا أدى إلى انتشارها الواسع في البيئة. ومع توقف إنتاجها إلا أنها مازالت موجودة في كثير من الأجهزة الكهربائية التي لم تخرج من الخدمة بعد.

تُحضّر هذه المركبات من تفاعل غاز الكلور مع مركب الثنائي الفينيل *Biphenyl* حسب التفاعل (4.8) الذي يؤدي إلى تشكل خليط من 209 من المركبات التي تحتوي من 1 - 10 ذرات من الكلور.



تعتمد كمية كل مركب في هذا الخليط على نسبة غاز الكلور إلى مركب الـ ثنائي الفينيل *Biphenyl* في التفاعل. تستعمل مواد الـ *PCB* خليطاً في التطبيقات الصناعية والتجارية، ولا تفصل المركبات الـ 209 إلا في حالات خاصة، وبالتحديد عند دراسة هذه

المركبات في الكائنات الحية، لأن سمية هذه المركبات تختلف تبعاً لعدد ذرات الكلور وموقعها في الحلقتين العطريتين. ويبين الشكل (5.8) بعض صيغ هذه المركبات.



الشكل (5.8)

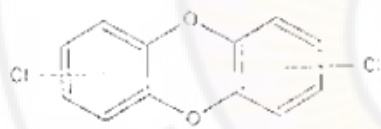
تشبه مركبات الـ *PCB* في خواصها الفيزيائية مركب الـ *DDT*، ومبيدات الحشرات العضوية الأخرى الحاوية على الكلور من حيث ضعف انحلالها في الماء، وانحلالها الجيد في المحاليل، والمركبات العضوية اللاقطبية، كالزيوت والشحومات الدهنية، فضلاً عن ثباتها العالي في البيئة بسبب قلة تبخرها ومقاومتها للتفكك بأشعة الشمس. وكمبيدات الحشرات الحاوية على الكلور تؤدي هذه الخواص الفيزيائية والانتشار الواسع في البيئة لمركبات الـ *PCB* إلى ارتفاع تراكيز هذه المركبات في المسطحات المائية كالبحيرات والأنهار، وفي الخلايا الشحمية للكائنات الحية التي تعيش في هذه الأجسام المائية كالأسماك أو قرب هذه المسطحات، وتعتمد في غذائها على هذه الأسماك الطيور والبشر حسب ظاهرتي التركيز والتضخم البيولوجي.

أظهرت دراسات أجريت على عدة مئات من الأطفال الذين ولدوا في الفترة 1980 - 1981 لأمهات من ولاية ميتشيغن الأمريكية يعيشن قرب بحيرة ميتشيغن الملوثة بمواد الـ *PCB*، ويأكلن عدة مرات خلال الأسبوع أسماك البحيرة الحاوية على نسب مرتفعة من مواد الـ *PCB* في خلاياها الشحمية، أن حجم الأطفال عند الولادة وخصوصاً حجم الرأس أقل من

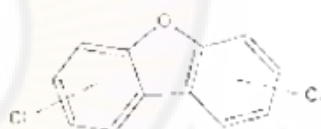
المعدل الطبيعي. كما بينت هذه الدراسات أن التطور العقلي لهؤلاء الأطفال عبر السنين أبطأ من الذين ولدوا لأمهات من نفس المنطقة لم يتغذين على أسماك البحيرة. وأظهرت هذه الدراسات أيضا أن مدى تباطؤ التطور العقلي لهؤلاء الأطفال يتناسب طرديا مع تركيز مواد الـ PCB في دماء أمهاتهم وحليبهن. وفي نفس الوقت أظهرت دراسات أخرى على الفئران والقروء لهذه المركبات تأثيرات سلبية في جهاز المناعة والجهاز التناسلي والجهاز العصبي لهذه الحيوانات فضلا عن الاشتباه في كونها مواد مسرطنة.

5.1.2.8 مركبات الديوكسين والفيوران:

الديوكسين والفيوران اسمان مختصران لمجموعتين كبيرتين من المركبات العضوية الصناعية والمسماة *Polychlorinated dibenzodioxins (PCDD)* و *Polychlorinated dibenzofurans (PCDF)* الحاوية على ذرات الكلور. و يظهر الشكل (6.8) أن هاتين المجموعتين متشابهتان إلى حد كبير، إذ تختلف مركبات الـ PCDD عن مركبات PCDF بذرة الأكسجين الإضافية التي تفصل بين الحلقتين العطريتين.



Polychlorinated dibenzodioxins (PCDD)

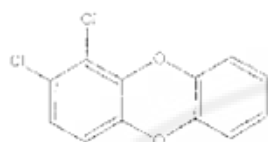


Polychlorinated dibenzofurans (PCDF)

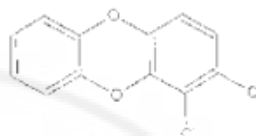
الشكل (6.8)

تضم مجموعة مركبات الـ PCDF 135 مركبا مختلفا إذ يتراوح عدد ذرات الكلور في أي مركب نحو 1 - 8 ذرات، أما مجموعة مركبات PCDD فتضم 75 مركبا مختلفا فقط، لأن وجود ذرة الأكسجين الإضافية يجعل الجزيئات أكثر تناظرا، ويقلل من عدد الماكبات، كما يوضح الشكل (7.8) الذي يوضح أيضا الطريقة المتبعة في ترقيم الذرات في مركبات الديوكسين، إذ يبدأ الترقيم من ذرة الكربون في الحلقة العطرية المجاورة لإحدى ذرات الأكسجين مع مراعاة إعطاء ذرات الكلور أصغر رقم ممكن. أما في مركبات الفيوران

فيبدأ الترقيم دائما من ذرة الكربون المقابلة لذرة الأكسجين مع مراعاة إعطاء ذرات الكلور أصغر رقم ممكن.



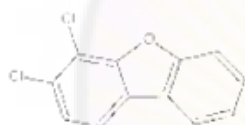
1,2-dichlorodibenzo-p-dioxin



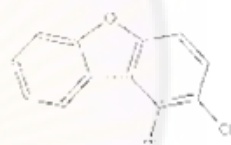
1,2-dichlorodibenzo-p-dioxin

الشكل (7.8)

من الواضح أنه بسبب تناظر الجزيء فالمركان المرسومان السابقان يمثلان مركب الديوكسين نفسه، أما المركان في الشكل (8.8) فيمثلان مركبين مماكبين مختلفين من مركبات الفيوران.



3,4-dichlorodibenzofuran

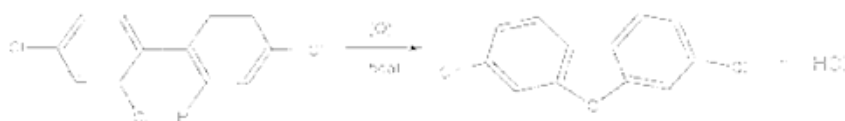


1,2-dichlorodibenzofuran

الشكل (8.8)

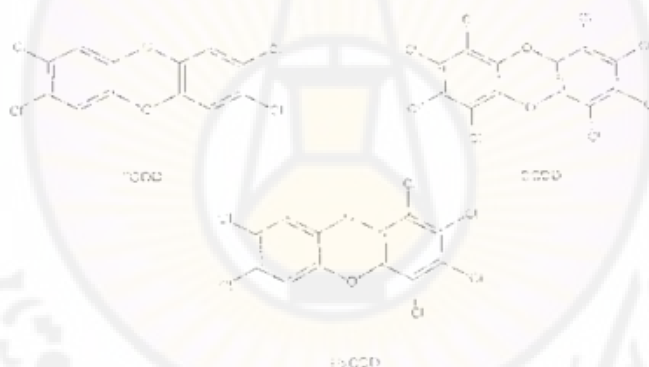
تتشكل مركبات الديوكسين والفيوران بوصفها منتجات ثانوية للعديد من النشاطات الإنسانية، ولا تحضر عمداً، إذ يُعد في الوقت الحاضر حرق النفايات المنزلية والصناعية الحاوية على عنصر الكلور، وتحضير مركبات الكلوروفينول، فضلا عن عملية تبييض عجينة الورق بواسطة غاز الكلور أهم النشاطات التي تؤدي إلى تشكل مواد الديوكسين والفيوران في البيئة.

يؤدي مثلاً حرق مركب 2,2,4 - trichlorobiphenyl بوجود مصدر للأكسجين إلى تشكل مركب 3,7 - dichlorobenzofuran حسب المعادلة (5.8):



(5.8)

تُشبه الخواص الفيزيائية لمواد الديوكسين والفيوران مواد الـ *PCB* من حيث صعوبة انحلالها في الماء، وثباتها العالي في البيئة، وتراكمها في الخلايا الشمية للحيوانات من خلال السلسلة الغذائية، كما تشبهها في آلية سمييتها للحيوانات، إذ تشير الدراسات إلى أن سمية مركبات الديوكسين والفيوران تزداد بزيادة عدد ذرات الكلور على ذرات الكربون الخارجية (2,3,7,8)، وتقل بزيادة عدد ذرات الكلور على ذرات الكربون الداخلية (2,3,7,8) - *TCDD*، وهكذا، فأكثر مركبات الديوكسين سمية للإنسان هو مركب *TCDD* - 2,3,7,8 - *tetrachlorodibenzo - p - dioxin* بينما سمية المركب *OCDD* - 1,2,3,4,6,7,8,9 - *octachlorodibenzo - p - dioxin* ضعيفة جدا بسبب وجود ذرات الكلور على ذرات الكربون الداخلية، أما المركب *HxCDD* - 1,2,3,4,7,8 - *hexachlorodibenzo - p - dioxin* فسميته للإنسان وسطية بين المركبين السابقين الشكل (9.8).



الشكل (9.8)

ومن المهم أيضا ملاحظة أن مركبات الديوكسين والفيوران هي مركبات مستوية أي أن جميع ذرات الكربون والأكسجين والكلور توجد في نفس المستوي، وهي ظاهرة مهمة لآلية سمية هذه المركبات، كما هو الحال في مركبات الـ *PCB*. وقد بينت الدراسات أن التأثيرات الضارة لمركب *TCDD* على صحة البشر والحيوانات تشمل إضعاف مناعة الجسم لمقاومة الأمراض، وزيادة نسبة التشوهات الخلقية الولادية عند الأطفال الذين تعرض أبائهم وأمهاتهم لهذه المادة، وارتفاع في نسبة الأورام السرطانية. أما على الحيوانات فتشير إلى أن سمية هذا المركب للحيوانات أعلى بكثير من سميته للإنسان.

3.8 التلوث بالمنظفات الصناعية:

يؤدي وجود كميات هائلة من المواد المنظفة الحاوية على مواد كيميائية مختلفة متعددة مختلفة الأثر الملوث للبيئة في مياه الصرف الصحي إلى إحداث تلوث بيئي كبير ناجم عنها، فهي من جهة تقوم بعمل حضاري مفيد ولكن من جهة أخرى تؤدي إلى تلوث حاد، يتزايد مع الزمن للبيئة، الأمر الذي يستوجب معالجة الموضوع بكثير من الأهمية.

تعد المواد المنظفة الصناعية شائعة الاستعمال مزیجا معقدا من عدد كبير من المركبات الكيميائية التي تحوي جميعها خواص وعوامل فعالة سطحية، وقلويات، ومواد مضافة، ومواد لازالة قساوة المياه، ومبيضات ضوئية، وعلى الحموض أحيانا والمحالل العضوية المختلفة. ويرتبط التلوث الناجم عن المنظفات الصناعية بالمواد التي تدخل في صناعتها وبخواصها العامة وبخاصة في المحاليل المائية، وبالتالي لكي نقيم الأثر البيئي لهذه المواد يجب التطرق إليها بشيء من التفصيل.

1.3.8 المواد الفعالة سطحية:

المواد المنظفة *Detergents* هي المواد التي تنحل في الماء، وتملك فعالية سطحية تزيد من الخواص المنظفة للوسط الذي تنحل فيه. وتحوي هذه المواد عادة عاملا فعالا سطحيا *Surfactant* فضلا عن مواد بذائية مناسبة. ويخفض العامل الفعال سطحيا التوتر السطحي للسائل الذي ينحل فيه، وذلك بالتجمع على السطح والسطوح الفاصلة، وتتشأ الخاصة التنظيفية لهذه المواد من قدرتها على طرد الأوساخ الموجودة على السطوح لأنها تمتاز جيدا على هذه السطوح. وتساعد الأوساخ على الابتعاد عن هذه السطوح بشكل معلق أو مستحلب، أو بشكل غروي مثبت، وتساعد المواد البذائية في المنظف على تشكيل معقد مع أيونات الكالسيوم أو المغنسيوم في المحلول، بحيث لا تستطيع التفاعل مع العناصر الفعالة سطحية، كما أن بعضا من هذه المواد البذائية تحافظ على قيمة محددة لـ pH الوسط المناسب للغسيل. وتحوي العوامل الفعالة سطحية مجموعة قطبية قادرة على الانحلال في الماء مثل COO^- و OH^- و SO_3^{2-} و R_4N^+ مع مجموعة أخرى حلولة في الزيوت أو المواد الدسمة، ومولفة

عادة من سلسلة الكيلية أو أريالية طويلة. ويمكن تصنيف العوامل الفعالة سطحيا وفق الاتجاهات الرئيسية الآتية:

1 – العوامل الفعالة سطحيا الأنيونية: وهي تحوي مجموعة وظيفية أو أكثر تتأين في المحاليل المائية لإعطاء أيون عضوي سالب الشحنة.

2 – العوامل الفعالة سطحيا الكاتيونية: وتحوي مجموعة أو أكثر تعطي لدى تأينها في المحاليل المائية أيونا عضويا موجب الشحنة.

3 – العوامل الفعالة سطحيا اللا أيونية: وفي هذه الحالة لا تعطي هذه المواد أشكالا أيونية في المحاليل المائية، ويعود انحلالها في الماء إلى وجود مجموعات وظيفية تملك شغفا شديدا لجزيئات الماء.

4 – العوامل الفعالة سطحيا المذبذبة: وتعطي هذه العوامل، الحاوية على مجموعات وظيفية محددة، تبعا للنوسط الذي توجد فيه، أشكالا أيونية موجبة أو سالبة في المحاليل المائية.

2.3.8 المواد المضافة إلى المنظفات:

يضاف إلى العوامل ذات الفعالية السطحية مواد أخرى تدعى بالإضافات أو المواد البنائية، ولكل منها دور خاص في تركيب المزيج المنظف. ومنها:

أ – **المواد القلوية:** ومن هذه المواد كربونات الصوديوم أو البوتاسيوم، سيليكات الصوديوم والغضار، وتضاف عادة إلى المنظفات لزيادة قوة التنظيف، وفي تراكيز تصل إلى 60 %، وتمنع من انخفاض قيمة الـ pH إلى سويات تصبح فيها المادة المنظفة غير فعالة. وتؤثر هذه المواد في قساوة المياه كما هي الحال لدى إضافة البيروفسفات $Na_4P_2O_7$ الناتجة عن تكاثف Na_2HPO_4 ، ويؤدي وجود هذه المواد إلى انقاص كمية العامل الفعال سطحيا اللازم لتشكيل الرغوة الثابتة. وتملك هذه السيليكات أثرا مضادا للتآكل الناتج عن العوامل الفعالة المسلفة أو الكبريتية على المعادن التي تدخل في صناعة آلات التنظيف.

ب – **المواد الملينة والمالئة:** ومن أهم المواد التي تدخل تحت هذا العنوان هي بولي فسفات، ويمكن أن تدخل أيضا مواد شبيهة تملك خواص كيميائية مشابهة مثل ثالث بولي فسفات الصوديوم أو البوتاسيوم، والميتا فسفات، وعمل هذه المواد هو حمل الهلامة المنظفة

التي تجرف بالماء خلال عملية التنظيف والغسل، وقد أدى استخدام هذه المواد بكميات كبيرة إلى أن أصبح إنتاج المنظفات يفوق إنتاج الصابون العادي منذ الخمسينيات من القرن الماضي، فضلا عن احتواء هذه المواد على عنصر الفسفور بكميات هائلة.

ج - **مزيلات البقع والصدأ:** وأكثر المركبات استعمالا بربورات الصوديوم $NaBO_2 \cdot 11H_2O \cdot 3H_2O_2$ ، وتملك هذه المواد نحو 10 % من الأكسجين الجاهز الذي يتحرر خلال عمليات التنظيف في الدرجات العالية من الحرارة. ومن المواد المستخدمة أيضا هيبو كلوريت الصوديوم، أو المركبات العضوية الحاوية على الازوت والكلور مثل كلور السيانور. ونشير إلى أنه لا يجوز استخدام المركبات الكلورية لدى تنظيف المشوجات الصوفية أو الحاوية على خيوط بروتينية المنشأ، وفي مثل هذه الحالات يمكن اللجوء إلى المبيضات الحاوية على البيروكسيدات.

د - **الحموض والمواد الكاشطة:** ومن هذه المواد حجر الخفان المسحوق *Pumice* والرمل الناعم، وتستخدم هذه المواد لتوفير الفعل المنظف على أحسن وجه، وخاصة للسطوح الصلبة. ويمكن أن تحوي أيضا كربونات الصوديوم والفسفات والسيليكات لزيادة جودة التنظيف.

4.8 التلوث البيئي الناتج عن المنظفات:

يمكن تحديد أثرين للتلوث بهذه المواد:

1.4.8 تأثير تزايد المواد الفعالة سطحيا في عمليات معالجة مياه المجاري:

يؤدي تزايد تركيز المواد الفعالة سطحيا إلى تشكل الرغوة غير اللازمة والمعيقة لعمليات المعالجة. وبشكل خاص في أقسام الفصل وأحواض الترسيب، إذ يمكن أن تصل نسبة تغطية السطوح إلى 100 % من سطوح المياه المعالجة. ويمكن التغلب على هذه المشكلة ببيع الماء أو بإضافة مواد مانعة للرغوة، الأمر الذي يسبب تكاليف إضافية وتخفيض من اقتصادية العملية. وهذه المشكلة لم تكن معروفة عند استخدام الصابون العادي، لأن القساوة العادية للماء كانت كافية لترسيب الصابون الداخل إلى المجاري. وقد استبدلت المنظفات القاسية بالسلفونات البنزونية الألكيلية الخطية، المسماة بالمنظفات النينة التي تتحلل بسهولة أكبر بيولوجيا بواسطة

البكتيريا الموجودة في المياه العادمة. ففي المرحلة الأولى تحدث إزالة سلفنة الحلقة العطرية، يلي ذلك أكسدة السلسلة الألكيلية، ومن ثم تحطيم الحلقة ذاتها. بينما تصعب أكسدة السلسلة الألكيلية في المنظفات القاسية وبذلك تبقى الفعالية السطحية للمادة زمنا طويلا.

ومن جهة أخرى يؤدي حصول المحاليل المستحلبة الثابتة الحوية على الزيوت إلى منع فصل المواد الصلبة من المستحلبات في كامل مجالات قيم الـ pH . وكذلك لم يكن بالإمكان فصل الزيوت في أحواض الترسيب.

إن للكثير من المنظفات الصناعية فعلا قاتلا للبكتيريا، وينطبق ذلك على المنظفات القاسية واللينية بأن واحد، أي أن ذلك يؤدي إلى الإخلال بالتوازن الحيوي القائم في الطبيعة مع ما يترتب على ذلك من آثار شديدة الضرر. وتعمل المنظفات الكتيونية على تخريب البكتيريا اللاهوائية، بينما لا تؤثر المنظفات اللاأيونية في البكتيريا. ومن ثم فإن التكلفة ستكون كبيرة للتخلص من الرغوة.

2.4.8 تأثير المنظفات في المحتوى الغذائي للمياه الطبيعية:

تحتوي البحيرات والأنهار على دورة حيوية وسلسلة غذائية معقدة، إذ ينتج الغذاء من قبل الأحياء المنتجة، ويستهلك من قبل الأعضاء المستهلكين في هذه الأوساط المائية، وبشكل منظم ومتوازن بيئيا. ويتأثر هذا التوازن بشدة نتيجة النشاط البشري المتنوع. وكذلك تكون المياه القادمة من مناطق النشاط البشري غنية بالمواد العضوية، إذ تنزود الكائنات الحية بالطاقة اللازمة لنشاطها الحيوي من هذه المواد العضوية، ولكن في البحيرات الملوثة بالفضلات المنزلية والمنظفات الصناعية الغنية بالفسفات بأنواعها، يحدث نمو شديد للعديد من النباتات، وهذا يترافق بنقص شديد في الأكسجين المنحل في الماء، الأمر الذي تعاني منه المكونات الحيوية الحيوانية في هذه الأوساط البيئية المائية. ويظهر ذلك بموت آلاف الأسماك، وتزايد العمليات اللاهوائية في هذه المياه، فتنتشر الروائح الكريهة منها ومن الخزانات التي تعبأ بها، وكذلك يؤدي إلى انسدادات خطيرة في المصافي، وعدم صلاحية شرب هذه المياه لاحقا.

* * *

الفصل التاسع

النفايات الطبية: *Medical Waste*

1.9 مقدمة:

النفايات الطبية أو المخلفات الطبية هي مواد صلبة، أو سائلة، أو غازية تنتج عادة عن عمليات الوقاية، والتشخيص، والمعالجة، والبحث في أمراض الكائنات الحية. أو أية مخلفات تنتج عن مؤسسات المعالجة الطبية، ويشمل ذلك المستشفيات، والمختبرات الطبية، والعيادات الصحية، وبنوك الدم، ومراكز الأبحاث، وعيادات الأسنان، والعيادات البيطرية والصيديات. وينتج عن من النفايات في كل عام كميات ضخمة تقدر بملايين الأطنان عن مؤسسات الرعاية الصحية في العالم، والذاتج منها في الدول المتقدمة أكبر كمية من الدول النامية، وذلك بسبب الثقافات المستخدمة في مؤسساتها المختلفة، وهذا يجعل تلك المخلفات تعد مشكلة تحتاج إلى الأخذ بعين الاعتبار. وتقسم قسمين:

2.9 نفايات غير خطيرة:

وهي مواد النفايات المكونة من الأنواع المحلية العامة، ولا تشكل خطراً بيولوجياً أو إشعاعياً، إذ غالباً ما تنتج هذه المواد عن العمليات الاعتيادية التي تمارس داخل المؤسسات الصحية كما تمارس في غيرها من المؤسسات. ويمكن تصنيف هذا القسم فئتين:

1- النفايات الناتجة عن المطابخ وأماكن تحضير الطعام : وهذه النفايات تنتج عن تحضير الأطعمة وتقديمها بما فيها تغليفها، إلى جانب الفضلات الناتجة عن ذلك ، والأطعمة الزائدة والمهدورة، فضلاً عن مواد التنظيف وغيرها ، وهذا لا يشكل خطراً على الإنسان وبيئته.

2- النفايات المكتبية والمنزلية الأخرى : وتتضمن النفايات المتولدة في المكاتب ، مثل الأخشاب، والبلاستيك، والمعادن، والورق العادي، والورق المقوى، والنفايات السائلة، وتصريف غرف غسيل الملابس، والمفارش للمرضى بأمراض اعتيادية غير معدية. وهذه المواد يكون التعامل معها كالتعامل مع النفايات المنزلية، وتُصرف في مكبات النفايات العامة،

وتلزم المؤسسات الصحية بوضع هذا النوع من النفايات في أكياس سوداء مخصصة؛ تمييزاً لها من غيرها من النفايات الخطرة، وتمثل النفايات غير الخطرة ما نسبته 11 - 13% من نفايات الطبية.

2.9 نفايات خطرة:

وعُرفت النفايات الخطرة بأنها النفايات الناتجة عن الأنشطة الطبية، التي بسبب كميتها، أو تركيزها، أو خصائصها الكيميائية أو الفيزيائية أو الحيوية، تشكل خطراً على صحة الإنسان، وسلامة بيئته، خلال التداول، والتخزين، والنقل، والمعالجة، والطرح التلقائي. وقد عرّفها اتفاقية بازل الدولية بأنها: المواد أو الأشياء التي يُراد التخلص منها طبقاً للأنظمة، والقوانين الوطنية، التي تحتاج إلى طرائق وأساليب خاصة للتعامل معها، ومعالجتها، إذ لا يمكن التخلص منها في مواقع طرح النفايات المنزلية؛ وذلك بسبب خواصها الخطرة، وتأثيراتها السلبية في البيئة والسلامة العامة. ويُراد بها في المجال الطبي تلك النفايات التي تأتي نتيجة المواد التي يحتمل أن تكون ملوثة بالعدوى، أو المواد الكيميائية أو البيولوجية، أو بالعوامل الإشعاعية، وهذا يؤثر على البيئة بما فيها الكائن الحي، وهذا النوع من النفايات يكون ما نسبته 13 - 21% من نفايات المؤسسات الصحية. ونظراً إلى احتمال تلوث البيئة بالعدوى، أو بالمواد الكيميائية أو البيولوجية، أو الإشعاعية، فإنه يجب التخلص من هذه المواد بعناية شديدة.

وقد حددت أصناف مختلفة من النفايات الخطرة، ويتطلب جمعها والتخلص منها ترتيبات مختلفة لكل منها، وهذه الأصناف من النفايات الطبية الخطرة هي:

1.3.9 النفايات المعدية :

وهي النفايات التي يُحتمل أن تنتقل الأمراض المعدية؛ لاشتمالها على البكتيريا، أو الفيروسات، أو الفطور، أو الطفيليات التي يمكن أن تنتقل بين الكائنات. ويشمل هذا النوع من النفايات البقايا المصابة بفيروسات معدية؛ كأجزاء الأنسجة والأعضاء المتناصلة، وأجزاء الأجنة غير القابلة للنمو، وأجزاء المشيمة، والجثث والدم، وسوائل الجسم التي مصدرها جسم المصاب بالمرض المعدية، ومثلها الأدوات التي لامست الدم الملوّث، أو شيئاً من سوائل

جسم المريض ؛ كالفن والضمادات، وملابس المريض في غرف العمليات ، ومثلها قفازات الأطباء والإبر والحقن وأجهزة تنقية الدم ، التي قد تصبح مصدرا للعدوى أيضا ، وكذلك حيوانات التجارب الحاملة للفيروس المسبب للعدوى ، كما أن أي نفايات تصدر من أجنحة عزل المرضى، وأقسام الحجر الصحي، تُعد نفايات مُعدية شديدة الخطورة. وكذلك بعض مخلفات المختبرات الطبية التي قد تكون صلبة وحادة مثل الإبر والحقن والمشارط الملوثة، وقد تكون سائلة مثل الدم والبول وسوائل الجسم الأخرى. وقد يكون من مخلفاتها أيضا الأنسجة والأعضاء البشرية التي أخذت خلال العمليات لإجراء الاختبارات التشريحية عليها، فضلا عن مخلفات المزارع البكتيرية، ومخلفات المنتجات البكتيرية والفيروسية والفطرية من مواد استخدمت للنقل أو الزرع أو الكشف عنها، ومخلفات الأجهزة والمعدات. وأخيرا المواد التي على اتصال مباشر بالعينات مثل القفازات البلاستيكية، ومناديل الورق وغيرها.

2.3.9 النفايات الكيميائية:

تشمل هذه الفئة نفايات الكيميائية الصلبة والسائلة والغازية التي تنتج عن إجراءات التشخيص، والتجارب المخبرية، وعمليات التعقيم، كما تشمل كيميائيات مواد التصوير والمركبات العضوية، كالزيوت والمحلات، وتشمل أيضا نفايات المنتجات الصيدلانية والأدوية والعقاقير، واللقاحات والأمصال والقوارير التي لم تعد مطلوبة للاستخدام. علما بأن النفايات الكيميائية قد تكون خطرة أو غير خطرة. والخطرة منها ما تشمل على شيء من الخصائص الآتية:

- أ - أن تسبب المادة الكيميائية تآكل للمعادن بسبب صفتها الحمضية
- ب- أن يكون للمادة الكيميائية قدرة على التفاعل مع المواد الأخرى، وهذا يسبب انفجارات أو أبخره سامة.
- ج- أن تكون المادة الكيميائية قابلة للاشتعال، فالمواد القابلة للاشتعال هي المواد التي تشتعل وتحترق بسهولة وبسرعة ، وتكون حساسة وقابلة للاشتعال بمجرد ملامستها الماء أحيانا، أو لتعرضها لأدنى صدمة.
- د- أن تكون المادة الكيميائية سامة، فالمواد السامة هي المواد التي تهدد صحة الكائن

الحي عندما تُستنشَق أو تُبتلع ، أو حتى بمجرد ملامستها جلد الكائن الحي. وأما بقية المواد الكيميائية الأخرى التي لا تشتمل على أي من هذه الصفات فلا تُعدُّ خطرة.

3.3.9 النفايات الحادة:

تشمل هذه الفئة من النفايات المواد ذات الحواف الصلبة والحادة كالإبر ، والسرنگات، والمشارط، والمناشير، والشفرات، والرزاج المكسور.

4.3.9 نفايات الأدوية الكيميائية المسببة للتغيرات الجينية:

وتشمل بقايا العقاقير المستخدمة لعلاج السرطان عند تحضيره أو إعطائه، والأدوية المنتهية الصلاحية منها خاصة، وسائر النفايات الناتجة عن عمليات تصنيع العقاقير أو نقلها أو تحضيرها أو إعدادها أو إعطائها، وكذا الحقن، والقزازات، والملابس، والأوعية الملوثة، وإفرازات المريض الذي يتلقى العلاج الكيميائي، كالبول والبراز والقيء خلال الفترة اللاحقة لآخر جرعة، التي يحددها نوع العلاج المعطى للمريض.

5.3.9 نفايات المعادن الثقيلة:

وتشمل تلك النفايات المواد والأجهزة التي تدخل في تصنيعها المعادن أو إحدى مشتقاتها، ومن أمثلتها: البطاريات، وأجهزة قياس درجات الحرارة الزئبقية المكسورة، وأجهزة قياس ضغط الدم.

6.3.9 نفايات مشعة:

وهي تشمل بقايا غرف الأشعة، والمختبرات المتخصصة، والمحاليل المشعة المستخدمة في التحاليل الطبية في أشعة رونتجن، خاصة اليود المشع، وبقايا السوائل التي تستخدم للبحث المخبري أو العلاج الإشعاعي، والأدوات الزجاجية الملوثة، والعلب والورق الخاصة بالسوائل، وكذلك البول وإفرازات المرضى المعالجين بنوكليدات إشعاعية طليقة من مصادر مغلفة أو غير مغلفة، أو الذين أجريت لهم اختبارات تشخيصية باستخدام هذه المواد.

4.9 الأضرار الصحية الناتجة عن النفايات الطبية:

الأضرار الصحية للنفايات الطبية تختلف باختلاف أنواع تلك النفايات، وسنذكر أضرار كل نوع منها على حدة في الفقرات الآتية:

أ - الأضرار الصحية للنفايات المعدية والحادة:

النفايات الطبية المعدية والحادة قد تحتوي على كميات كبيرة متنوعة ومختلفة من ميكروبات المرض، والأمثلة كثيرة لتلك الميكروبات المعدية وطرائق انتقالها. وأكثر الأقسام الطبية وجوداً بها، بعض أنواع الميكروبات المعدية وهي:

1. الميكروبات الجلدية (*Streptococcus spp*) الموجودة في النفايات الطبية، كالقطن والشاش الملوثة بصديد جروح المرضى بعد العناية بهم، أو في حالة الإصابة بالجمرة الخبيثة عن طريق التلوث بعصياته وإفرازات جلد المصابين، التي تنتقل عن طريق التماس أو وخز الجلد أو قطعه بمواد حادة ملوثة تتسبب في أمراض التهابات الجلد، وكذلك الحال في بكتيريا تعفن الدم (*Septicemia*)، وفطور تعفن الدم (*Candidaemia*)، التي تحدث بسبب التعرض للمخلفات الملوثة بدم المرضى، واحتمال انتقال فيروسات الدم الخطيرة من فيروسات فقد المناعة المكتسبة (الإيدز)، وفيروسات التهاب الكبد بأنواعها (*B, C, D, G*).

2. بكتيريا الجهاز التناسلي الناتجة من النفايات والعينات الملوثة بالإفرازات التناسلية، للمرضى المصابين ببكتيريا السيلان، وفيروسات الهربس (*herpes virus*)، في أقسام الأمراض التناسلية.

3. ميكروبات السيل، وفيروسات الحصبة، في أقسام الأمراض الصدرية، التي تنتقل عن طريق الاحتكاك المباشر وغير المباشر مع المخلفات الملوثة بإفرازات رئة المرضى ولعابهم المحتوية على تلك الفيروسات.

4. ميكروبات التهابات المعوية التي تنتج بسبب بكتيريا السلمونيلا والشقيلا وبعض الديدان المعوية الموجودة في النفايات الطبية الملوثة ببراز المريض وقينه، في أقسام الأمراض السارية والمعدية.

5. بكتيريا التهاب السحايا (*Neisseria meningitidis*) الذي قد ينتقل بسبب التعرض للمواد الملوثة بوسائل الحبل الشوكي الحامل لهذا النوع من البكتيريا.

6. بعض أنواع البكتيريا المقاومة للمضادات الحيوية ووسائل التعقيم (*Antibiotic Resistant Bacteria*)، وهذا النوع من الميكروبات أصبح في الآونة الأخيرة يهدد حياة العديد من الأشخاص بسبب الأوبئة سريعة الانتشار التي تنتج عنها، إذ لا توجد أدوية ومضادات حيوية فعالة يمكن لها القضاء عليها.

ب - الأضرار الصحية للنفايات الكيميائية والصيدلانية:

تعد العديد من النفايات الكيميائية والصيدلانية المستعملة بالمؤسسات الصحية من ضمن مصادر الضرر للعاملين والعاملات، فبعضها مواد كيميائية سامة، ومواد محدثة للسرطانات والطفرات بالخلية البشرية والأحياء البرية، فضلاً عن وجود مواد كيميائية أخرى حارقة وسريعة الاشتعال والانفجار. ومع أن من المفترض كون كميات المواد الكيميائية والصيدلانية الخطرة المستخدمة للمعالجة قليلة، إلا أنه قد تنشأ كميات كبيرة منها بسبب وجود مواد قد انتهت مدة صلاحيتها، أو تستعمل لعدم الحاجة أو الرغبة في استخدامها، كما أن نفايات بعض المواد الكيميائية قد تسبب تسمماً ما عند التعرض لها بكميات كبيرة في فترة زمنية قصيرة، مثل مواد التطهير والتعقيم، أو عند التعرض لها بكميات قليلة لفترات زمنية طويلة كالزئبق، وهذا التعرض ينتج، فقد يكون بسبب امتصاص الجلد أو الأغشية المخاطية لها، أو عن طريق الاستنشاق أو البلع.

كما أن الإصابة المباشرة ببعض المواد الكيميائية الحارقة القابلة للاشتعال وشديدة الانفجار (مثل مركبات الفورم الدهيد المستعملة في التعقيم وحفظ عينات الأنسجة) قد تحدث بالإنسان حروقاً في الجلد، أو أضراراً في العين، أو في الأغشية المخاطية للجهاز التنفسي.

5.9 التخلص من النفايات الخطرة ويتم بالطرائق الآتية:

1.5.9 الحرق أو الترميد:

تعتمد على تحويل جميع مكونات النفايات من المواد القابلة للحرق إلى رماد، باستخدام الحرارة العالية في الظروف الملائمة لذلك، مع مراعاة زمن البقاء ودرجة الحرارة، وعليه

فقد يكون الحرق بموقع المشفى نفسه أو خارج الموقع. وهذه الطريقة أكثر الطرائق شيوعاً للاستخدام؛ نظراً إلى قدرتها على إنهاء تلك النفايات تماماً، حيث تتحول إلى رماد، وتقتضي على ما بها من جراثيم، وإلى قدرتها على الإقلال من حجم النفايات ووزنها بدرجة كبيرة بنسبة 11 – 13 %. ويتضح من ذلك أن ثقافة المحارق قد تتطلب الرقابة البيئية المستمرة، فضلاً عن تشغيل المحارق بمعرفة فنيين مؤهلين ومدربين بما يمكن معه توافق الحرق مع المعايير البيئية، وبما يحمي أفراد المجتمع من مخاطر الملوثات الناتجة عن المحارق.

2.5.9 الردم أو الدفن:

وتعتمد هذه الطريقة على ردم النفايات الخطرة في حفر ردم خاصة ومجهزة ومعزولة عن باقي مفردات النظام البيئي. ومن الشروط المذكورة في هذه الطريقة لمنع التلوث البيئي:

- 1- أن يبعد مكان الدفن عن أي مصدر مياه (مياه جوفية وأبـر ومواسير وأنهار) خمسين متراً على الأقل.
- 2- أن يكون خالياً من المياه الراكدة، وألا يكون في أماكن معرضة لفيضان الأنهار أو السيول.
- 3- أن تكون أبعاد حفرة الدفن من 1 – 2 متراً.
- 4- إقامة جدار حول مكان الدفن لإبعاد الحيوانات والحشرات.
- 5- في كل مرة تدفن بعض المخلفات يجب أن تغطى بطبقة من التربة بسـمك من 15 – 30 cm.
- 6- عندما يقترب مستوى المخلفات من سطح الأرض بحوالي 15 – 30 cm تُملأ الحفرة بالتربة ويُحكم إغلاقها بالخرسانة، وتُحفر حفرة جديدة لاستخدامها بعد ذلك.

3.5.9 أنظمة التعقيم البخاري:

تعتمد هذه الطريقة على تأثير الحرارة الناتجة عن البخار المشبع مع زيادة الضغط للمدة اللازمة لقتل الكائنات الحية الدقيقة الموجودة بالنفايات، وبذلك تصبح النفايات غير معدية.

وهذه الطريقة لا تصلح لمعالجة النفايات الكيميائية الخطرة أو نفايات الأدوية المستخدمة في العلاج الكيميائي.

4.5.9 أنظمة المعالجة بالأشعة:

تعتمد هذه الطريقة على رش النفايات بالماء، ثم تعريض النفايات الرطبة للميكروويف داخل نظام مغلق، حيث تسخن المياه والنفايات إلى درجة التعقيم، وتولد الحرارة من الداخل بفعل أشعة الميكروويف، ولا تحتاج إلى حرارة من الخارج، إلا أن المعالجة بالميكروويف لا تصلح أيضا للنفايات الكيميائية الخطرة.

5.5.9 أنظمة المعالجة الكيميائية:

تعتمد هذه الطريقة على تقطيع النفايات بواسطة جهاز تقطيع، مع رشها بمادة كيميائية لمدة كافية لقتل الكائنات الحية الدقيقة، وبعد ذلك تجفف النفايات، وتفصل السوائل المتبقية من المادة الكيميائية المعقمة، وتكون بقايا المعالجة بهذه الطريقة قد ضاعت معالمها بوصفها مواد أو نفايات طبية، فضلا عن معالجة البقايا السائلة كيميائيا قبل التخلص منها في المجاري. وأهم المطهرات الكيميائية المستخدمة بهذه الطريقة ثنائي أكسيد الكلورين، وهيبوكلوريت الصوديوم، وحمض الباراسيت، إلا أن هذه الطريقة لا تنبغ لمعالجة الأنسجة البشرية أو المواد الكيميائية الخطرة.

6.5.9 أنظمة التعقيم الحراري:

تصل درجات الحرارة إلى درجات عالية جدا، وهذا يؤدي إلى تحلل النفايات، وتحولها إلى رماد وغازات دون استخدام المحارق، إلا أن هذا النظام لا يصلح لمعالجة بقايا الأنسجة، أو نفايات العلاج الكيميائي والمواد الكيميائية الخطرة.

أما النفايات التشريحية، أو نفايات غرف الجراحة والولادة والتشريح من الأنسجة والأعضاء المستأصلة والأجنة المجهضة وغيرها من الأجزاء البشرية، فيجب التعامل معها بصورة مستقلة حسب ما تقتضيه الضرورة.

6.9 الأضرار الصحية للنفايات السامة والمؤثرة على المورثات:

التعرض للأدوية المستعملة للعلاج الكيميائي للأمراض السرطانية عند تحضيرها أو إعطائها للمرضى قد يسبب أضراراً للعاملين بالصحة؛ وذلك لمقدرة تلك المواد على قتل الخلايا البشرية أو إحداث تشوهات بها، سواء أكان ذلك من خلال استنشاق الغاز، أم الغبار المتطاير لتلك الأدوية، أم امتصاص الجلد المباشر لها، أم ابتلاع مواد غذائية ملوثة بتلك الأدوية أو مخلفاتها، كما أن ضرر تلك النفايات قد يحصل بسبب السوائل والإفرازات الملوثة الصادرة من جسم المرضى المعالجين بتلك الأدوية، حيث إنه توجد كميات كبيرة من تلك الأدوية ببول المرضى وبرايزهم خلال الأيام الأولى من العلاج. وتعدُّ سمية الأدوية المستعملة في العلاج الكيميائي عالية جداً، فمعظمها يؤثر في الحمض النووي للخلايا، وقد أثبتت التجارب مقدرة تلك المواد في تكوين أورام سرطانية (*carcinogenic*) وطفرة غريبة (*mutagenic*)، وتعدُّ هذه الأدوية مهيجة للخلايا والأنسجة الموضعية بعد التعرض لها في الجلد والعين، وقد تسبب أعراضاً مرضية أخرى مثل: الصداع، والغثيان، وبعض التغيرات، والتشوهات الجلدية.

7.9 الأضرار الصحية للنفايات الطبية المشعة: (*waste Radioactive*).

خطورة الأمراض الحاصلة بسبب التعرض للنفايات الطبية المشعة وشدتها، تعتمد على نوع وكمية الأشعة المتعرض لها، وتندرج أعراضها من البسيطة؛ كالصداع والدوخة والقيء، إلى أكثر الأعراض خطورة. ويوجد تشابه كبير بين النفايات الطبية الصيدلانية من أدوية علاج الأمراض السرطانية وبين النفايات الطبية المشعة؛ لتأثير الاثنين على المحتوى الجيني الوراثي للخلايا، فالتعامل مع مصادر المواد المشعة النشطة في تشخيص وعلاج بعض الأمراض، قد يسبب أضراراً أكبر وهذا هو المتوقع، بداية بتساقط الشعر، ومروراً بحالات الإجهاض والعقم، وانتهاء بحالات السرطان وتدمير الأنسجة والخلايا البشرية، لذا فإن الحذر والعناية الفائقة عند التعامل مع تلك المواد أمر ضروري جداً.

أما أضرار النفايات المشعة الأقل نشاطاً فقد ينشأ بسبب تلوث الأسطح الخارجية للأدوات المستخدمة، أو بسبب سوء تخزين تلك المواد، والأشخاص الأكثر عرضة لهذا النوع

من النفايات هم فنّيو أقسام الأشعة، ولا ننسى عمال النظافة وعاملاتها في تلك الأقسام. و عليه فإن الأشخاص الأكثر عرضة للإصابة بالأضرار الصحية من جراء النفايات الخطرة يرتبون حسب النسبة الأعلى للإصابة كالآتي:

- 1- الأطباء والممرضات والطواقم الطبية المساعدة والعاملين بالمرافق الصحية، كعمال النظافة، ونحوهم.
- 2- المرضى بالمستشفيات والمؤسسات الصحية.
- 3- الزائرون للمستشفيات والمؤسسات الطبية.
- 4- العاملون في المغسلة وفي عمليات الجمع والنقل والتخلص من النفايات بالمؤسسات الطبية، وخارجها.
- 5- ومن تعرضوا لها عن طريق الخطأ والإهمال، أو الأشخاص العابثين بتلك النفايات "مثل الأطفال، ومثل مدمني المخدرات في استخدامهم إبر المرضى الملوثة ذات الاستخدام الواحد".

* * *

الفصل العاشر

التلوث الكهرومغناطيسي

1.10 مقدمة:

نتناول في هذا الفصل نوعاً من أخطر أنواع التلوث الذي بدأ يسترعي الانتباه في السنوات الأخيرة، وهو ما يسمى بالتلوث الكهرومغناطيسي وهو تلوث ينتج من الموجات الكهرومغناطيسية والمجالات المغناطيسية الناتجة من جراء إنشاء المحطات الكهربائية العملاقة وكذلك أبراج هوائيات البث الإذاعي والتلفزيوني والأجهزة الكهربائية، وأجهزة التلفزيون والكمبيوتر والهاتف النقال التي بدأت تستخدم في المنازل على نطاق واسع.

2.10 الهاتف النقال أخطر مصادر التلوث الكهرومغناطيسي :

بدأ استخدام الهاتف النقال في السنوات الأخيرة ينتشر بسرعة مذهلة في كل دول العالم وبالرغم من ذلك فإن الأبحاث التي أجريت لدراسة تأثير الاستعمال الدائم لهذه التكنولوجيا الحديثة ما زالت غير كافية، كما أن الشركات التي تنتج الهاتف النقال وتسوقه لا تعطي أية بيانات عن تأثيراته عند استخدامه فترات طويلة أو حتى قصيرة. وتختلف التأثيرات الفيزيائية الحيوية طبقاً لمصدر الإشعاع، فيمكن أن يكون مصدر الإشعاع هو الهاتف النقال (الجهاز) أو محطة التقوية.

1 - الأشعة المنبعثة من جهاز الهاتف النقال:

ينبعث من الهاتف النقال الرقعي أشعة كهرومغناطيسية ترددها 900 مليون هرتز (هرتز = اهتزازه كل ثانية) على شكل نبضات، زمن كل نبضة حوالي 546 ميكرو ثانية، ومعدل تكرار النبضة 217 مرة كل ثانية، وكثافة الطاقة المنبعثة 0.02 wm^2 هذه الإشعاعات في كل نبضة لها تأثيرات بيولوجية نشطة. والنبضات المنبعثة من الهاتف النقال تصطدم بخلايا الدماغ 217 مرة كل ثانية وهذا يؤدي إلى بعض الآثار المرضية التي يتعرض لها المستخدمون لهذا الهاتف، إذ يتعرض هؤلاء المستخدمون لجهاز الهاتف النقال إلى نوعين من الطاقة الإشعاعية:

أ - الطاقة الإشعاعية المباشرة من هوائي الجهاز ، وهذه الطاقة تؤدي إلى أعطال في الأجهزة الإلكترونية المختلفة مثل الحاسب الآلي وأجهزة الاستقبال السمعية (جهاز الراديو) ، ويتركز تأثيرها في منطقة معينة (الرأس).

ب- الطاقة الكهربائية التي تنتقل بالتحريض: *Induction*

وهي الطاقة التي تنتقل نتيجة الجهد الكهربائي للجهاز ، وتنبعث بالتأثير من الجهاز إلى رأس المتحدث ويديه ، وهذه الطاقة تؤدي إلى بعض الظواهر المرضية مثل الصداغ وآلم في الجلد ، ورفرفة في العين ، وضعف في الذاكرة وطنين بالأذن ، كما يؤدي التعرض للإشعاعات المنبعثة من الجوال إلى سرعة نبضات القلب وزيادة ضغط الدم.

2 - الإشعاع الكهرومغناطيسي المنبعث من محطات التقوية للهاتف النقّال: إذ ينبعث من هوائي إرسال محطة التقوية إشعاع ميكرو و ويف مستمر طاقته منخفضة ، وتستخدم في هوائيات الإرسال الحديثة مكبرات خطية بقدرة $W 40$. يمكن أن تصل إلى $W 320$. وإذا كانت محطة التقوية فوق غرفة مسطحة فيمكن أن تصل الطاقة المنبعثة إلى $W 0.65 \text{ ml} \setminus \text{cm}^2$ ، وهي قيمة تتعدى بكثير حد الأمان إذ يجب ألا تتعدى قيمة الطاقة المنبعثة من الهوائي عن $W 0.0003 \text{ ml} \setminus \text{cm}^2$.

إن التعرض للموجات الكهرومغناطيسية الصادرة من جهاز الهاتف النقّال يأخذ شكل نبضات قصيرة مكررة لها طاقة عالية في فترة زمنية قصيرة جداً ، أما الإشعاعات المنبعثة من هوائي محطة الإرسال تكون مستمرة ، ولها طاقة صغيرة ، والترددات الصادرة من الهوائي تقع في المدى ما بين 930- 960 ميغا هرتز ، وينبع التأثير البيولوجي لهذه الإشعاعات من ثلاثة عوامل هي التردد والطاقة ، وزمن التعرض للإشعاع فتأثير الطاقة الصغيرة في زمن تعرض طويل يعادل تأثير طاقة عالية في زمن تعرض قصير ، وذلك عند ثبات تردد مصدر الإشعاع.

3.10 مصادر متنوعة أخرى للتلوث الكهرومغناطيسي :

هناك مصادر أخرى متنوعة للتلوث الكهرومغناطيسي ناتجة من محطات القوى الكهربائية ، وأبراج البث الإذاعي ، وأجهزة ومحطات الرادار ، والأقمار الصناعية ، وسفن

الفضاء، والمولدات الكهربائية ذات القدرات العالية التي تستخدم في الأجهزة المختلفة في المصانع والشركات، وكذلك الأجهزة الطبية مثل أجهزة الأشعة السينية، وأجهزة المسح الذري، وكذلك أجهزة الكمبيوتر، والأجهزة الكهربائية المستخدمة في المنازل، مثل: السخانات الكهربائية، ومجففات الشعر، وأفران المايكرويف وغيرها، وتوجد المجالات الكهربائية حول جميع الأجهزة الكهربائية التي يسري بها التيار الكهربائي، وعندما تزداد قيمة التيار الكهربائي في الموصل تزداد قيمة المجال المغناطيسي المتولد، ولا يمكن حجب المجال المغناطيسي بأية ألواح أو مواد عازلة، حيث يخترق هذا المجال أسقف المنزل القريبة من أماكن وجوده. وقد أدى كل ذلك إلى امتلاء الجو من حولنا بالموجات الكهرومغناطيسية وبالمجالات المغناطيسية. ولو أننا كنا نستطيع أن نرى هذه الموجات والمجالات لرأيناها تتشابه حولنا في كل مكان، وتملأ الهواء المحيط بنا مثل الضباب الناتج من تعلق قطرات الماء بالهواء.

وتتكون الموجات الكهرومغناطيسية من مجالات كهربائية ومغناطيسية متلازمة، بمعنى أنه لو وجد أحدهما لوجد الآخر متلازما معه. وتنتشر هذه الموجات في الفراغ، أو في الوسط المادي على شكل حركة موجية لها طول موجي وتردد معين، إذ يعرف التردد على أنه عدد الذبذبات التي تحدثها الحركة الموجية في الثانية الواحدة. ويقاس بوحدة تعرف بالهرتز. وتقاس شدة المجال المغناطيسي للموجات الكهرومغناطيسية بوحدة تعرف (Gauss)، والكرة الأرضية لها مجال مغناطيسي كما لو كان موجودا بداخلها مغناطيس كبير قطبه الشمالي في الشمال وقطبه الجنوبي في الجنوب. ويستطيع جسم الإنسان تحمل المغناطيسية الأرضية دون أضرار تذكر، إلا أن الموجات الكهرومغناطيسية المتولدة صناعيا بواسطة الإنسان لها أضرار كثيرة، إذ تتراوح شدة هذه المجالات في بعض المناطق على الأرض ما بين 3 $ml\ gauss$ إلى 1600 $ml\ gauss$. وقد أثبتت التجارب أن الشدة القصوى للمجال المغناطيسي الذي يسمح التعرض له يجب ألا تزيد عن 1 $ml\ gauss$ ، وأن التعرض لمدة طويلة لمجال تزيد شدته عن 3 $ml\ gauss$ يشكل خطرا حقيقيا على الإنسان، فمن المعروف أنه في جسم الإنسان تتحول عادة بعض الخلايا العادية إلى خلايا سرطانية، ولكن يقوم الجهاز المناعي في الجسم إذا كان سليما بالتخلص من الخلايا السرطانية. ولكن وجد أنه عند تعرض خلايا الدماغ إلى المجالات

المغناطيسية والإشعاعات الكهرومغناطيسية وخاصة الصادرة من الجوال فإنه ترتفع نسبة التحول السرطاني في الخلايا من 5% إلى 59%. ولقد ثبت أن مرض السرطان في الإنسان البالغ والناجم من تأثير مخاطر البيئة لا يمكن اكتشافه إلا بعد مرور أكثر من 10 سنوات منذ بداية التعرض لهذه المخاطر .

4.10 التأثيرات الضارة للتلوث الكهرومغناطيسي:

يمكن تقسيم التأثيرات الضارة الناتجة عن التلوث الكهرومغناطيسي قسمين رئيسين هما:

- تأثيرات ضارة بالكائنات الحية

- تأثيرات ضارة بالأجهزة والمعدات.

وسوف نتناول التأثيرات الضارة بالكائنات الحية. تكمن خطورة الموجات الكهرومغناطيسية في كونها غير مرئية، وذات قدرة فائقة على النفاذ خلال جميع المواد تقريبا بما فيها الجسم البشري، حيث لا يستطيع الإنسان العادي الحذر منها، أو الاحتياط من التعرض لها.

ومن المعروف أن جسم الإنسان فيه مجالات مغناطيسية حيوية تنتج بوساطة نبضات كهربائية من الدماغ التي بدورها تنتج بوساطة نبضات هرمونات معينة تفرزها الغدد، وهذه المجالات المغناطيسية الحيوية تتحكم في نشاط الخلايا بالجسم. وعند تعرض الإنسان لمجالات كهرومغناطيسية خارجية فإن هذه المجالات تتسبب في تشويه المجالات الحيوية الداخلية. فتتسبب في حدوث حركة معاكسة لطبيعة حركة هذه الخلايا، وهذا ينتج عنه خلل في نشاط الخلايا الحيوية، وفي وظائف أعضاء الجسم المختلفة. كما أن جسم الإنسان كما هو معروف يحتوي على بعض المواد الحديدية، وهذه المواد بطبيعتها تتأثر بصورة كبيرة إذا وجدت في مجال مغناطيسي، وتتشكل حسب طبيعة خطوط المجال طبقا لقوانين المغناطيسية. وأيضا فإن المجال الكهربائي يؤدي إلى تأين بعض الجزيئات داخل الجسم البشري، وهذه بطبيعة الحال تخالف طبيعة الجسم البشري المتعادل كهربائيا.

وعموما تنقسم التأثيرات الضارة بالكائنات الحية نتيجة التعرض للمجالات الكهرومغناطيسية قسمين:

تأثيرات عرضية: مثل الصواعق والدوار وعدم الاتزان وعدم التركيز والإجهاد وأحياناً فقدان الوعي.

تأثيرات خطيرة ومستمرة: مثل تشوهات الحمل (السرطان بأنواعه المختلفة ومشاكل في الولادة)، وتصلب الشرايين عند الكبار وغيرها.

ولقد أجريت مجموعة من التجارب لدراسة العلاقة بين العديد من الأمراض والتلوث الكهرومغناطيسي. فأثبتت التجارب التي أجريت على عينة من الرجال تعرضوا لمخاطر التلوث الكهرومغناطيسي أن هذه العينة أصيبوا بأمراض لوكيميا الدم، وأورام الغدد الليمفاوية، والسرطان.

كما أجريت تجارب وُجِيت فيها موجات مايكرويف قوتها $100,000 \mu w cm^2$ إلى مجموعة من أرانب التجارب لمدة أربع ساعات، وقد لوحظ أن درجة حرارة سوائل العين في هذه الأرانب قد ارتفعت بشكل ملحوظ، كما أصيب الكثير منها بمرض المياه البيضاء بعد حوالي أسبوع من إجراء التجربة. كما أثبتت التجارب بعد تعريض نحو مائتي فأر ذكر من فئران التجارب إلى تيار متقطع من أشعة الرادار لمدة قصيرة في كل مرة وجد أن نحو 40% من هذه الفئران قد أصيبت بتدمير كامل لخلاياها التناسلية، كما أصيب نحو 35% منها بسرطان الدم (اللوكيميا). كما أثبتت التجارب التي أجريت على مجموعة من عمال التليفونات في الولايات المتحدة الأمريكية أن هؤلاء العمال عرضة للإصابة باللوكيميا وجميع أنواع السرطان نتيجة تعرضهم للإشعاع الكهرومغناطيسي.

كما أثبتت التجارب التي أجريت في الولايات المتحدة الأمريكية على مجموعة من الحيوانات موضوعة بالقرب من خطوط النقل الكهربائية أن هذه الحيوانات تعاني من ولادة أجنة ميتة، مع عدم نمو الصغار، ونقص إدرار اللبن. كما تبين من إحدى التجارب التي أجريت في جامعة لويز بالولايات المتحدة الأمريكية أن شيئاً من التغير قد حدث في تركيب الدم لبعض الفئران التي تعرضت إلى مجال كهربي قوته نحو خمسة عشر ألف فولت. كذلك لوحظ أن إنتاج نحل العسل قد انخفض كثيراً عند تعرض النحل إلى مجال كهرومغناطيسي قوي. وأن مستوى الهرمونات يختل في الدجاج للسبب نفسه، كما أن الحمام الزاجل يفقد قدرته على معرفة الاتجاه في بعض الأحيان.

كما أثبتت التجارب التي أجريت باليونان على مجموعة من الفئران موضوعة بالقرب من أبراج البث التلفزيوني أن الإشعاع الكهرومغناطيسي الصادر من هذه الأبراج يؤدي إلى حدوث عقم بين الذكور، لاسيما مع طول فترة التعرض للموجات، كما ثبت أيضا ظهور بعض الأورام السرطانية بين هذه الفئران. كما أثبتت التجارب أن خلايا الدم البيضاء تفقد كثيرا من قدرتها ونشاطها عند تعرضها لموجات المايكرويف.

كما تبين من إحدى الدراسات أن الأطفال الذين يعيشون بالقرب من محطات القوى والشبكات الكهربائية ذات التوتر العالي، وأبراج المايكرويف يتعرضون للإصابة بأمراض الجهاز العصبي وباللوكيميا بنسبة أعلى بمقدار الضعف عن الأطفال الآخرين الذين يعيشون بعيدا عن هذه المؤثرات. كما لوحظ في الولايات المتحدة الأمريكية أن أغلب من يعملون أمام شاشات الحاسب الإلكتروني فترة طويلة يصابون بضعف الأبصار، وأن السيدات الحوامل منهم يتعرضن بنسب أعلى للإجهاد. وقد أثبتت التجارب المماثلة في الاتحاد السوفيتي أن التعرض لموجات الرادار يؤدي إلى الإصابة بالصداع، و ببعض الإجهاد العصبي.

كما أثبتت الدراسة التي أجريت في السويد على حوالي نصف مليون شخص أن العاملين الذين يقطنون بالقرب من خطوط نقل القوى الكهربائية ذات التوتر العالي يتعرضون للإصابة بسرطان الدم، ويزداد معدل الإصابة كلما زاد الجهد الكهربائي لخطوط النقل الكهربائية، وأيضا كلما قلت المسافة بين المساكن وتلك الخطوط. كما تبين من الأبحاث التي أجريت في أستراليا على السكان القريبين من خطوط كهرباء الضغط العالي قد تأثروا بالإشعاعات الضعيفة التردد التي تسبب مجالات مغناطيسية وكهربائية، وزادت حالات سرطان الدم والدماغ والجهاز الليمفاوي. كما ثبت بالدليل القاطع أن جميع أجهزة التلفزيون والراديو والتليفون الجوال ينبعث منها قوى كهربائية ومغناطيسية تؤثر تأثيرا مباشرا في الإنسان.

5.10 الوقاية من الإشعاع الكهرومغناطيسي:

- 1- يجب الابتعاد عن مناطق خطوط الضغط العالي وخصوصا أسفل هذه الخطوط وحظر البناء أو العيش تحت من خطوط التوتر العالي أو بالقرب منها.

2 - ينصح الخبراء بالجلوس بمسافة لا تقل عن 50 cm بعيدا عن شاشات الحاسب الآلي، وبتركيب مرشحات لهذه الشاشات، وبالجلوس بمسافة لا تقل عن ثلاثة أمتار من التلفزيون، وذلك لتقليل من شدة المجالات الكهرومغناطيسية الناتجة من هذه الأجهزة.

ولتقليل الأضرار التي تنتج من الهاتف النقال ومحطات التقوية يجب اتباع الآتي :
أ - إبعاد الجهاز عن رأس المستخدم ليقل امتصاص الأشعة الكهرومغناطيسية المنبعثة من الهاتف النقال إلى الدماغ، واستخدام سماعة لنقل التأثيرات الحيوية الفيزيائية من الدماغ إلى أي أجزاء أخرى من الجسم، ويجب ألا تقل المسافة عن 20 cm من الرأس.
ب - ألا تزيد مدة المكالمات على 6 دقائق على الأكثر حتى لا يحدث ارتفاع في درجة حرارة الأنسجة.

ج - يوضع جهاز الجوال في مكان بعيد عن الأجزاء الحساسة بالجسم مثل القلب والكلى والكبد والأعضاء التناسلية (يستحسن حمله في حقيبة بعيدا عن الجسم).

د - إبعاد المحمول عن غرف النوم لتقليل زمن الوجود معه في حيز مغلق (لأن الجهاز يتصل بمحطة التقوية القريبة منه بإشارات كهربائية متصلة ولها آثار ضارة).

هـ - منع الأطفال من استخدام الهاتف النقال حيث إنه يمتص دماغ الطفل كمية كبيرة من الإشعاعات الكهرومغناطيسية لأن جداره غير سميك، ولا يستطيع منع هذه الموجات من الوصول إليه. ولذلك يكون التأثير عليه شديدا جدا، ويؤدي إلى أضرار كثيرة لا يمكن تداركها عند الأطفال.

و - توضع علامات تحذيرية على الأسطح والأماكن التي يوضع عليها محطات التقوية للهواتف النقال بأنه توجد إشعاعات ضارة في هذه الأماكن.

م - توضع مواد خاصة بامتصاص الإشعاع من الهوائي لمنع وصوله إلى البيئة المحيطة.
ن - يجب أن تبعد محطات التقوية مسافة معقولة عن الكتلة السكنية.

وأخيرا يجب الحذر عند استخدام جميع الأجهزة التي يصدر عنها إشعاع كهرومغناطيسي لفترات طويلة، وكما يقال فإن الوقاية خير من العلاج.



الفصل الحادي عشر

كيمياء الغرويات والمواد الفعالة سطحياً

1.11 مقدمة:

من غير الممكن دائماً تحديد العلاقة بين التربة والماء بصورة كاملة، فبعض المعادن قد تتحلل في المياه الموجودة بمسام التربة، وتحملها هذه المياه معها إلى الأنهار والبحيرات، فيتغير بذلك تركيب هذه الأنهار، وقد يشترك في ذلك أيضاً ما قد يوجد بالهواء فوق هذه الوحدات المائية، وهناك علاقة بين ثنائي أكسيد كربون الجو وبين تركيز الكربونات في المياه. يتناول هذا الفصل سلوك بعض المواد الصلبة الدقيقة عندما تتلامس مع المياه، ويمكن تمثيل ذلك بالمثال التالي: عندما نحتاج إلى تحديد تركيز الفسفور مثلاً في الماء، فإننا نأخذ عادة عدة عينات من الماء بطريقة معينة، ثم نُحلل هذه العينات في المختبر، وهناك عدة طرائق قياسية لإجراء هذه التحاليل، وهي تعتمد على نوع مركبات الفسفور التي نبحث عنها، وأهمها هي الفسفات اللاعضوية والفسفات العضوية، وهناك أيضاً بعض المواد العضوية واللاعضوية التي قد توجد عالقة بالماء وتحملها العينات معها، وهي أيضاً تحتوي على بعض مركبات الفسفور.

وهذا هو الحال مع المواد المنحلة والمواد غير المنحلة، وهي تختلف في كثافتها وفي حجمها، ويبين الشكل (1.11) التوزيع الحجمي لبعض هذه المواد في المياه السطحية، وتصنف فيها المواد المنحلة والغرويات والمواد الصلبة العالقة تبعاً لقطر جسيماتها، ويصل فيها قطر الجسيمات الغروية إلى ما بين $10\text{ nm} - 10\text{ }\mu\text{m}$.

وتستخدم الطرائق الحديثة لفصل المواد المنحلة عن المواد غير المنحلة مرشحات يصل قطر مسامها إلى $0.45\text{ }\mu\text{m}$ ، وهذا القطر قريب من متوسط الجسيمات الغروية.

10⁻¹ 10⁻² 10⁻³ 10⁻⁴ 10⁻⁵



شكل (1.11) تصنيف حجمي لبعض المواد الموجودة بالماء.

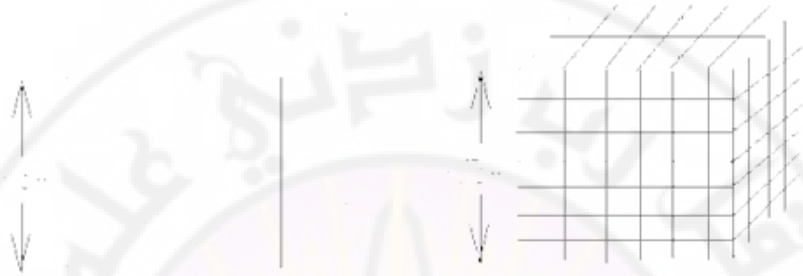
والسبب في الاهتمام بتعيين تركيز الفسفور في الماء هو أن هذا العنصر يُعد عنصرا مهما في عمليات نمو الطحالب والنباتات المائية وتكاثرها ، ويساعد بذلك على عملية التثبيغ الغذائي "eutrophication"، وأهم مركباته في الماء، هي الأورثوفوسفات، وهي قد تنتج أيضا من بعض المواد العضوية المحتوية على الفسفور التي قد تتحلل في الماء، ولكنها لا تنتج من بعض المواد اللاعضوية الأخرى المحتوية على الفسفور مثل الأباتيت $(Ca_5(PO_4)_3(F,Cl,OH))$.

وتعد عملية الترشيح من خلال مسام قطر ها $0.45 \mu m$ كافية لتعطي تقديرا مقبولا للفسفور المتوافر للعمليات البيولوجية، الذي قد يكون على هيئة غروية أو منحلة.

2.11 مساحة السطح النوعية:

إحدى الخواص المميزة للجسيمات الدقيقة هي المساحة السطحية الخاصة بها، وهي مساحة كبيرة جداً، وتقدر عادة بوحدات $m^2 g^{-1}$ ، ويمثل شكل (2.11) الأصل، والسبب في

المساحة الكبيرة لسطح الجسيمات الدقيقة، ويلاحظ أن الجسيمات الغروية تكون عادة غير منتظمة الشكل وهذا يزيد من مساحة سطحها كثيرا.



مكعب طول ضلعه 1 cm

n مكعبات صغيرة 10^{-4} cm

$$6 \text{ cm}^2 = 1 \times 6 = \text{مساحة سطحه}$$

$$6 \times (10^{-4})^2 \times (10^4)^3 = \text{مساحة السطح الكلية}$$

$$6 \text{ cm}^2 \text{g}^{-1} = 6 \times 10^{-4} \text{ m}^2 \text{g}^{-1} = \text{مساحة السطح النوعية}$$

العدد المساحة

$$6 \text{ m}^2 \text{g}^{-1} = 6 \times 10^4 \text{ cm}^2 = \text{مساحة سطحه النوعية}$$

شكل (2.11) مساحة سطح مكعبات في حجم الجسيمات الغروية

$$\text{الكاولينات} = 20 - 5 \text{ m}^2 \text{g}^{-1}$$

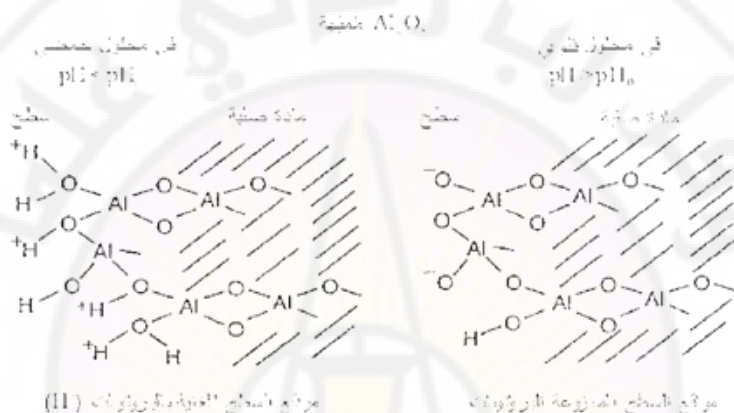
$$\text{حموض الذبال والفولفيك} = 10000 - 700 \text{ m}^2 \text{g}^{-1}$$

3.11 الخواص السطحية للمواد الغروية:

1.3.11 الشحنة السطحية:

للجسيمات الغروية خواص مميزة لها ناتجة من مساحة السطح الهائلة لهذه الجسيمات، وتتلخص إحدى هذه الخواص في قدرة هذه الجسيمات على امتزاز بعض الجزيئات أو الأيونات من المحلول على سطوحها، وتساعد هذه الخاصية على إزالة هذه الأصناف من المحلول، وبذلك تعمل الغرويات على تقليل تركيز المواد المنحلة في المياه، أما في حالة المياه التي تجري في مسام التربة، فإن هذه الخاصية تساعد على زيادة حركة المواد المحلولة في مسام التربة.

وهناك عدة أنواع لظاهرة الامتزاج، وترجع إحداها إلى التجاذب الكهرواستاتي مع سطح حامل للشحنة، وبعض أنواع الغرويات مثل المعادن الطلفية تحمل سطوحها شحنة سالبة ثابتة، وعادة ما تعتمد طبيعة هذه الشحنة على خواص المحاليل الموجودة حولها، ومثال ذلك أن أكاسيد الحديد أو الألومنيوم قد تكون محاطة بالبروتونات، أو غير محاطة بها، يعتمد أساساً على تركيز أيون الهيدروجين في المحلول المحيط بها كما في شكل (3.11).



شكل (3.11) الشحنة السطحية لأكسيد الألومنيوم في أوساط مختلفة الحمضية

ولمواد الذبال أيضاً شحنات مختلفة فازالة البروتونات من مجموعات الكربوكسيل يعطيها شحنة سالبة، في حين اتحاد البروتونات بمجموعات الأمين يعطيها شحنة موجبة، والتوازن بين الحالة البروتونية وغير البروتونية يعتمد على التركيب الكيميائي للمادة كما يعتمد أيضاً على الطريقة التي تكونت بها.

ولقياس قيمة pH التي يحدث عندها توازن بين الشحنات السالبة والشحنات الموجبة الناتجة تقاس قيمة pH لعدة عينات في وجود كميات مضافة من الحمض أو القلوي، ويطلق على هذه القيمة pH_0 ، وهي تعني أن الشحنة التي تحملها الجسيمات تساوي الصفر، وعندما تكون pH المحلول أقل من pH_0 (أي أن المحلول حمضي)، فإن سطح الجسيمات الغروية يحمل البروتونات، ويصبح مشحوناً بشحنة موجبة، ويصبح بذلك قادراً على اجتذاب الأنيونات من المحلول، أما عندما تكون pH المحلول أعلى من pH_0 ، فإن الجسيمات تصبح مشحونة

بشحنة سالبة، وتستطيع اجتذاب الكاتيونات من المحلول. ويبين جدول (1.11) قيم pH_o لبعض الغرويات الطبيعية.

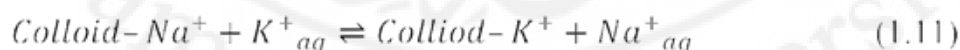
جدول (1.11) قيم pH_o لبعض المواد الغروية الطبيعية

المادة الغروية	pH_o
SiO_2	$2^{(-)}$
MnO_2	$2^{(-)} - 4.5$
Fe_2O_3 مميّه	$6.5^{(+)} - 9$
جيوثايت	$6.5^{(+)} - 9$
هايمتايت	$8.5^{(+)}$
Al_2O_3 مميّه	$5^{(+)} - 9$
مادة ذبالية	$4 - 5$
البكتيريا	$2 - 4$

(+) تعتمد القيمة الفعلية على نمط التكوين وعمر الترسيب

2.3.11 الامتزاز الكهرواساكن:

نظرا إلى أن أغلب الغرويات الموجودة طبيعيا تحمل سطوحها شحنة سالبة، فإن الاجتذاب الكهرواساكن للكاتيونات يصبح له أهمية خاصة، وتوصف هذه الظاهرة عادة باسم عملية التبادل الأيوني، ومن أمثلة ذلك استبدال أيونات الصوديوم الممتزة بوساطة أيونات البوتاسيوم من المحلول.



وتعتمد نقطة التوازن على طبيعة المادة الغروية، وكذلك على كثافة الشحنة، وعلى تركيز الصنف المائي المحيط بالجسيمات الغروية، وفي حالة التربة أو الرواسب فإن أهمية الكاتيونات التي تشغل مواقع التبادل يمكن ترتيبها كما يلي:

$Na^+ < K^+ < Mg^{+2} < Ca^{+2}$ ، وفي حالة انخفاض pH البيئة المحيطة يمكن إحلال Al^{+3} أو H_3O^+ محلها، لأن هذين الصنفين يصبحان من الأصناف المهمة في المحاليل الحمضية.

ويُطلق على عدد الأنيونات (ومثلها الكاتيونات) في مواقع التبادل في قدر معين من المادة، اسم سعة التبادل الأيوني، أو سعة التبادل الكاتيوني (CEC) "Cation exchange capacity" ووحدتها هي السنطي مول ($c\ mol$) من الوحدات الموجبة على سطح كيلو غرام واحد من المادة الصلبة ($c\ mol^{(+)}\ kg^{-1}$).

3.3.11 الامتزاز النوعي:

ظاهرة الامتزاز الكهراساكن عبارة عن عملية فيزيائية تكون فيها كثافة الشحنة على كل من المادة الغروية والصنف الموجود بالمحلول، هي العامل المحدد لدرجة الامتزاز، وهناك أنواع أخرى من الامتزاز تتضمن وجود رابطة تساهمية بين صنف المحلول وبين الجسيمات الغروية، ومن أمثلة هذه الحالة امتزاز الحموض الدسمة بواسطة أكسيد الحديد المميه $FeO(OH)$:



وفي مثل هذه التفاعلات يكون التوازن في صالح النصف الأيمن من المعادلة في ظروف خاصة من تركيز أيون الهيدروجين، ومثل هذه العمليات التي يتم فيها الامتزاز الكيميائي تكون عادة لا عكوسة، وتسمى عادة امتزازا نوعيا، ويعتمد فيها الامتزاز على الخصائص الكيميائية بدلا من الميل الكهراساكن بين الصنف المميز وبين المادة الغروية. ويمكن لأيونات المعادن أن تكون أيضا روابط نوعية مع سطوح الأكاسيد كما في حالة الزنك الآتية:



وعندما يحدث الامتزاج النوعي تتغير طبيعة السطح، وتتغير كذلك نسبة الحالة البروتونية واللايبر وتونية كما تدل عليها تغيرات pH_o ، ويؤدي الارتباط التساهمي للكاتيون بالسطح إلى تغير pH_o ، للمادة الغروية إلى قيمة أقل، في حين يؤدي ارتباط الأنيون إلى تغير pH_o إلى قيمة أعلى.

4.3.11 الطبقة الكهربائية المزدوجة:

توصف خواص الشحنات الكهربائية للمادة الغروية بأنها عبارة عن طبقة كهربائية مزدوجة، وقد وصفت نظرية الطبقة الكهربائية المزدوجة بطرائق متعددة، ويمكن وصفها ببساطة كما في شكل (4.11)، ونظرا إلى أن سطح المادة الغروية يحمل شحنات كهربائية، فإنها سوف تجتذب الأيونات المضادة لها في الشحنة من المحلول فتتكون بذلك طبقة من هذه الأيونات مواجهة لسطح المادة الغروية.



شكل (4.11) الطبقة الكهربائية المزدوجة

وتوجد بسطح المادة الغروية شحنة سالبة تجتذب نحوها الأيونات الموجبة، وسمك هذه الطبقة هو بعدها عن السطح إذ تنخفض الشحنة إلى $1/e = 0.37$ من قدر شحنتها الأصلية.

وعادة ما يكون النظام الغروي المكون من جسيمات مشحونة بانتظام، عالي الثبات، لأن هذه الجسيمات يتنافر بعضها مع بعض، وعندما تتحرك هذه الجسيمات بتأثير الحركة البروانية، فإنها لا تستطيع أن تقترب من بعضها بسبب التنافر بين شحنتها، وبذلك لا تترسب من المحلول.

ويمكن إزالة ثبات الغرويات بطرائق متعددة، وتتلخص إحداها في وجود تركيز عال من أحد الكهرليئات في الماء، فهذا يوفر عددا كبيرا من الأيونات الكهربية المزدوجة، وبهذا ينخفض جهد سطح الغروي إلى الصفر، وأحد الأمثلة على ذلك هو ما يحدث عندما يصب أحد الأنهار في مياه البحر، فهذا يؤدي إلى حدوث ترسب للغرويات التي تحملها مياه النهر بواسطة الأملاح المنحلة في مياه البحر.

وهذا آلية أخرى تؤدي إلى الإخلال بثبات الغرويات ويحدث فيها ارتباط أحد الأيونات المخالفة في الشحنة بسطح المادة الغروية، ومثال ذلك أن Al^{+3} قد يرتبط برابطة تساهمية بسطح المادة الغروية التي تحمل شحنة سالبة، وعندما يكون تركيز هذا الأيون عالياً بدرجة كافية، فإن شحنة الجسيمات تنخفض إلى ما يقرب من الصفر، وتقف عملية التنافر بينها، وقد تستعمل هذه الطريقة لترسيب الغرويات من مياه الصرف عند معالجتها.

5.3.11 الوصف الكمي للامتزاز - I :-

قدّمت عدة طرائق رياضية لوصف الامتزاز النوعي بطريقة كمية، وسوف نذكر هنا طريقتين أساسيتين من الطرائق المعتاد استخدامها.

- علاقة لانغموير "Langmuir relation":

تفترض هذه العلاقة وجود سطح يحتوي على عدد معين من المواقع التي يمكن أن تتفاعل مع أو ترتبط بجزيئات المحلول، وتُعد كل هذه المواقع متكافئة، وعندما تُشغل جميعاً

تتوقف عملية الامتزاز ، ويعني هذا أن الامتزاز سوف يحدث على الطبقة الخارجية فقط للمادة الغروية كما في شكل (5.11).



شكل (5.11) عملية لانغموير

نلاحظ من الشكل (11.5) أن عددا محدودا من المواقع على السطح التي يمكن أن يحصل الامتزاز فيها. وعندما تصبح كل هذه المواقع مشغولة بجزيئات ممتزة، لا يمكن أن يحصل أي امتزاز إضافي. ويمكن التعبير عن ذلك بأن كمية المادة الممتزة (C_s) تصل إلى الحد الأقصى للامتزاز (C_{sm}) عندما تُشغل كل هذه المواقع، والصور الرياضية لعلاقة لانغموير هي:

$$\frac{C_s}{C_{aq}} = \frac{b C_{sm}}{1 + C_{aq} b} \quad (4.11)$$

حيث C_s : كمية المادة الممتزة بواسطة الجسيمات المعلقة أو التربة أو الرواسب وتقدر بـ ($mol\ g^{-1}$)، C_{aq} : تركيز المحلول المائي المتوازن ($mol\ L^{-1}$) و b - ثابت الارتباط مقدرا بـ ($L\ mol^{-1}$)، وهي تعتمد على طبيعة المادة الصلبة، وعلى عدد مواقع السطح القابلة للامتزاز، ويمثل شكل (6.11) هذه العلاقة السابقة.



الشكل (6.11) تمثيل بياني لعلاقة لانغموير

يبين الشكل (6.11) أن الامتزاز يستمر حتى بلوغ تركيز أعظمي C_{sm} على السطح الصلب. C_s هو تركيز المادة التي تُمتز، C_{aq} هو تركيز المحلول. ويمثل جزء المواقع النشيطة التي تشترك في عملية الامتزاز بالرمز θ وعلى ذلك:

$$\theta = \frac{C_s}{C_{sm}} = \frac{b C_{aq}}{1 + C_{aq}} \quad (5.11)$$

ويمكن تمثيل هذه العلاقة بصورة أخرى كما يلي:

$$C_s = \frac{1 + b C_{aq}}{b C_{aq} C_{sm}} \quad (6.11)$$

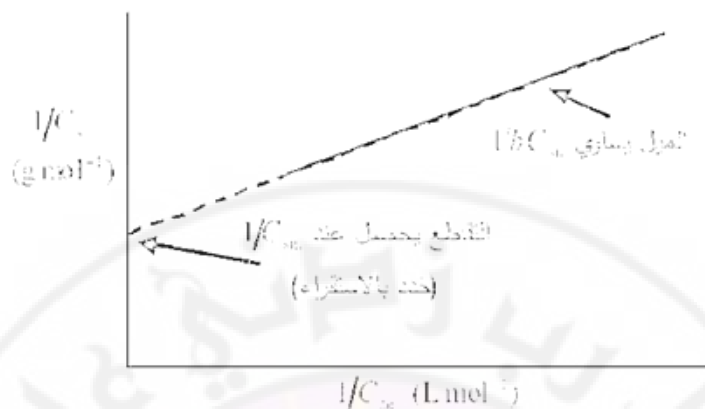
$$\frac{1}{C_s} = \frac{1 + b C_{aq}}{b C_{aq} C_{sm}} \quad (7.11)$$

$$= \frac{1}{b C_{aq} C_{sm}} + \frac{b C_{aq}}{b C_{aq} C_{sm}} \quad (8.11)$$

$$\frac{1}{C_s} = \frac{1}{C_{sm}} + \frac{1}{b C_{aq} C_{sm}} \quad (9.11)$$

ويمثل شكل (7.11) الرسم البياني المقابل للمعادلة (9.11) على هيئة خط مستقيم

يمكن استخدامه للحصول على قيم C_{sm} و b من قيمتي الميل والتقاطع مع محور العينات.



الشكل (7.11) صيغة خطية لعلاقة لانغموير

ويمكن تطبيق علاقة لانغموير على امتزاز الفسفات بالرواسب، فإذا أخذنا مقدارين من أحد الرواسب وعاملنا بتركيزين مختلفين من الأورتوفوسفات في الماء ثم قدرنا تركيزي التوازن في المحلول، وعلى سطح المادة الصلبة، فإن القيم التوازنية تصبح كما في جدول (2.11).

جدول (2.11) القيم التوازنية للفسفور في الماء وفي الرواسب

تركيز الفسفور في الماء (C_{aq})		تركيز الفسفور في الراسب (C_s)		العينة
$(n \text{ g ml}^{-1})$	mol g^{-1}	$(\mu\text{g g}^{-1})$	mol L^{-1}	
(12)	$10^{-7} \times 2.0$	(6.2)	$10^{-7} \times 4.0$	العينة الأولى
(4)	$10^{-7} \times 1.0$	(3.1)	$10^{-7} \times 1.3$	العينة الثانية

وباستخدام المعادلة (9.11) للعينة الأولى:

$$\frac{1}{2 \times 10^{-7}} = \frac{1}{C_{sm}} + \frac{1}{4 \times 10^{-7} b C_{sm}}$$

$$\frac{1}{2 \times 10^{-7}} = \frac{4 \times 10^{-7} b + 1}{4 \times 10^{-7} b C_{sm}}$$

$$2b C_{sm} = 4 \times 10^{-7} b + 1$$

$$5 \times 10^6 C_{sm} b = b + 2.5 \times 10^6 \dots \dots \dots (i)$$

بالنسبة إلى لعينة الثانية:

$$\frac{1}{1 \times 10^{-7}} = \frac{1}{C_{sm}} + \frac{1}{1.3 \times 10^{-7} b C_{sm}}$$

$$\frac{1}{1 \times 10^{-7}} = \frac{1.3 \times 10^{-7} b + 1}{1.3 \times 10^{-7} b C_{sm}}$$

$$1.3 b C_{sm} = 1.3 \times 10^{-7} b + 1$$

$$1 \times 10^7 C_{sm} b = b + 7.7 \times 10^6 \dots \dots \dots (ii)$$

وبضرب المعادلة (i) بـ 2، وطرح معادلة (ii) تصبح:

$$0 = b - 2.7 \times 10^6$$

$$b = 2.7 \times 10^6 L mol^{-1}$$

وبإحلال هذه القيمة في معادلة (11.8) نحصل على قيمة C_{sm} :

$$10^7 \times 2.7 \times 10^6 C_{sm} = (2.7 \times 10^6) + (7.7 \times 10^6) = 10.4 \times 10^6$$

$$C_{sm} = 3.8 \times 10^{-7} mol g^{-1} (12.8 \mu g g^{-1})$$

وهذه القيمة هي أقصى تركيز للفسفات الممتز على سطح الرواسب، ولكن علاقة

لانغموير لا تحدد لنا آلية عملية الامتزاز، ويمكن إعادة كتابة جدول (2.11) على هيئة جدول

(3.11) بصورة عامة:

جدول (3.11)

التركيز		العينة
في الرواسب	في الماء	الأولى
C_s	C_{aq}	
C'_s	C'_{aq}	الثانية

ويمكن حساب قيم C_{sm} ، h كما يلي:

$$b = \frac{(C_s C'_{aq}) - C'_s C_{aq}}{C_{aq} C'_{aq} (C'_s - C_s)} \quad (10.11)$$

$$C_{sm} = \left(\frac{C_s C'_{aq}}{b C_{aq}} + C_s \right) \quad (11.11)$$

6.3.11 الوصف الكمي للامتزاز - II -

علاقة فروندليش "Freundlich relation"

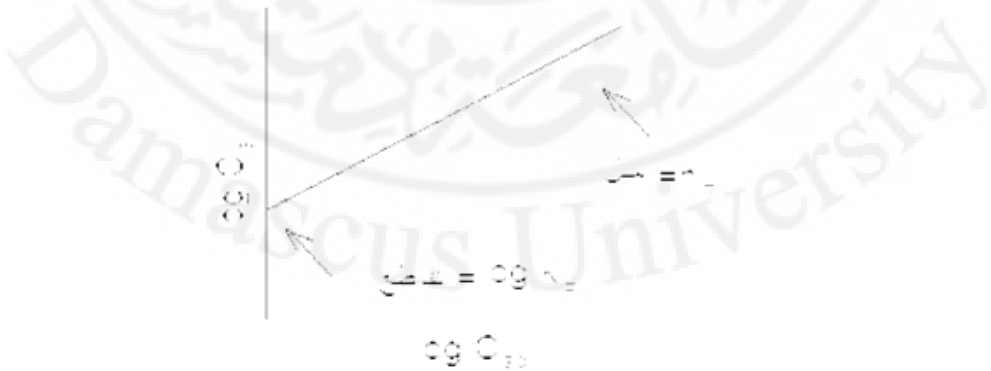
هناك علاقة أخرى تستخدم لوصف الامتزاز على سطوح الغرويات وتعرف باسم علاقة فروندليش:

$$C_s = K_F C_{aq}^{n_F} \quad (14.11)$$

حيث C_s - الكمية الممتزة بالنسبة إلى وحدة الكتلة $mol\ g^{-1}$ ، C_{aq} - تركيز المحلول المتوازن $mol\ L^{-1}$ ، K_F/Lg^{-1} و n_F عبارة عن أرقام تمثل ثوابت لهذه العلاقة ($n_F > 1$ عادة). ولكي نحصل على علاقة الخط المستقيم يمكن استخدام اللوغاريتمات.

$$\log C_s = \log K_F + n_F \log C_{aq} \quad (15.11)$$

ويبين الشكل (9.11) الرسم البياني لهذه العلاقة:



الشكل (9.11) علاقة فروندليش كخط مستقيم

وتحدد قيم كل من n_F و K_F من التقاطع مع محور العيّنات وميل المنحنى على الترتيب، وتختلف علاقة فروندليش عن علاقة لانغموير في أنها تعدّ جميع المواقع على السطح غير متساوية، وأن الامتزاز يصبح أكثر صعوبة بمرور الوقت، كما أنها تفترض أنه عندما يصبح كل السطح مغطى تستمر عملية تجمع الصنف الممتز، ويعني هذا أنه لا توجد طبقة وحيدة ممتزة، أي لا يوجد حد أقصى للامتزاز.

ولا تفترض المعادلة آلية محددة للامتزاز، وهي علاقة تجريبية وجد أنها مناسبة تماماً عند التراكيز المنخفضة، وقد عُيّنَت قيم n_F و K_F في بعض الحالات، ومثال ذلك أنه بالنسبة إلى تربة الغابات وجد أن قيمة $K_F = 0.0324 \text{ L g}^{-1}$ ، و $n_F = 0.82 \text{ L g}^{-1}$ بالنسبة إلى الكاديوم، ومن هاتين القيمتين يمكننا حساب التركيز التوازني للكاديوم الممتز في وجود محلول تركيزه $4.0 \text{ } \mu\text{g L}^{-1}$.

$$C_s = K_F C_{aq}^{n_F}$$

$$C_s = 0.0324 \text{ L g}^{-1} (4.0 \text{ } \mu\text{g L}^{-1})^{0.82}$$

$$C_s = 0.10 \text{ } \mu\text{g g}^{-1}$$

وهذا هو تركيز الكاديوم الممتز في حالة التوازن مع محلول $4.0 \text{ } \mu\text{g L}^{-1}$ من العنصر، وتوجد مشكلة مختلفة عند حساب الكاديوم الممتز بواسطة 10 g من التربة في ظروف التوازن عند الابتداء بـ لتر من محلول من أيونات المعدن تركيزه $4.0 \text{ } \mu\text{g L}^{-1}$ وذلك عند التوازن:

$$C_{aq} = 4.0 - C_s$$

$$C_s = 0.0324 (4.0 - C_s)^{0.82} \quad \text{بالتعويض بالعلاقة (15.11) نحصل على}$$

ويصعب حل هذه المعادلة بطريقة مباشرة، ويمكن البدء باستخدام تركيز الامتزاز المحسوب أعلاه وهو $C_s = 0.10 \text{ } \mu\text{g L}^{-1}$ ، وبذلك يصبح التقدير الأول للكمية الممتزة على 10 g من التربة نحو $1.0 \text{ } \mu\text{g}$ ، ثم يطرح ذلك من $4.0 \text{ } \mu\text{g L}^{-1}$ الموجودة في لتر المحلول الأصلي:

$$C_{s1} = 0.0324 (4.0 - 1.0)^{0.82}$$

$$= 0.080 \mu\text{g g}^{-1}$$

(والكمية الكلية في 10 g من التربة = 0.80 μg)

وبإعادة الاستبدال:

$$C_{s2} = 0.0324 (4.0 - 0.8)^{0.82}$$

$$= 0.084 \mu\text{g g}^{-1}$$

(والكمية الكلية في 10 g من التربة = 0.84 μg)

وتصبح:

$$C_{s3} = 0.083 \mu\text{g g}^{-1}$$

$$C_{s4} = 0.083 \mu\text{g g}^{-1}$$

ويعني هذا أن القيمة الصحيحة لتركيز الكاديوم الممتز على التربة هو

$$0.083 \mu\text{g g}^{-1} \text{ ، وما تبقى منه في المحلول المتوازن هو } 3.2 \text{ mg ml}^{-1}.$$

7.3.11 كيمياء الفسفور في البيئة:

يوجد الفسفور على أشكال عدة في البيئة، ولكن لا توجد له صورة غازية في الجو، وكل ما يوجد منه في الهواء يكون مصاحباً لجسيمات الأتربة التي قد تحملها الرياح، أما في الماء فيوجد الفسفور في عدة مصادر عضوية ولاعضوية تتحلل مانياً لتعطي الأرتوفسفات في عدة صور أيونية لها تعتمد على تركيز أيون الهيدروجين في الماء (pH)، والفسفور الموجود بالتربة يكون عادة على هيئة معادن طبيعية مثل الأباتيت $Ca_5(PO_4)_3(F, Cl, OH)$ ، أو الفيغا نايت $Fe_3(PO_4)_2 \cdot 8H_2O$ ، أو يكون ناتجاً من تحلل النباتات وغيرها، ويبين الشكل (8.11) دورة الفسفور في البيئة.



الشكل (8.11) دورة الفسفور في البيئة

ويتحكم في انحلال الفسفور في الماء، وجود الحديد أو الألومنيوم في الظروف الحمضية، أو وجود الكالسيوم في الظروف القلوية، ويكون كل معدن من هذه المعادن مركبات فوسفات غير منحلّة، وعندما تكون pH المحلول قريبة إلى حد ما من الوسط الحمضي، يكون انحلال الفسفور أعلى ما يمكن، وعلى هيئة $H_2PO_4^-$.

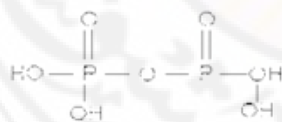
وترجع أهمية وجود الفسفور في البيئة إلى أنه يُعد مادة غذائية مهمة لكل من النباتات والكائنات الدقيقة، وهو يمثل بذلك مع البوتاسيوم عناصر لا يمكن الاستغناء عنها، ولكن كل منها يُعد مادة ملوثة للبيئة عند وجودهما بتركيز عالية خاصة في الماء لأنها تساعد على نمو الطحالب وبعض الكائنات المائية الدقيقة بشكل هائل، وتؤدي عملية التركيب الضوئي في هذه النباتات إلى إطلاق الأكسجين، ولكنها عندما تموت وتتحلل تؤدي ثانية إلى استهلاك الأكسجين، وتكوين ثنائي أكسيد الكربون، فتخلق بذلك بيئة سامة وحمضية إلى حد ما، وتمثل

الحالة الأولى التي يتكون فيها الأكسجين المعادلة (12.11)، في حين تمثل الحالة الثانية التي يتكون فيها ثنائي أكسيد الكربون التفاعل العكسي في هذه المعادلة نفسها.

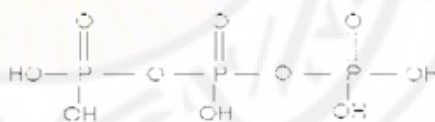


وعندما تزداد حالة الإنتاج الحيوي في الماء يُقال عندئذ: إن الماء قد تشبع غذائياً "eutrophic"، وهي حالة غير مرغوب فيها لأنها تمنع نمو الأشكال العليا من الحياة وبخاصة الأسماك، ويمكن اعتبار نمو الطحالب بكميات مقبولة أمراً مطلوباً لأنه يمثل غذاء للأسماك، ولهذا نجد أن من يربون الأسماك في الصين أو في الهند يضيفون بعض المخصبات المحتوية على الفسفور إلى الماء لزيادة نمو هذه الطحالب والكائنات الدقيقة، ولكنهم يفعلون ذلك بقدر محسوب جيداً.

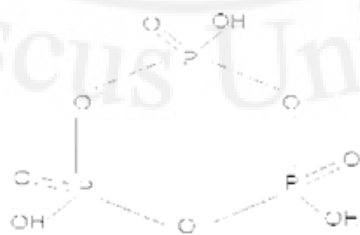
ويمكن تقسيم مصادر الفسفور الذي يدخل إلى الأنهار والبحيرات نوعين؛ النوع الأول يأتي من مياه الصرف الصناعية، ومن مياه الصرف الصحي الناتجة من المدن، والنوع الثاني يأتي من مياه الصرف الزراعي وغيرها، وتعد مياه الصرف الصحي هي المصدر الأساسي للفسفور وأهم مكوناتها هي مخلفات المنظفات الصناعية المحتوية على الفسفات التي تستخدم في إزالة أيونات الكالسيوم من مياه الغسيل، وبذلك تمنع المواد الفعالة سطحياً من الترسب. وتتضمن مركبات الفسفات المستخدمة لهذا الغرض ما يأتي:



$H_4P_2O_7$
حمض بيرو الفسفور

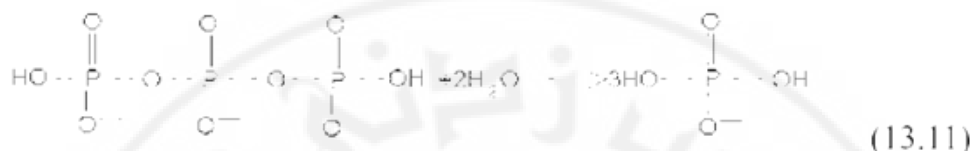


$H_5P_3O_{10}$
حمض ثلاثي الفسفور



$H_3P_3O_9$
حمض متسا الفسفور

ويُعد حمض ثلاثي الفسفور على هيئة ملح ثلاثي الصوديوم هو النوع الذي يغلب استخدامه في هذه المنظفات، وهي عادة ما تحتوي على نحو P_2O_5 5 - 50 % وزناً، وسريعاً ما تتحلل هذه الأنواع من البولي فسفات في المحاليل المائية إلى حمض أورثو الفسفور.



وقد صدرت قوانين في بعض الدول تحد من استخدام الفسفات في المنظفات الصناعية، ولكن المواد التي استخدمت بدلا منها لها أيضا بعض الأضرار البيئية، ومن أمثلتها حمض ثلاثي النترولو، وتحتوي مياه الصرف الصحي أيضا على نحو 25 % من المواد العضوية التي تحتوي بدورها على نحو 0.3 % من الأزوت ونحو 0.005 % من الفسفور، ويحتوي البول أيضا على نحو 0.5 % من الكربون العضوي ونحو 1.0 % من الأزوت، ونحو 0.03 % من الفسفور.

وإذا اعتبرنا أن الفرد العادي يعطي في المتوسط قدراً من الفضلات يساوي 100 g ونحو 1200 g من البول كل يوم، فإن مدينة صغيرة يصل تعداد سكانها إلى نحو 100.000 فرد سوف تنتج نحو 3600 kg من الفسفور في اليوم، وإذا افترضنا أن استهلاك الفرد من الماء في اليوم هو 0.5 m^3 فإن تركيز الفسفور الناتج من مياه هذه المدينة سوف يصل إلى نحو 7 mg L^{-1} ، وقد وجد بالتحليل أن هذا التركيز يرتفع في بعض الحالات إلى نحو 10 mg L^{-1} ، والفرق بين هذين الرقمين يعود إلى وجود بعض الفسفور من مصادر أخرى. وإذا لم تُعالج هذه المياه فإن كل هذا الفسفور سوف يذهب إلى مياه الأنهار والبحيرات، ويتسبب في حدوث حالة من التشبع الغذائي، وعند معالجة هذه المياه بطرائق كيميائية أو حيوية، فإن قدراً من هذا الفسفور سوف يجد طريقه أيضاً إلى المياه السطحية، ويصعب التحكم في بعض المصادر الأخرى للفسفور مثل مياه الصرف الزراعي التي يوجد فيها عادة على هيئة مركبات عضوية وغير عضوية، وكذلك على هيئة مواد عالقة تجرفها معها مياه الصرف الزراعي ومياه الأمطار.

4.11 توزع المواد العضوية الصغيرة بين الماء والترربة أو الرواسب:

1.4.11 معامل التوزع K_d :

تتوزع المادة العضوية بين الماء أو الطور السائل وبين الطور الصلب ممثلاً في جسيمات المواد الغذائية أو الرواسب، وتمثل علاقة فرودليش طريقة مناسبة لوصف التوزع التوازني وبخاصة عندما توجد المادة العضوية بتركيز قليل، وتصبح في هذه الحالة n_F في التعبير $[C_s = K_d C_{aq}^{n_F}]$ قريبة إلى حد كبير من الوحدة أي ($n_F = 1$)، ويعني هذا أن جميع المواقع التي تمسك بجزيئات المادة العضوية متساوية إلى حد كبير، ويمكن تعديل المعادلة بحيث تصبح:

$$C_s = K_d C_{aq} \quad (16.11)$$

حيث K_d يمثل معامل التوزع بين الطور السائل والطور الصلب أي أن:

$$K_d = \frac{C_s}{C_{aq}} \quad (17.11)$$

وتعتمد قيمة K_d على طبيعة المادة نفسها وكذلك على الخواص الكيميائية والفيزيائية للطور الصلب، وعلى عوامل أخرى مثل درجة الحرارة والتركيز أو القوة الأيونية للمحلول. وهناك معاملان للتوزع هما معامل الأوكتانول (O) والماء (W) أي (K_{OW}) ومعامل المادة العضوية (OM) والماء أي (K_{OM})، وقد استخدم كل منهما لتعيين حركة الملوثات العضوية مثل مبيدات الآفات في أنظمة من التربة والماء أو الرواسب والماء وسنذكر فيما بعد استخدام كل منهما في تعيين قيمة K_d .

2.4.11 امتزاز المادة العضوية بواسطة التربة:

تتكون السطوح في البيئة التي تشترك مع توزع المواد بينها، من مواد لاعضوية مثل الأكاسيد المميّهة، والمعادن الطفلية المحتوية على مجموعات هيدروكسيل تتلامس مع المحلول المائي، وتساعد قوى فان در فالس والتأثير بين ثنائيات القطب والروابط الهيدروجينية على ارتباط الأصناف بالسطح، وعادة ما يكون امتزاز المادة العضوية ضعيفاً، والسبب في ذلك

أن هناك تجاذبا كبيرا بين المادة المعدنية كالطفل و غيرها، وبين جزيئات الماء، ولذلك فإن امتصاص قدر من المادة العضوية سوف يزيح عددا من جزيئات الماء من السطح.

والمادة العضوية الموجودة بالماء قد تكون من مواد الذبال، وهي مواد لها خواص قطبية بسبب احتوائها على مجموعات نشيطة محتوية على الأكسجين، ويضاف إلى ذلك أن هذه المواد تحتوي مناطق فحوم هيدروجينية في جزيئاتها يمكن أن تحتوي بداخلها على مواد كارهة للماء، وبذلك تكون بعيدة عن جزيئات الماء ولا تتنافس معها، وفي مثل هذه الحالات يصبح الامتزاز لا علاقة له بالقوى السطحية السابقة، بل يصبح أقرب ما يكون إلى عملية الامتصاص "Sorption" بدلا من الامتزاز.

ويلاحظ أن بعض مواد الذبال يمكن أن تغطي سطح المواد المعدنية اللاعضوية، وبذلك يصبح سطح هذه المواد غير متاح لامتزاز المواد المنحلة الأخرى، وترتبط مواد الذبال بهذه السطوح بواسطة روابط هيدروجينية بين مجموعات سطحية مثل $SiOH$ - وبعض الذرات السالبة في أجزاء أخرى من جزيء المادة العضوية.

ويترتب على ذلك أن وجود المادة العضوية بتركيز منخفض في حدود 1 % في التربة أو في الرواسب يمكن أن يؤثر كثيرا في خواص الامتصاص والامتزاز.

وعموما فإن التركيز التوازني لمادة في التربة أو في الرواسب (C_s) يصبح كما يلي:

$$C_s = F_{OM} \times C_{OM} \times F_{MM} \times C_{MM} \quad (18.11)$$

حيث C_{OM} هو تركيز المنحل في المادة العضوية، C_{MM} هو تركيز المنحل في المادة المعدنية، F_{OM} و F_{MM} هو الجزء من هذين الطورين الموجود في كل التربة أو الراسب، وفي كثير من الحالات التي تتضمن مواد عضوية متعادلة تصبح C_{MM} صغيرة جدا، وبذلك يمكن اختصار المعادلة السابقة إلى:

$$C_s = F_{OM} \times C_{OM} \quad (19.11)$$

3.4.11 معامل توزيع الأوكتانول و الماء K_{OW} :

الأوكتانول العادي $[CH_3(CH_2)_7OH]$ هو محل مذبذب الخواص "amphiphilic" أي أن له خواص أليفة للماء، وخواص كارهة للماء، ولهذا نجد أن الماء

له قابلية كبيرة للانحلال في هذا المحل (النسب المولارية 0.25)، في حين أن انحلال الأوكتانول في الماء يقل عن ذلك كثيرا (النسبة المولارية 8×10^{-5})، وتعطي الخواص المذبذبة للأوكتانول قدرة على الانحلال تختلف عن مثيلاتها في حالة حموض الذبال وغيرها من المواد العضوية الموجودة طبيعيا، لأن له القدرة للارتباط مع المواد القطبية وغير القطبية أيضا، ويمكن تمثيل ذلك كما في شكل (10.11):

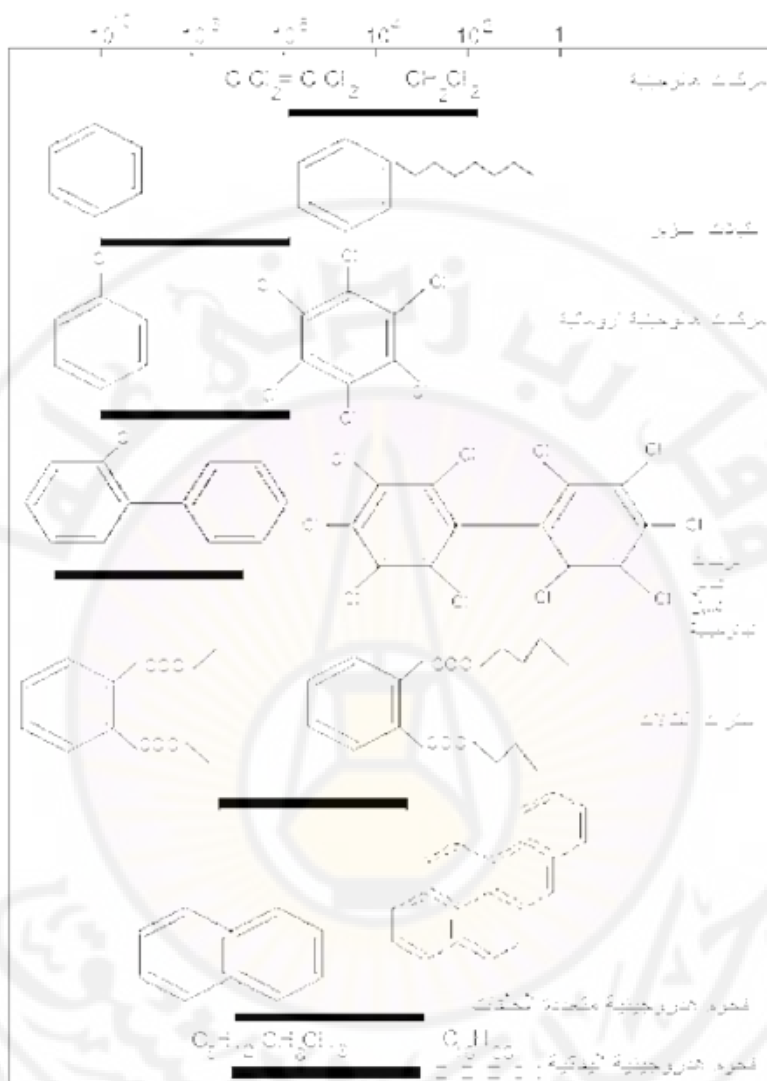


الشكل (10.11)

يمثل الشكل (10.11) مقدرة الأوكتانول على حل مادة غير قطبية مثل النفثالين (a)، ومادة قطبية مثل الفينول (b). وتمثل الأشكال (10.11) (c) و (d) الطريقة التي يمكن بها لمادة الذبال أن تتعامل مع نفس هذه الأصناف، وتميل الأجزاء الكارهة للماء من كل من الأوكتانول ومادة الذبال إلى التعامل أو الارتباط مع الأجزاء الكارهة للماء في المنحل، في حين تتكون روابط هيدروجينية مع الأجزاء الأليفة للماء في المنحل.

ويساعد معامل توزيع الأوكتانول والماء K_{OW} بذلك على توفير طريقة مناسبة لمعرفة الطريقة التي تتوزع بها مادة عضوية كارهة للماء على هيئة منحلّة في الماء أو على هيئة ممّتصة بمادة أخرى، الشكل (11.11)، ويعين K_{OW} كما يلي:

$$K_{OW} = \frac{C_o}{C_{aq}} \quad (20.11)$$



الشكل (11.11) معامل التوزع بين الأوكتانول ($mol L^{-1}$) والماء ($mol L^{-1}$)

وتعني القيم الصغيرة من K_{OW} تفضيل الطور المائي، وهي صفة مميزة للمواد ذات الكتلة الجزيئية الصغيرة، والمحتوية على ذرات أكسجين، في حين أن الفحوم الهيدروجينية التي ترتفع فيها نسبة ذرات الكربون التي ترتفع كتلتها الجزيئية لها قيم K_{OW} كبيرة، وتميل إلى الارتباط بالمادة العضوية المعلقة أو الرواسب الموجودة بالبيئة. ويمكن تعيين معامل التوزع بين الأوكتانول والماء بطرائق حسابية كما يمكن تعيينه بإجراء تجربة في المختبر.

4.4.11 معامل توزع المادة العضوية في الماء K_{OM} :

حتى يمكن وصف تلك المادة العضوية في المياه الطبيعية يجب تعيين معاملي توزع

إضافيين هما K_{OC} و K_{OM} .

$$K_{OM} = \frac{C_{OM}}{C_{aq}} \quad (21.11)$$

$$K_{OC} = \frac{C_{OC}}{C_{aq}} \quad (22.11)$$

وفي كلتا هاتين المعادلتين يكون البسط ممثلاً لتركيز المادة العضوية في الوسط الصلب للتربة أو الراسب، وعادة ما تكون وحدات C_{OM} بالمول لكل كيلو غرام من التربة أو الراسب، وتكون وحدات C_{OC} بالمول لكل كيلو غرام من الكربون العضوي أما المقام فهو التركيز التوازني للمادة العضوية في المحلول المائي بوحدات $mol L^{-1}$.

ونظراً إلى أن محتوى الكربون في المادة العضوية يصل إلى نحو 60 % فإن قيم K_{OC} سوف تصبح تقريباً أكبر بمقدار 1.7 مرة من قيمة K_{OM} ، ومن الواضح أن كلا المعاملين يصفان عملية التوزع نفسها، وقد سبق أن بينّا أن الصورة المبسطة لعلاقة فروندليش (17.11) تصف عملية التوزع بين المادة الصلبة وما حولها من مياه.

$$K_d = \frac{C_s}{C_{aq}}$$

حيث C_s هي التركيز ($mol kg^{-1}$) في المادة الصلبة، و C_{aq} هي التركيز ($mol L^{-1}$) في المحلول المائي، وفي الحالات التي تكون فيها المادة العضوية هي المكون الوحيد في الطور الصلب الذي يسهم في امتصاص المنحل فإن $C_s = F_{OM} \times C_{OM}$ ، وتصبح معادلة (17.11) كما يلي:

$$K_d = \frac{C_{OM}}{C_{aq}} \times F_{OM} \quad (23.11)$$

وتصبح:

$$K_d = F_{OM} \times K_{OM} \quad (24.11)$$

ومن معادلة (17.11) ينتج أن:

$$C_s = F_{OM} \times K_{OM} \times C_{aq} \quad (25.11)$$

وقد وجد أن قيم K_{OM} لبعض المواد الكيميائية ثابتة تقريباً ($\pm 0.3 \log K_{OM}$) بالنسبة إلى عدد كبير من الرواسب، وأنواع مختلفة من التربة، ويدل ذلك على أن هناك درجة كبيرة من التماثل في طبيعة المادة العضوية، وبخاصة مادة الذبيل - الموجودة في كثير من المواقع البيئية، ويمكن بيان ذلك بأحد الأمثلة الآتية: وجد أن مركب بارا-ثنائي كلورو بنزين له $K_{OM} \approx 630$ ، وبالنسبة إلى تربة بها نحو 1.6 % من المادة العضوية، يصبح معامل التوزع كما يلي:

$$K_d = 1.6/100 \times 630 = 630 \times 0.016 = 10$$

ويعني هذا أنه إذا كانت هناك 1. 100 من الماء المحتوي على 5 ppm من بارا-ثنائي كلورو بنزين وألقيت على 0.2 m³ من التربة الجافة، فإن هذا المركب سوف يتوزع عند حالة التوازن كما يلي:

$$\begin{aligned} \text{كتلة ثنائي كلورو بنزين} &= 5 \text{ mg L}^{-1} \times 100 \text{ L} \\ &= 500 \text{ mg} \end{aligned}$$

$$\text{كتلة التربة} = 0.2 \text{ m}^3 \times 1.2 \text{ T m}^{-3} =$$

حيث 1.2 T m^{-3} هو متوسط كثافة التربة.

وإذا كانت x هي كتلة ثنائي كلور البنزين بالمليغرام في التربة فإن:

$$K_d = \frac{C_s}{C_{aq}} = \frac{x/240}{(500 - x)/100} = 10$$

$$x = 480 \text{ mg}$$

ويعني ذلك أن 48 mg قد امتصت، ووصل تركيزها في التربة إلى:

$$480/240 \text{ mg Kg}^{-1} = 2.0 \text{ ppm}$$

أما في الماء فيبقى 20 mg ويصل التركيز إلى:

$$20/100 \text{ mg } l^{-1} = 2.0 \text{ ppm}$$

وفي حالات أخرى عندما تحتوي التربة على 2.5 % من المادة العضوية تصبح قيمة K_d نحو 16، والتركيز المقابل لها هو 2.0 ppm في التربة، و 0.13 ppm في الماء، ومن المتوقع أن تكون هناك علاقة بين K_{OW} و K_{OM} وقد أمكن تحقيق العلاقة اللوغارتمية عملياً وهي:

$$\log K_{OM} = \alpha \log K_{OW} + b \quad (26.11)$$

وتصبح بذلك معادلة (26.11) ممثلة جيدة للعلاقة بينهما، وقد استخدمت هذه المعادلة بمعاملات كما يلي:

$$\log K_{OM} = 0.82 \log K_{OW} + 0.14 \quad (27.11)$$

وكانت صالحة لعدد من الفحوم الهيدروجينية العطرية، وبعض مشتقاتها الهالوجينية وكلورو -S- ترايازينات ومشتقات فنييل يوريا.

5.11 المادة الغروية في البيئة الطبيعية:

تختلف طبيعة المواد الغروية التي قد توجد في البيئة، وبعضها واسع الانتشار، في حين أن بعضها الآخر لا يتكوّن إلا في ظروف خاصة. غرويات تتكوّن في ظروف خاصة:

ينحل كل من الحديد (II) والمنغنيز (II) في الماء في وجود ظروف مرجعة، ولكنهما في الظروف المؤكسدة يتحول الحديد إلى حالة غروية من $Fe_2O_3 \times H_2O$ ، ويتحول المنغنيز إلى حالة غروية أيضاً من $MnO_2 \times H_2O$ ، وتحدث هذه الحالات في المحيطات التي توجد فيها نافورات ساخنة في قاعها غنية بالحديد والمنغنيز المرجعين، وعندما تقابل هذه المركبات بيئة غنية بالأكسجين فإنها تتحول إلى غرويات تُرسب في نهاية الأمر، وتصبح جزءاً من رواسب القاع، وفي حالة البحيرات والأنهار توجد كميات صغيرة من الحديد المرجع الذي ينتج عن بعض الصناعات أو بعض العمليات التعدينية، وهي تتحول أيضاً في البيئة المؤكسدة إلى أكاسيد الحديد المميّهة الغروية.

وفي ظل الظروف المرجعة تحدث عملية أخرى تُعد عكس العملية السابقة، وتوجد مثل هذه الظروف في المياه العميقة للبحار حيث تقل نسبة الأكسجين، وإذا كانت رواسب القاع بها مواد المرجعة مثل المواد العضوية، فإن هذه المواد سوف تساعد على استهلاك الأكسجين المنحل في الماء، وفي هذه الحالة يتحول أكسيد الحديد (III) المميّهة غير المنحل، وكذلك راسب المنغنيز (IV) المميّهة عن طريق الإرجاع، إلى مركبات الحديد (II) والمنغنيز (II) المنحلة، وفي نفس هذا الوقت أرجعت الكبريتات التي توجد في مياه البحار بنسبة عالية، وتوجد بنسبة أقل في مياه الأنهار، إلى كبريت، وينتج عن ذلك ترسب كل من كبريت الحديد وكبريت المنغنيز في رواسب القاع.

وعندما تقابل المياه التي تحتوي على مادة عضوية منحلة، بيئة حمضية يترسب حمض الدبال الذي ينحل في الوسط الحمضي، ويتخذ في هذه الحالة هيئة راسب غروي، وفي البحيرات والمناطق الشاطئية للمحيطات قد تحتوي الرواسب على 1 % إلى 20 % من المواد العضوية التي تنسرب إلى المياه من المناطق الساحلية.

وقد تتكون المادة العضوية أيضا في الماء، وهي تتكون من الكائنات الحية التي تعيش في الماء بعد انتهاء دورة حياتها، وقد يبقى بعض هذه المادة معلقا في الماء أو يترسب إلى القاع، وقد تدخل هذه المادة العضوية في أثناء وجودها في الماء في عدة تفاعلات، فنتج بذلك عدة مواد جديدة تشبه في تركيبها مادة الدبال الناتجة من نباتات الشاطئ، ولكن هذه الأخيرة عادة ما تحتوي على نسبة أعلى من المواد العطرية، ونسبة أعلى من المجموعات الحمضية. وقد لوحظ أن كربونات الكالسيوم عادة ما توجد على هيئة غروية في الوسط القلوي، ويمكن تصور الآلية التي تتكون بها كما يلي:

إذا افترضنا أن لدينا مسطحا مائيا ضحلا وفي حالة تشبع غذائي وله $pH = 7.20$ وفيه بيكر بونات مقدارها:

$$HCO_3^- = 1.06 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$$

وكالسيوم مقدار:

$$Ca^{+2} = 1.5 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$$

وهي تمثل الحالة التي تكون عليها البحيرات التي توجد بقاعها صخور من الحجر الكلسي، وفي هذه الظروف يصبح:

$$[CO^{2-}] = \frac{k_{a2} \times [HCO_3^-]}{[H_3O^+]}$$

$$= \frac{4.7 \times 10^{-11} \times 1.06 \times 10^{-3}}{6.3 \times 10^{-8}}$$

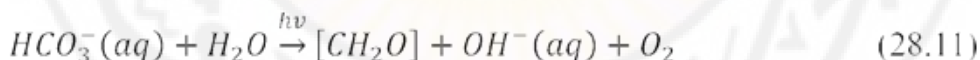
$$= 7.9 \times 10^{-7} \text{ mol L}^{-1}$$

ونسبة التفاعل:

$$Q_{sp} = [Ca^{+2}][CO^{2-}] = 1.5 \times 10^{-3} \times 7.9 \times 10^{-7}$$

$$= 1.2 \times 10^{-9} < 5 \times 10^{-9} = K_{sp}$$

ونظرا إلى أن حاصل القسمة يقل عن جداء الانحلال (sp) “Solubility Product” فإن هذا يعني أن $CaCO_3$ تبقى منحلّة ولا تترسب، وتتكوّن الكتلة الحيوية في البحيرات التي وصلت إلى حالة التشبع الغذائي في الأيام التي يسطع فيها ضوء الشمس إلى نحو $1000 - 2000 \text{ mg cm}^{-2} \text{ d}^{-1}$ ، وإذا افترضنا أن معدل التكوّن هو $1700 \text{ mg cm}^{-2} \text{ d}^{-1}$ ، وأن هذا التكوّن يكون غالبا في نحو 50 cm من الطبقة العليا لعمود الماء، فإنه عند $pH = 7.2$ تكون أغلب الكربونات على هيئة البيكربونات، ويكون التركيب الضوئي للطحالب على هيئة التفاعل التالي:



وفي هذه الحالة سيستهلك $1700 \times 10^{-3} / 12 \text{ mol}$ من البيكربونات وسيتكوّن نفس المقدار من أيون الهيدروكسيد، ويحدث هذا في حجم $1 \times 0.5 \text{ m}^3 = 500 \text{ L}$ ، وتكون التغيرات في التركيز المولاري 2.8×10^{-4} . ولكي نعرف كيف يؤثر ذلك في كيمياء الماء، فإن علينا أن نحسب تراكيز الأصناف الأخرى قبل وبعد تكوين الكتلة الحيوية:

1 - قبل تكوين الكتلة الحيوية:

$$[H_3O^+] = 6.3 \times 10^{-8} \text{ mol L}^{-1}$$

$$[HCO_3^-] = 1.06 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$$

$$[CO_2] = \frac{[H_3O^+][HCO_3^-]}{K_{a1}} = \frac{6.3 \times 10^{-8} \times 1.06 \times 10^{-3}}{4.5 \times 10^{-7}}$$

$$= 1.5 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$$

$$[CO_3^{2-}] = 7.9 \times 10^{-7} \text{ mol L}^{-1}$$

2- بعد تكوين الكتلة الحيوية:

في عملية التركيب الضوئي $2.8 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ من HCO_3^- استُخدمت ولكن $2.8 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ من الهيدروكسيد الناتج سيكون كافياً للتفاعل مع كل ثاني أكسيد الكربون في الماء مكوناً بذلك كمية مكافئة من البيكربونات، والجزء الإضافي من الهيدروكسيد وهو $1.3 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ سوف يحول نفس الكمية من البيكربونات إلى الكربونات والحصيلة النهائية لهذه التفاعلات هي:

$$[CO_3^{2-}] = 1.3 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$$

$$[HCO_3^-] = (1.06 \times 10^{-3}) - (2.8 \times 10^{-4}) + (1.5 \times 10^{-4}) - (1.3 \times 10^{-4}) = 8.0 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$$

$$[H_3O^+] = \frac{[HCO_3^-] K_{a2}}{[CO_3^{2-}]} = \frac{8 \times 10^{-4} \times 4.7 \times 10^{-11}}{1.3 \times 10^{-4}}$$

$$= 2.9 \times 10^{-10} \text{ mol L}^{-1}$$

وهذا يؤدي إلى $pH = 9.54$ وتحت الظروف الجديدة:

$$Q_{sp} = 1.5 \times 10^{-3} \times 1.3 \times 10^{-4}$$

$$= 2.0 \times 10^{-7} > 5 \times 10^{-9} = K_{sp}$$

ونظراً إلى أن هذه القيمة قد زادت على قيمة جداء الإنحلال (K_{sp}) لكربونات

الكالسيوم فإن كربونات الكالسيوم سوف تترسب من الماء، وتفسر هذه الطريقة

البيوجيوكيميائية الكيفية التي تتكون بها كميات كبيرة من الكالساييت "Calcite" في البحيرات التي تتحول فيما بعد إلى رواسب هائلة من الحجر الكلسي.

وتحدث هذه الظاهرة نهرا، وهي تغير من كيمياء الكربونات كما ترفع pH الوسط كثيرا، أما في النيل فلن يكون هناك تركيب ضوئي، وينخفض الـ pH للماء، ونحن انحلال كربونات الكالسيوم تحت هذه الظروف سوف يكون بطيئا؛ لهذا فإن أغلبها سوف يبقى معلقا أو على هيئة راسب.

وتكون أيضا كربونات الكالسيوم والسيلكا وكميات قليلة من مواد أخرى معدنية من بقايا العوالق (البلانكتون)، ومن عظام السمك، ومن أصداف بعض القشريات.

* * *



الفصل الثاني عشر

الكيمياء الخضراء

1.12 مقدمة:

مع ازدياد الوعي بأهمية منع التلوث بين الباحثين وأصحاب الصناعة، ظهرت الحاجة إلى خفض مصادر هذا التلوث من خلال تغيير تصميم طرائق التحضير، وعمليات الإنتاج، بحيث لا تؤدي إلى إنتاج نفايات في المقام الأول. وحتى عدم وجود نفايات ليس كافياً لحماية البيئة، ولكن المنتجات الكيميائية يجب أن تصمم بحيث لا يكون هناك حاجة لاستخدام مواد ضارة بالبيئة في أثناء إنتاجها. وباستبعاد استخدام مواد من هذا النوع سيكون الأثر مضاعفاً بالنسبة إلى لمكاسب البيئة نتيجة لهذه العمليات ذات التصميم الجديد.

وهذه الاختيارات يجب أن تنفذ بعد دراسة دقيقة للمنتج التجاري المطلوب. ومن الطبيعي أن يكون القادر على تنفيذ طبيعة هذه الاختيارات هم فقط الكيميائيون، وخصوصاً المتخصصون في الاصطناع الكيميائي، الذي يمكن أن تعتمد عليهم الصناعة الكيميائية لاكتشاف التقانات التجارية وتحديثها. وهذه التحديثات تتطلب ليس فقط المحافظة على المنتج وتحسين جودته، ولكن تطوير طرائق جديدة لتصنيع هذه المركبات بحيث يكون تصنيعها أقل كلفة، وأقل ضرراً على البيئة.

ولكي نبحث في العلاقة بين التطور التقني في تصنيع المواد الكيميائية وإحداث التلوث، يجب أن نلقي نظرة تاريخية، ونسال كيف كانت تسير عمليات التصنيع الكيميائي لإثراء البشرية بمختلف منتجاتهم بدءاً من العقاقير مروراً بالبلاستيك، إذ اتجهت أبحاثهم إلى تصنيع منتجات جديدة ذات كفاءة وظيفية عالية باتباع طرائق تصنيع من مواد ابتدائية *Feed stocks* متوافرة ورخيصة الثمن للحصول على أكبر كمية من المنتج. وتسبب هذا الاندفاع في التركيز على كفاءة التقانات الكيميائية إلى إحداث سلبيات كثيرة غير مقصودة على الإنسان والبيئة.

كانت نظرة الكيميائي المصطنع للمواد الكيميائية، وتقييمه لكفاءة التحول الكيميائي هو مردود ناتج العملية *Yield*، ويعبر عن هذا الناتج بالنسبة المئوية للمنتج في مقابل الكمية النظرية الناتجة من كم معين من المواد الابتدائية للتفاعل. وهذه الوسيلة في التقييم كانت تشير إلى الفائدة الاقتصادية والعلمية للطرائق المستخدمة في التصنيع. فمن الناحية العلمية فإن الناتج هو مؤشر للأفضلية التقنية للعملية المعنية عند تقييمها في سياق التفاعل أو ظروف التصنيع. أما من الناحية الاقتصادية فإن الناتج هو مؤشر مهم لكفاءة استخدام المواد الابتدائية. فعندما يكون الناتج منخفضا يجب استخدام اقتصاديات، أو تقنيات بديلة، وذلك لكيلا يتسبب هذا الناتج في خسارة لصاحب الإنتاج. يعتمد قرار تفضيل طريقة تحضير معينة لتصنيع مادة كيميائية بعينها عادة على اختيار المواد الابتدائية، فإذا كان هناك مواد بادئة رخيصة التكلفة ويسهل الحصول عليها، فإن ذلك سينعكس اقتصاديا على الإنتاج. ولكن حاليا، وفي ظل الاهتمام المتنامي بالبيئة والصحة العامة، فإن كل العوامل السابق ذكرها من تكلفة المواد الابتدائية ومردود الإنتاج لم تصبح وحدها هي العامل المحدد للحكم على طريقة التصنيع.

في النصف الثاني من القرن الماضي أصبح قطاع الصناعات الكيميائية من أهم قطاعات الصناعة في العالم، وبدأ يظهر تغير واضح في قيم المجتمعات تجاه تصنيع المواد الكيميائية، وحثمية العمل على الحد من التلوث التي تحدثه على الإنسان والبيئة. وهنا أخذت المصانع الكيميائية اعتبارات ملزمة وأساسية عند تحضيرها لمنتج معين، وأصبحت اقتصاديات التصنيع تأخذ في اعتبارها نفقات جديدة لم تكن في حساباتها في السابق.

2.12 دور الكيميائي في منع التلوث:

يجب على المؤسسات المهمة بمنع التلوث أن تأخذ في الاعتبار الكيفية التي تُصنع بها المواد الكيميائية. وهذا يشمل كل الاعتبارات عند اصطناع مركب ما أو الخطوات المتتابعة في اصطناع هذا المركب، فعند بداية تطبيق النظريات العلمية في الكيمياء فإن خطوات الاصطناع، وكذلك آلية التفاعلات كانتا تمثلان الاهتمام الأول للكيميائيين، وكما ذكرنا كان الاهتمام الأكبر عند إجراء عملية الاصطناع هو محاولة الوصول إلى أعلى مردود *Yield* في الصناعة. أي الناتج وتكلفة المواد الابتدائية للاصطناع يمثلان الهدف الأكبر. وباستخدام

هذه الضوابط تم أجزاها الآلاف من التفاعلات الكيميائية، حيث تم تسجيلها في المراجع العلمية. وتستخدم هذه المراجع من قبل الكيميائيين المتخصصين في اصطناع المركبات الكيميائية لتصميم التفاعلات للحصول على مركب معين، أو لإضافة مجموعة وظيفية لمركب ما. ومن الناحية العلمية فإن استخدام معيار الناتج يتم عن طريق تتبع سرعة التفاعل، وكذلك اعتبارات الديناميكية الحرارية بحيث يكون مقبولا من ناحية التكاليف أيضا.

أما الآن، وبسبب الاعتبارات الخاصة بمنع التلوث بوساطة الوكالات المنظمة لذلك، والارتفاع المتزايد لتكاليف التخلص من النفايات، ومعالجة النفايات، وكذلك الإذعان للقواعد الحامية للبيئة، فإن معيار الناتج *Yield* لم يعد هو العامل الاقتصادي الوحيد لاختيار طريقة الاصطناع. وبات من الواضح أنه يمكن تغيير المسار الذي تسلكه المواد الكيميائية في أثناء إنتاجها، وذلك بتغيير طريقة الاصطناع، وكذلك مخطط الاصطناع للناتج الكيميائي. وهذه الطرائق الجديدة للاصطناع تصمم بحيث تحافظ على سلامة البيئة. ولقد أدى ذلك إلى تطوير طرائق الاصطناع في المخابر الأكاديمية وكذلك في المصانع وهذا أدى لوجود معامل للتطوير في هذه المؤسسات. وبمتابعة هذا المجال في أبحاث الكيمياء الحميدة *benign chemistry* (غير الضارة)، فنحصل على آليات أكثر في طرائق التحضير لنختار منها العمليات الصناعية المرتبطة بمنع التلوث. وهذا المجال من الأبحاث يتفق واحتياجات الصناعة الكيميائية، وكذلك يحقق احتياجات المجتمع في تطوير مفهوم منع التلوث. ومن المؤكد أن الجيل القادم من الكيميائيين سوف يهتم ببناء تركيبات جديدة تجمع بين الاهتمامات العلمية والاقتصادية ومتطلبات البيئة، وذلك عند اختيارهم لطريقة اصطناع المنتج الكيميائي.

وعند قيام الكيميائي بالتخطيط لوضع تصميم لمنتج كيميائي فإن عليه أن يأخذ بالحسبان الأسئلة الآتية:

- 1 - ما المخلفات الخطرة التي ستنتج؟
- 2 - ما المواد السامة التي سيتم تداولها بوساطة العاملين المنتجين لها؟
- 3 - ما المواد السامة المتركة في المنتج؟

4 - ما مدى الاستجابة للقواعد المنظمة لحماية البيئة عند تصنيع المنتج؟

5 - ما المسؤوليات القانونية الناجمة عن نفايات تصنيع هذا المنتج؟

6 - ما التكاليف المحتملة لمعالجة النفايات؟

يتضح وهذا سيق الحاجة الماسة لتطوير فروع جديدة من الكيمياء تكون أقل خطورة على صحة الإنسان والبيئة. ولقد لاقى هذه الحاجة اهتماما شديدا، وأصبح لهذا الأسلوب الجديد في التقانات الكيميائية مسميات كثيرة مثل الكيمياء الخضراء والكيمياء الحميدة أو غير الضارة بالبيئة *Environmentally Benign chemistry*، والكيمياء النظيفة *clean chemistry*. كل هذه المسميات تعني اهتمام الكيميائي ليس فقط بخواص النواتج أو بفاعلية مادة ما، ولكن أيضا الاهتمام بتتبع العواقب المرافقة للعمليات الكيميائية. ولا يستطيع الكيميائي أن يتجاهل التأثير السلبي للمواد الكيميائية، ولذلك فهو مضطر وقادر على تطوير أساليب جديدة في الكيمياء تكون أكثر أمانا وأقل ضررا.

3.12 مفهوم الكيمياء الخضراء:

لقد ذكرنا أنه لا توجد مواد كيميائية غير ضارة بالبيئة، ولكن توجد مواد معروفة بأنها أكثر سمية للإنسان، وأكثر ضررا بالبيئة من مواد أخرى وباستخدام المعلومات الكثيرة المتاحة لنا عن المركبات المتنوعة التي لها تأثير في صحة الإنسان، ولها تأثير بيئي يستطيع الكيميائيون أن يختاروا المركبات الملائمة للاستخدام في عمليات الاصطناع الكيميائي.

ومن ثم فإن الكيمياء الخضراء هي استخدام التقانات الكيميائية والطرائق التي تقلل، أو تمنع استخدام المواد الخام أو المنتجات الثانوية الناتجة من التفاعل الكيميائي أو المحلات أو عوامل الحفز وغيرها في التصنيع، التي تكون خطرة على صحة الإنسان أو ضارة بالبيئة.

ومن أهم الأسباب لوجوب محاولة الكيميائيين لجعل العمل الذي يمارسونه والمواد التي يستخدمونها غير ضارة على قدر المستطاع على البيئة هو أنهم يستطيعون ذلك بالفعل. لأنهم يعرفون كيفية تداول المركبات الكيميائية وتحويلها، والمخاطر الممكن حدوثها، ومن ثم يكون لديهم القدرة على تقليل المخاطر أو إزالتها.

ويعرف الباحثون المجددون في هذا الفرع الجديد من الكيمياء أن هذه الأهداف يمكن تحقيقها، ومن المفترض أنه لا يمكن لأي نشاط أن يكون خاليا تماما من المخاطرة، فإن الأهداف التي تُوصَل إليها لالبيات الكيمياء الخضراء أدت إلى تقليل المخاطر البيئية والأضرار الصحية بالتباع طرائق جديدة سواء على مستوى المخاطر البحثية أو العمليات الصناعية.

فالطريقة التقليدية التي اتبعها المجتمع الصناعي من خلال السياسات البيئية هي تقليل المخاطر عن طريق تقليل زمن التعرض للمواد الكيميائية عند ثبوت خطورتها، وباستخدام البيانات الخاصة بسمية المواد، وبمعرفة مدى فاعلية التحكم في زمن التعرض المستخدمة، فإنه يمكن المناورة حتى الوصول بالمخاطرة إلى حد معين، وإلى مستوى مقبول. ولكن السؤال هو مقبول لمن؟ فمثلا حين تكون مخاطر الإصابة بالسرطان عند التعرض لمستوى معين من مادة كيميائية ما هو واحد بالمليون وخدد عن طريق الجهات المنظمة للبيئة، فإنه بالتأكيد ليس مقبولا أن أكون أنا هذا الواحد بالمليون.

ومن جهة أخرى فإن تقليل المخاطر من خلال الكيمياء الخضراء باستخدام الإجراءات المناسبة لا يمكن أن تواجه احتمالات الفشل. فباستخدام التقانات المتنوعة والطرائق التي تستخدم مواد ابتدائية آمنة وعوامل حفز بديلة، ومحلات بديلة، وغيرها، فإن خطورة المركبات ستنقل ومن ثم فإن استخدام المواد غير الضارة لن يكون لها سمية محتملة، وبذلك لن تؤثر سلبا في صحة الإنسان أو البيئة.

4.12 آليات عمل الكيمياء الخضراء: *Tools of green chemistry*

تبين من خلال كل ما سبق من دراسات تأثير صحة الإنسان والبيئة بالمواد الكيميائية وبمراحل تصنيعها المختلفة، وأصبحت الكيمياء الخضراء مسؤولة عن إيجاد الحلول المناسبة لحل كل مشاكل التصنيع القديمة، وذلك بإيجاد الحلول البديلة لكل السلبيات في تلك الصناعات. وهناك عدة نقاط أساسية تستند إليها الكيمياء الخضراء في عمليات التنفيذ وهي:

1.4.12 المواد الابتدائية البديلة: *Starting materials*

تعتمد طريقة الاصطناع الكيميائي بشكل أساسي على طبيعة المواد الابتدائية للتفاعل ونوعها وخواصها. واختيار مادة أولية معينة لا يعتمد فقط على كفاءتها الكيميائية بل لابد من

الأخذ في الحسبان الأبعاد البيئية والصحية عند تداولها. بمعنى الأخطار التي تواجه الموردين الذين يجهزون هذه المادة، والأخطار التي يمكن أن تواجه العاملين في أثناء تداولها. والأخطار المحتملة في أثناء نقلها.

كما يجب قبل اختيار المادة الأولية وضع دراسة كاملة حولها فيما إذا كانت مادة خاما لم تعالج من قبل، أو هي مادة معاد تدويرها، فضلا عن طبيعة منشئها، هل من المنتجات البترولية أو من المواد الحيوية أو غيرها؟.

ومن المفيد أن نعرف أن 98 % من جميع المركبات العضوية المنتجة في الدول الصناعية يبدأ تحضيرها من النفط، ويستلزم تحضير هذه المركبات حوالي 15 % من جملة الطاقة المستخدمة في تلك الدول. وتزداد هذه الكمية من الطاقة حاليا لأن مصانع التكرير تستخدم خامات نفط أقل جودة من الخامات السابقة. ولا يخفى على أحد خطورة الاعتماد شبة الكلي على النفط في معظم الصناعات الكيميائية لأننا نعرف أنه مصدر على وشك النفاد في وقت ليس بالبعيد، فضلا عن المخاطر البيئية العديدة التي تصاحب تحضير هذه المركبات من النفط. فعملية الأكسدة التي تجري على المنتجات البترولية لتحضير بعض المركبات العضوية المهمة صناعيا تعد أكثر العمليات إحداثا للتلوث من كل عمليات التحضير الأخرى على الإطلاق.

لهذا السبب تقدم الكيمياء الخضراء بعض المنتجات الزراعية كالقمح والذرة والصويا والبطاطا مثلا موادا أولية بديلة للنفط لتحضير العديد من المنتجات الصناعية مثل المواد النسيجية والوقود وغيرها.

وقد تم تقديم الكيمياء الخضراء بديلا آخر للمنتجات الزراعية موادا أولية وهو النفايات الزراعية، والكتلة الحيوية التي تتكون أساسا من مواد ليغنوسليلوزية *Lignocellulosic* عديدة. ويبين الجدول (1.12) الكم الكبير من المركبات الكيميائية التي يمكن الحصول عليها من هذه المصادر الكيميائية التي كانت تحضر تقليديا من البترول.

الجدول (1.12)

الكحول الخشب Biomass

Phenolics	Resorcinol	Benzene
Methyl Aryl Ethers	Peracetic Acid	Permanes, Perenes
Sorbitol	Anthraquinone	Benzene
Gluconic Acid	Mannitol	Toluene
Lactic Acid	5-Hydroxymethyl Furfural	Xylene
Peracetic Acid	Acrylic Acid	Phenolics
Formic	Xylool	Hydroacetaldehyde
Peracetic Ethers	Furfural Alcohol	Tetrahydrofuran

ومن البدائل الأخرى التي استخدمتها الكيمياء الخضراء مدخلات في عمليات التصنيع الكيميائي هي الضوء. فمثلاً تستخدم مركبات المعادن الثقيلة عادة في عمليات أكسدة المواد البترولية، وهي مواد ذات سمية شديدة ومسببة للسرطان كما تؤدي الجهاز العصبي. وقد حل الضوء المرئي بديلاً لهذه المواد ليحدث التفاعلات المطلوبة نفسها.

2.4.12 الكواشف البديلة

من أجل تحويل المادة الأولية إلى المنتج المطلوب يختار الكيميائي الكواشف اللازمة لإجراء التغيير المطلوب في تركيب بنية الجزيء الأولى. ويجب أن يلم الكيميائي بالكاشف المستخدم من حيث كفاءته ووفرته إلى جانب أمانه البيئي. وتحدد طريقة إجراء التفاعل سواء

تم بالنسب المتكافئة، أو باستخدام عوامل تحفيز، أو أي طريقة أخرى، نوع المخلفات التي تخرجها كل طريقة اختبرت، وأفضل الكواشف التي تحقق له التحول المطلوب في ضوء الاعتبارات السابقة.

3.4.12 المحلات البديلة:

أعطيت الكيمياء الخضراء مساحة مهمة جدا للبحث عن الوسط المناسب الذي يمكن أن تتم فيه التفاعلات بالكفاءة المطلوبة. وذلك لما سببته المحلات التقليدية (وهي غالبا مركبات عضوية متطايرة) من سلبيات بيئية متعددة مثل الضباب الدخاني *Smog* وغيره. وقد توصل العلماء إلى بدائل كثيرة تحافظ على الهواء النظيف سيرد ذكرها لاحقا.

4.4.12 تغيير هدف المنتج:

تركز هدف أبحاث الكيمياء الصيدلانية في كيفية إنتاج مركبات على أعلى درجة من الكفاءة، وأقل قدر من السمية أو الآثار الجانبية، وهي تتوافق في ذلك مع أهداف الكيمياء الخضراء، إلا أن أبحاث الكيمياء الخضراء بدراستها الدقيقة لبنية الجزيء المستهدف للتفاعل تعمل على تجنب الجزء المسؤول في هذا الجزيء عن أي آثار جانبية غير مرغوبة قد تحدث. وفي جميع الحالات هناك تحد للمواءمة بين التداخل في فاعلية الجزيء ومدى سميته.

5.4.12 عوامل حفز بديلة:

حققت الكيمياء الصناعية ازدهارا كبيرا باستخدام عوامل حفز متنوعة، وتعددت البحوث لاختيار أنواع المحفزات ودراسة خواصها وفعاليتها الكيميائية، إلا أنه في الجانب الآخر لم يحظ التأثير البيئي لهذه المحفزات بالاهتمام الكافي. وكانت مركبات المعادن الثقيلة هي أكثر عوامل الحفز المستخدمة التي تبين بعد ذلك سميتها الشديدة وتأثيرها المدمر على الإنسان والبيئة، لذا اتجهت الأبحاث إلى إيجاد بدائل جديدة مثل الضوء أو الإنزيمات أو غيرها.

6.4.12 طرائق التحليل الكيميائي: *Process analytical chemistry*

يقصد بطرائق التحليل الكيميائي رصد المكونات وقياسها وتقديرها أثناء سير التفاعل مع إمكانية تغيير مسار التفاعل حسب نواتج التحليل. مثال على ذلك بفرض أن المادة (X) مادة ملوثة، وباستخدام طرائق التحليل وجدنا زيادة تركيزها بكمية كبيرة في أثناء سير التفاعل

الذي يجري تحت ضغط عال ودرجة حرارة مرتفعة. فيمكننا بتغيير الضغط ودرجة الحرارة مع استمرار التحليل في أثناء سير التفاعل التحكم في أحسن الظروف التي تقلل أو تمنع تكوين هذه المادة الملوثة. وهناك حالياً كثير من الدراسات في هذا الاتجاه، وخاصة في مجال التقانة الحيوية حيث تكون التفاعلات شديدة التعقيد، وقيمة الناتج الاقتصادية مرتفعة، لذا تتضح أهمية هذه الطريقة.

5.12 مبادئ الكيمياء الخضراء:

يتلخص تعريف الكيمياء الخضراء بعبارة " بداية لا ضرر " (First no harm) وهو المعنى الحقيقي للكيمياء الخضراء الذي لا يُعرف الكيمياء الخضراء فقط، وإنما يتضمن أيضاً المجال الذي تعمل فيه، والمدى الذي ستصل إليه مستقبلاً، وقد وضع الرواد الأوائل لهذا العلم اثني عشر مبدأ يتأسس عليها وتوضح اتجاهاته المستقبلية.

6.12 أساسيات الكيمياء الخضراء الاثني عشر:

- 1 - يُفضل منع تكوين النفايات عن معالجتها أو التخلص منها بعد تكوينها.
- 2 - يجب أن تُصمم طرائق التحضير بحيث تندمج معظم المتفاعلات لتكوّن المنتج النهائي.
- 3 - يجب أن تُصمم طرائق الاصطناع بحيث تكون المواد الابتدائية للتفاعل والنتيجة لها أقل قدر من السمية، أو تكون غير خطيرة إطلاقاً على صحة الإنسان وسلامة البيئة.
- 4 - يجب أن يتميز المنتج الكيميائي بأعلى درجة من الكفاءة الوظيفية، وأقل قدر من السمية.
- 5 - يفضل إجراء التفاعلات بدون استخدام مواد إضافية مثل المحلات أو مواد الفصل، وإذا لزم الأمر يجب أن تكون هذه المواد غير خطيرة.
- 6 - يجب الأخذ بعين الاعتبار احتياج الطاقة نظراً إلى تكلفتها وتأثيرها البيئي، لذا يجب استخدامها في أضيق الحدود، ويفضل تصميم تفاعلات تجري في درجة الحرارة العادية.
- 7 - يجب أن تكون الخامات التي تحتوي على المواد الابتدائية، مواد متجددة بدلاً من استنزاف الخامات غير المتجددة.
- 8 - يفضل قدر الإمكان تجنب العمليات الكيميائية والفيزيائية غير الضرورية مثل اشتقاق

مجموعات بعينها أو إجراء تعديلات مؤقتة في الجزيئات.

9 - يفضل استخدام عوامل حفز متخصصة عن الاكتفاء باستخدام النسب المتكافئة من المتفاعلات.

10 - يجب أن تصمم المنتجات بحيث لا تستقر طويلا في البيئة بعد أداء وظيفتها، ويجب أن تكون قابلة للتحلل في البيئة إلى مواد بسيطة غير ضارة بها.

11 - يجب تطوير طرائق التحليل الكيميائي لتواكب سير التفاعل لحظيا . بحيث تراقب التفاعل قبل تكوين أي مواد خطيرة وتسيطر عليه.

12 - يجب اختيار المواد الكيميائية الآمنة من حيث النوع والتركيب بحيث تقلل بقدر الإمكان احتمال حدوث الحوادث الكيميائية من انطلاق الغازات أو الانفجارات أو حرائق.

1.6.12 منع تكوين المخلفات أفضل من معالجتها بعد تكوينها:

كانت اقتصاديات الاصطناع الكيميائي في الماضي تهتم أساسا بتكلفة الخامات الأولية ونفقات التشغيل للحصول على أكبر قدر من المنتج دون الأخذ في الاعتبار أي جوانب أخرى تتعلق بصحة الإنسان وسلامة البيئة. ولكن ظهر في الربع الأخير من القرن الماضي عامل جوهري جديد (بعد تعدد الكوارث الصحية والبيئية) يضاف إلى اقتصاديات التصنيع، وهو تكلفة معالجة المخلفات، والتخلص من النفايات السامة. وكلما زادت خطورة هذه المخلفات زادت تكلفة معالجتها، وينطبق هذا على المصنع الكبير أو على المختبر الأكاديمي الصغير. ولم يبال أصحاب الصناعات الكيميائية بمشكلة التخلص من النفايات أو معالجتها، وكان منطقتهم في ذلك أن معرفتهم بالمواد الخطرة تمكنهم من التعامل معها، وتفادي أخطارها. وهو منطق غير واقعي يشبه القول بأن معرفة الطبيب لطرائق العلاج تجعله يتفادى الأمراض، وغالبا ما تكلف هذه الأخطار ثمنا أكبر من تكلفة معالجتها.

والمعيار الذي تستخدم على أساسه مادة كيميائية بعينها هو نوعية المخلفات التي تنتج عنها ومدى ضررها. ويتمثل العبء في التعامل مع هذه المخلفات هو عدم إمكانية معالجتها بطريقة

سليمة، أو أنها تستلزم طاقة أو تكلفة عالية في النفقات أو الوقت، أو تحتاج إلى تقانات عالية لفصلها عن المنتج والتخلص منها، أو تحويلها إلى صورة غير ضارة. وبالرغم من أهمية هذه المعايير بالنسبة إلى المخلفات إلا أن التقييم الأهم يتركز في تأثيرها في حياة الإنسان وسلامة البيئة. والحقيقة المجردة أن العمليات التي تنتج عنها مخلفات تحتاج لفصل هذه المخلفات، ثم معالجتها ثم التخلص منها. أما استخدام المواد الخطرة فيحتاج إلى تداول خاص ووسائل حماية واحتياطات دقيقة. وبمعنى أشمل يجب تقييم نوع المواد المستخدمة وطريقة التصنيع على أساس نوعية المخلفات في ضوء الاعتبارات السابقة. إلا أنه من الممكن في بعض الحالات ألا يكون الضرر كبيراً لدرجة تجعلنا نغير العملية تماماً، ولكننا لا يمكن أن ننكر وجود هذا الضرر ونقدر حدوده.

إن العديد من شركات المنتجات الكيميائية في الدول المتقدمة تنفق على البحث العلمي لتطوير منتجاتها نفس القدر من النفقات على الصحة وسلامة البيئة، وهو ما يواجه الادعاء بأن جميع نفقات هذه الشركات تذهب فقط لتحضير مواد خطرة على البيئة. ويختلف الوضع في الجامعات ومخابر البحث الصغيرة التي تعاني من تكلفة التخلص من النفايات الناتجة من التفاعلات، وهذا يضع قيوداً على الإبداع العلمي، والحل الوحيد للحد من تكلفة التخلص من النفايات الخطرة في هذه المخابر هو اتباع تقانات الكيمياء الخضراء. التي تقلل أو تحد من الإنفاق، وتوفر آليات مناسبة للتحكم في الأخطار المصاحبة للتفاعلات الكيميائية.

2.6.12 يجب تصميم طرائق تحضير تسعى لدمج جميع المتفاعلات لتكوين المنتج النهائي:

معظم مراجع القرن العشرين في الكيمياء العضوية لم تكتب فيها معادلات كيميائية موزونة، ونادراً ما يذكر في هذه المعادلات أو لا يكاد يذكر إطلاقاً النواتج الثانوية التي تصاحب الناتج الأساسي. وتقدر قيمة التفاعل وكفاءته على أساس مردود المنتج *yield* الذي يحظى بالاهتمام الأكبر، بينما تعدّ النواتج الثانوية عديمة القيمة وغالباً ما تتجاهل وتُهمل. وفي بعض الأحيان يتكون المنتج الثانوي بكتل وأحجام أكبر من الناتج المطلوب. فالحساب الكيميائي يبنى على أساس مولات المتفاعلات مقابل مولات النواتج، فإذا كان مول من المادة المتفاعلة ينتج مولا من المادة الناتجة، فإن حصيللة التفاعل 100% أو نعدّه تام الكفاءة بالرغم من إنتاج مواد ثانوية بكميات قد تفوق الناتج الأساسي في معادلة التفاعل، ولتجنب ذلك يجب

الأخذ بمبدأ النسبة المئوية للناتج، ويستخدم حالياً تفاعل ويتينغ *witting reaction* الذى يأخذ بمفهوم الوظيفة. كما يستخدم كذلك مفهوم اقتصاد الذرة *Atom economy* إذ نقيس الدرجة التي دخلت بها المواد المتفاعلة في المنتج النهائي، فإذا دخلت كل المواد المتفاعلة بالكامل في المنتج النهائي كانت طريقة التحضير 100% ذرة اقتصادية. ويمكن تقييم بعض التفاعلات المعروفة من وجهة نظر اقتصاديات الذرة كما يلي:

- 1 - تفاعلات إعادة ترتيب *Rearrangement* تفاعلات 100% اقتصاد ذرية.
 - 2 - تفاعلات الإضافة *Addition* تفاعلات 100% اقتصاد ذرية.
 - 4 - تفاعلات الاستبدال *Substitution* تعتمد على الكواشف والمتفاعلات.
 - 4 - تفاعلات الحذف *Elimination* أقل التفاعلات في اقتصاد الذرة.
- 3.6.12 يجب تصميم طرائق تحضير لإنتاج مواد عديمة الضرر على صحة الإنسان وسلامة البيئة، أو لها أقل قدر ممكن من الضرر:

إن القاعدة الأساسية للكيمياء الخضراء هي إزالة المواد الخطرة أو التقليل قدر الإمكان منها في كل مجالات التفاعلات الكيميائية دون الحاجة لسن قوانين لحماية البيئة، ويقدم مفهوم الكيمياء الخضراء علم الكيمياء على أنه علم يقدم الحلول، وليس علماً يسبب المشاكل. كما تقدم الكيمياء الخضراء من خلال المهارة والإبداع التي يتحلى بها الكيميائيون حالياً التقانة الحديثة التي تحافظ على صحة الإنسان وسلامة البيئة.

وهناك طريقتان فقط للحد من أخطار المواد الكيميائية: إما بالحد من تركيز المادة الخطرة، أو تقليل زمن التعرض لهذه المواد، ويأخذ الحد من التعرض لها أشكالاً كثيرة منها استخدام الملابس الواقية أو الأقنعة الواقية من الغازات، أو تقانات التحكم والسيطرة في التفاعلات وغير ذلك. ومن الخطورة بمكان عدم الاكتراث بأي نوع من الأخطار الكيميائية مهما صغر بحجة أن الكيميائي الخبير يمكنه أن يحسن التعامل مع أي مادة مهما بلغت خطورتها (سامة أو قابلة للاشتعال مثلاً). ويستند التقدير الواقعي للمادة الخطرة إلى عاملين: أولهما أنه يستحيل عملياً تجنب التعرض لها دون زيادة التكلفة (قيمة الملابس أو الأقنعة وغيرها)، وبذلك تضاف كلفة كان يمكن الاستغناء عنها، والعامل الثاني هو عامل أخلاقي

بمعنى أننا كيميائيين علينا مسؤولية الإبداع في البحث عن مواد ومسارات نظيفة لإنتاج مواد كيميائية صديقة للبيئة، وأكثر أماناً على صحة الإنسان. فيجب علينا مواجهة المواد الخطرة من المنظور البيئي والاقتصادي والأخلاقي، وليس لنا خيار في ذلك، فقد تحملت البيئة أضراراً هائلة نتيجة سوء الاستخدام وقصر رؤية بعض العاملين في مجال الكيمياء، وفي المجتمع بصفة عامة، وأصبح البعض ينظر إلى الكيميائيين على أنهم علماء مبدعون والبعض الآخر ينظر إليهم ملوثين للبيئة، وهنا يأتي دور الكيمياء الخضراء التي تقلل إن لم تنفد المواد الخطرة.

4.6.12 يجب تصميم مواد كيميائية تتميز بالكفاءة الوظيفية العالية وبأقل قدر من السمية:

يمكن تصميم مواد كيميائية أكثر أماناً، وذلك من خلال معرفتنا بالتركيب الجزيئي للمادة، ومن خلال تطور آليات التحليل والقياس يمكن للكيميائي أن يتعرف خواصها، فالمركبات الكيميائية متعددة ومتنوعة الاستخدام، فمنها الصبغات والدهانات والمواد اللاصقة والعقاقير الطبية وغيرها، ولها خواص مختلفة من حيث اللون والقابلية للشد، والارتباط الشبكي، أو النشاط ضد الأورام. وقد تمكن العلماء من معرفة الكثير عن العلاقة بين التركيب الكيميائي والتأثير الحيوي، فقد تكون المادة مسببة للسرطان، أو تحدث طفرات وراثية، أو تؤدي إلى إعاقة النمو.

إن الهدف من تصميم مواد كيميائية آمنة هو تحقيق التوازن بين أقصى كفاءة وظيفية وأقل سمية ممكنة، ولحسن الحظ أن هذه الأهداف سهلة المنال لأن الكيميائيين يتابعون بجدية العلاقة بين التركيب الجزيئي والخواص الكيميائية.

ويرجع هذا التفاؤل في تحضير مواد كيميائية أكثر أماناً في وقتنا الحاضر للتقدم الهائل في فهمنا لطبيعة التسمم الكيميائي. فقد كانت فاعلية أداء المنتج الكيميائي تقاس بمدى تحقيقه للوظيفة التي صمم من أجلها. ولم يكن من السهل معرفة المرحلة التي تحدث عندها السمية بالنسبة إلى الجيل السابق من المواد الكيميائية، ولكن الآن فُهِمَت الآلية التي تمكن الكيميائيين من تعديل تركيب المادة لمنع حدوث التفاعلات الضارة أو تقليلها بالتفصيل. وبطبيعة الحال يجب ألا يؤثر التفاعل الجديد في وظيفة المنتج المطلوب وأدائه. ويكون ذلك بفهم العلاقة بين التركيب والوظيفة (مثل العلاقة بين وجود مجموعات فعالة والتأثير السام) وهذا يسهل التحكم

في المجموعات المؤدية إلى تكوين المواد الضارة. ويجب أيضا تقليل القابلية الحيوية *Bioavailability* فإذا كانت المادة المستخدمة ذات تأثير ضار لعضو معين من الجسم (المعدة أو الرئة أو الكبد)، فلا يجب أن تصل هذه المادة إلى ذلك العضو، وذلك من معرفة خواصه مثل القابلية للانحلال أو القطبية فيجعلوه صعب الامتصاص خلال الجدران الحيوية للخلايا في هذا العضو الذي سيتأثر به، وبذلك يكون هو العلاج الأمثل.

5.6.12 عدم استخدام المواد المساعدة (المحلات وكواشف الفصل) بقدر الإمكان:

نستخدم المواد المساعدة في كل خطوات الصناعة والتفاعلات الكيميائية بصفة عامة، وهي مواد تساعد في إجراء التفاعلات، ولكنها ليست جزءا من المتفاعلات أو النواتج، وتستخدم للتغلب على عقبات معينة في أثناء التفاعل، ومع الاستخدام الواسع لهذه المواد إلا أن هناك ندرة في تقييم وجوب استخدامها من عدمه، وينطبق ذلك على المحلات وكواشف الفصل (وهي مواد ندفع ثمنها مرتين مرة حين نشترها، كوسط للتفاعل والمرة الثانية عندما نحاول التخلص منها) لأنها ذات تأثير ضار على صحة الإنسان وسلامة البيئة.

هناك الكثير من المخاوف من المحلات الشائعة فالمحلات الهالوجينية مثل كلور المتيلين والكلوروفورم، وفوق كلوريد الايتيلين ورابع كلوريد الكربون اكتشف أنها مواد مسرطنة منذ فترة طويلة. وينطبق ذلك - ولكن بدرجة أقل - على البنزن والفحوم الهيدروجينية العطرية الأخرى، وهكذا بالرغم من استعمال المحلات بشكل واسع فقد ثبت التأثير الضار لمعظمها، فينبغي التقليل من استخدامها.

لا يقتصر التأثير الضار لاستخدام المحلات في التفاعلات الكيميائية، وحتى في الحياة اليومية على صحة الإنسان، والحياة البرية بشكل عام، بل يمتد إلى النظام البيئي الذي نعيش فيه، فقد تسبب الإسراف في استخدامها (خاصة مركبات الفلوروكربون) إلى تآكل طبقة الأوزون في طبقة الستراتوسفير التي تحمي البيئة من التأثيرات الضارة للأشعة المختلفة مثل الأشعة الكونية. فهذه المواد ذات قدرة عالية في التنظيف، وتستخدم في صناعة البلاستيك، وكذلك في التبريد ولكن ثبت أنها المسوول الأول عن تآكل طبقة الأوزون.

تشكل المركبات العضوية المتطايرة عددا كبيرا من الفحوم الهيدروجينية ومشتقاتها، وقد استخدمت محلات في عدد كبير من التطبيقات الكيميائية التي أدت إلى ظاهرة الضباب الدخاني *Smog* التي أسهمت بطريقة غير مباشرة في الكوارث التنفسية للعديد من الأفراد، وهذا دفع العديد من الهيئات في دول العالم إلى سن تشريعات تحت مسمى من أجل هواء نظيف، وقد كلف ذلك العديد من الشركات أموالا طائلة لاستخدام محلات بديلة، أو عدم استخدام محلات على الإطلاق. وهناك أيضا مخاوف من استخدام المواد المساعدة في عمليات الفصل التي تستخدم لفصل النواتج الأساسية عن النواتج الثانوية، أو النواتج المصاحبة، أو الشوائب فهي مكلفة من ناحية، وتتطلب قدرا كبيرا من الطاقة الميكانيكية أو الحرارية من ناحية أخرى، وكذلك عند محاولة التخلص منها أو معالجتها.

إن الطريقة الشائعة في عمليات الفصل والتنقية هي طريقة إعادة التبلور *Recrystalization* التي تحتاج إلى الطاقة، أو إضافة مواد لتغير من انحلالية المادة فيسهل ترسيبها، وهذا يجب تقييم الطاقة المستخدمة والمواد المضافة ليس فقط من كونها تمثل نفقات، وتتطلب معالجتها، ولكن للأضرار التي تسببها. والطريقة الأخرى المستخدمة في فصل المركبات الكيميائية هي الفصل الكروماتوغرافي، وهو يستهلك كميات أقل من المواد المساعدة، ولكن عند استخدامها لفصل كميات كبيرة تحتاج إلى كميات كبيرة من المحلات، ويصاحبها بعض المواد التي يكون بعضها خطرا، وعلى هذا يجب أن نأخذ بالحسبان إبعاد النفقات والطاقة المستخدمة عند تقديرنا لتأثير المواد المساعدة في العملية الكيميائية برمتها.

السوائل فوق الحرجة: *Supercritical fluids (SCFs)*

هي أحد البدائل التي تبنتها الكيمياء الخضراء من أجل تقليل الأخطار التي تحدثنا عنها عند الاستخدام التقليدي للمحلات و المواد المساعدة، فالسوائل الحرجة أو السوائل كثيفة الطور *Dense phase fluids* لا تتميز فقط بأنها غير ضارة للإنسان والبيئة، ولكنها ذات قدرة أعلى في سهولة الفصل والانتقائية ومن أمثلتها ثنائي أكسيد الكربون فوق الحرج.

ومن مزايا استخدام الحالة السائلة لثنائي أكسيد الكربون في الظروف فوق الحرجة *SCF* أن كثافته تشبه كثافة السوائل وقوة تماثل المحلات، ولذلك فهو محل جيد. كما أن قوة

المحل في حالة SCF يمكن ضبطها، وذلك من خلال كثافة الوسط (وكذلك الخواص المعتمدة على الكثافة مثل ثابت العزل الكهربائي واللزوجة وغيرها)، كما أن تغيير الضغط يؤدي إلى تحكم أكثر وانتقائية أكثر للتفاعلات. وعن طريق التحكم في درجة الحرارة والضغط يمكن التحكم في خواص هذا المائع ليصبح محلاً مناسباً، وبهذا يمكن أن تحل الموانع فوق الدرجة محل العديد من المحلات، ويتفادى أخطارها. كما أن SCF تشارك كثيراً من الغازات في مزاياها لأن لها لزوجة أقل واختلاطاً أكبر، وقدرة على الانتشار أعلى، واستخدامها يؤدي إلى ظروف أحسن لتسريع التفاعلات، وخصوصاً التفاعلات المحكومة بعملية الانتشار أو في حالة استخدام مواد ابتدائية غازية مثل الهيدروجين أو الأكسجين أو أحادي أكسيد الكربون. كما أن من مزايا استخدام ثنائي أكسيد الكربون أنه لا يمكن أكسدته، ولذلك يمكن استخدامه بشكل نموذجي محلاً في تفاعلات الأكسدة.

ومن أهم الاستخدامات التجارية لثنائي أكسيد الكربون الموجود في حالة SCF :

- 1- استخلاص الكافيين من القهوة.
- 2- في عمليات التنظيف الدقيق.
- 3- معالجة المخلفات في الماء الموجود في الحالة فوق الدرجة.

6.6.12 يجب تقليل التأثير الاقتصادي والبيئي للطاقة المطلوبة:

1 - استخدام الطاقة في الصناعات الكيميائية:

من المعروف أن توليد الطاقة واستهلاكها له تأثير رئيسي في البيئة، ومن ثم يجب ترشيد استخدام الطاقة، وتحويل الطاقة إلى صورة ينفق بها الناس، وحالياً تستنزف الصناعة معظم مصادر الطاقة في البلاد الصناعية.

2 - كيفية استخدام الطاقة:

في كثير من التفاعلات الكيميائية نحتاج إلى قدر معين من الطاقة عند حل الكواشف والمواد المتفاعلة في محل، معين فنحتاج لاستخدام مكثفات في أثناء التسخين للمحافظة على كمية المحل في أثناء التفاعل. وغالباً ما تفقد كثير من التفاعلات تقدير القدر المطلوب من

الطاقة التي يحتاجها تفاعل بعينه، ويترك تقدير كمية الطاقة المطلوبة من عدمه لرؤية مصمم التجربة حتى يتم التفاعل بالكفاءة المطلوبة.

3 - الحاجة إلى تسريع التفاعلات بالحرارة:

غالباً ما تحتاج التفاعلات إلى طاقة حرارية تزيد عن طاقة التنشيط ليكتمل التفاعل، وهنا تظهر الأهمية الكبرى لعوامل الحفز لأنها تقلل طاقة التنشيط ومن ثم تقل كمية الطاقة اللازمة لإتمام التفاعل.

4 - الحاجة إلى التبريد للسيطرة على التفاعل:

بعض التفاعلات تكون ناشرة للحرارة، وتكون كمية الطاقة المنطلقة كبيرة لدرجة خطيرة، لذا يجب السيطرة على التفاعل بالتبريد المكثف، ونحتاج إليه في التفاعلات عالية السرعة التي تتم في كسور الثانية. وتعدّ عملية التبريد في عمليات الاصطناع الكيميائي شديدة الأهمية إذ تسيطر على التفاعلات العنيفة التي ربما تؤدي إلى حوادث كيميائية خطيرة. ويلاحظ أن للتبريد مثل التسخين نفس القدر من الكلفة البيئية والاقتصادية.

5 - احتياج الطاقة في عمليات الفصل:

تعدّ عمليات التنقية والفصل من أكثر العمليات الكيميائية احتياجاً للطاقة. وسواء تمت هذه العمليات بطريقة التقطير أو إعادة التبلور فلا بد من استخدام الطاقة لضمان فصل الشوائب عن النواتج. ويجب على الكيميائي أن يصمم الطريقة التي تحتاج أقل طاقة لعملية الفصل ويتفادى الطرق التي تحتاج إلى طاقة حرارية أو كهربائية كبيرة للحصول على المنتج النقي.

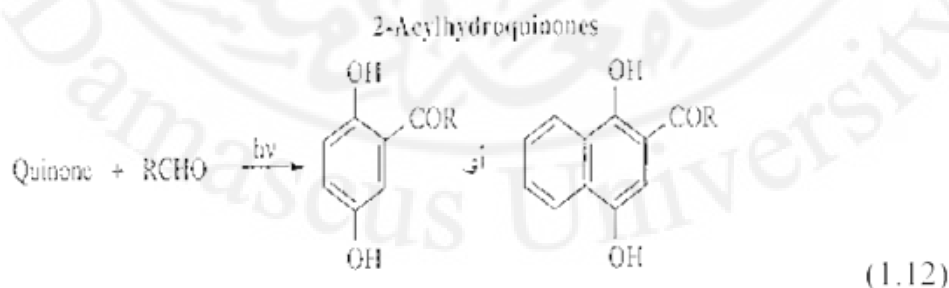
6 - الموجات الميكروية: *Microwaves*:

استخدم الميكروويف بوصفه تقنية للتحويلات الكيميائية السريعة، وغالباً ما تكون المتفاعلات في الحالة الصلبة بدلاً من التفاعلات التقليدية التي تجري في المحاليل السائلة. وتمتاز هذه التقنية بالسرعة الفائقة بدلاً من التسخين الطويل الذي تحتاجه التفاعلات التي تتم في المحاليل السائلة بجانب أن الحالة الصلبة ستوفر التسخين الذي تحتاجه المحلات المساعدة عندما تجري التفاعلات على هيئة محاليل.

7 - الطاقة فوق الصوتية: Ultrasonic energy

بعض التفاعلات مثل (الإضافة الحلقية *Cycloaddition* و التفاعلات قبل الحلقية *Pericyclic*) يمكن تحضيرها باستخدام طاقة الأمواج فوق الصوتية. ومن خلال هذه التقنية تتغير حالة المتفاعلات بطريقة تحفيز التحول الكيميائي. ومثل أي نوع آخر من أنواع الطاقة يجب تقدير كمية الطاقة اللازمة لكل تفاعل لتقدير الكم الأمثل لتحقيق الهدف.

ومن التطبيقات المهمة لاستخدام الطاقة الضوئية بتقانة بديلة للتقانات الكيميائية التقليدية هو الحصول على نواتج تفاعل فريدل كرافت ولكن بتقانة جديدة تعتمد على التفاعلات الكيميائية الضوئية *A Photochemical alternative to the Friedel Crafts reaction*. من المعروف أن عددا من المركبات الكيميائية تُحضّر في الصناعة بطريقة فريدل كرافت المعروفة تقليدياً. وهي تفاعلات تستخدم حموض لويس مثل كلور الألومنيوم وكلوريد القصدير أو رابع كلوريد التيتانيوم، كما تستخدم محلات مثل النيتروبنزن، وثنائي كبريت الكربون ورباعي كلور الكربون، وثنائي كلور الميثان وتخرج من هذه التفاعلات نواتج ثانوية مسببة للتآكل وحموض كلورية، ومعظم هذه المواد المستخدمة ملوثة للبيئة. وقد عدلت الطريقة من خلال بعض الأبحاث لتقليل استخدام المحلات في هذا التفاعل إلا أن هذا يتطلب رفع درجة الحرارة، وهو ما يعدّ عبئاً اقتصادياً. وقد أمكن تحضير مركبات الأسيل هيدروكينون من تفاعل الألدهيدات مع الكينون باستخدام الطاقة الضوئية في تفاعل بديل لتفاعل فريدل كرافت التقليدي.



8 - تحسين التفاعل يعنى التقليل بقدر الإمكان من احتياج الطاقة:

يحاول الكيميائيون دائما تحسين التفاعلات الكيميائية برمتها وذلك من خلال زيادة كمية الناتج، أو النسبة المئوية للتحويل من المواد الابتدائية إلى النواتج. ويسقط دائما من الحساب احتياجات التفاعل من الطاقة، وتترك لتقدير مصمم التجربة، ويجب أن يقلل بقدر الإمكان من الطاقة المستخدمة في كل مرحلة من المراحل.

7.6.12 يجب أن تكون كل المواد الابتدائية للتفاعل متجددة بدلا من المواد القابلة للنفاذ:

1 - المواد المتجددة والمواد القابلة للنفاذ:

أولى الباحثون ورجال الصناعة والبيئة اهتماما كبيرا باستخدام المواد المتجددة بدلا من تلك القابلة للنفاذ، ويتمثل الاختلاف بين المصادر المتجددة والقابلة للنفاذ في عامل الوقت، ويقصد بالمصادر القابلة للنفاذ غالبا الوقود الأحفوري (بترول - فحم حجري) الذي تكون عبر ملايين السنين، ويمكن أن نعدّ الوقود الأحفوري متجددا لو انتظرنا حتى تتحول الكائنات الحية الموجودة حاليا إلى بترول وفحم حجري، وهذا يستحيل عمليا بنفس المنطق يمكن اعتبار الشمس مصدرا غير متجدد للطاقة، وقابل للاستنزاف، وهذا أيضا مستحيل لأن الشمس ستبقى ملايين السنين، وتعدّ مصدرا غير نهائي للطاقة على العكس من الوقود الأحفوري الذي لن يتجدد بعد استنزافه. والمواد المتجددة غالبا ما ترتبط بالمواد الحيوية، وذات الأصل النباتي. ويقصد بها تلك المواد التي تتكون باستمرار خلال مدة عمر الإنسان، فثنائي أكسيد الكربون يتولد باستمرار، وفي كل الأماكن من مصادر بشرية وطبيعية، فيمكن عده مادة متجددة، وكذلك يمكن عده غاز الميثان مادة متجددة، حيث ينتج من مصادر طبيعية متعددة تتضمن الثدييات الكبيرة ونواتج تحلل النباتات مثل أعشاب المستنقعات.

2 - البقاء - الاستدامة: Sustainability

يسود في العالم اليوم قلق من استنزاف المواد غير المتجددة وحتمية نفادها وهذا يؤثر في البعدين الاقتصادي والبيئي. وأحد تعريفات الاستمرارية هو المحافظة على تطوير نوعية الحياة والمحافظة أيضا على سلامة سلالتنا في نفس الوقت وعلى ذلك إذا استنزف جيلنا الحالي البترول تماما فلن نتحقق الاستمرارية للأجيال القادمة.

8.6.12 يجب تجنب عمليات الاشتقاق بقدر الإمكان:

1 - انتشار هذه العملية في الكيمياء:

أصبحت المشكلات التي تواجهنا في علم الاصطناع الكيميائي، وبخاصة الكيمياء العضوية أكثر تعقيداً وأكثر تحدياً، إذ تطورت طرائق التحضير بشكل كبير لمحاولة التغلب على هذه العقبات. فإذا كانت هذه العقبات تتعلق بالتحكم الفراغي أو في وجود مجموعة وظيفية متحركة، فتطورت الطرائق لإجراء تعديلات في الجزيء أو على بعض مشتقات المادة لإجراء التحول المطلوب.

2 - المجموعات المانعة أو مجموعات الحماية: *Blocking or protecting groups*

إحدى التقنيات الأكثر استخداماً في هذه الأيام استعمال المجموعات المانعة، وتستخدم المجموعات المانعة أو مجموعات الحماية لحماية جزء حساس في الجزيء من ظروف التفاعل الذي لو ترك بدون حماية ربما تتأثر وظيفة الجزيء ككل. ومن هذه التفاعلات حماية الغول بتحويله إلى إيتير بنزيلي لإجراء عملية الأكسدة في مكان آخر في الجزيء بدون أن يتأثر الغول، وبعد عملية الأكسدة يسترجع الغول بكسر الإيتير البنزيلي. والاشتقاق من هذا النوع شائع عملياً في تحضير المواد الكيميائية الراقية مثل العقاقير، وبعض الأصبغة، والمبيدات الحشرية. ومن الواضح في المثال السابق خطورة كلور البنزيل سواء في أثناء استخدامه أو بعد استرجاعه بعد أن أدى دوره في الحماية وخروجه بوصفه أحد النفايات.

3 - تحويل المركبات إلى أملاح لسهولة المعالجة:

من الشائع صياغة بعض المواد بالشكل الذي يمكنها به الامتزاج مع المواد الأخرى فيتم التفاعل بكفاءة، وإعادة الصياغة مثل اللزوجة والانتشار، والضغط البخاري، والقطبية والقابلية للاندخال في الماء، ويجب تعديلها لتسمح بتسام العمليات المختلفة. وهذه التغيرات يمكن إجراؤها ببساطة مثل تحويلها إلى أملاح لتتم العملية بسهولة. كذلك لسهولة الحصول على المركب وفيه المجموعات الوظيفية المطلوبة بعد إخراج مجموعات الحماية. من الواضح أن هذه العملية تستخدم مواد وتخرج منها مواد مع المنتج النهائي.

4 - إضافة مجموعة وظيفية واحدة ثم يتم استبدالها:

يجاهد الكيميائي ليصمم تفاعلا على درجة عالية من الانتقائية، فعندما يكون لديه عدة مواقع نشيطة في الجزيء فإنه غالبا يوجه التفاعل إلى مواقع معينة فقط. ويتم ذلك بتحضير مشتق لهذا الموقع في المركب يجعله جاذبا للأصناف المتفاعلة، ثم يخرج الشق الجاذب بعد ذلك من الجزيء، ومن الأمثلة الشائعة استخدام المشتقات الهالوجينية لإجراء تفاعلات الاستبدال النيوكليوفيلي حيث يجعل الهالوجين موقعه في الجزيء أكثر جاذبية بجعله أكثر إيجابية كهربائية، ويكون الهالوجين نفسه مجموعة سهلة الطرد. ومن الواضح أنه من الضروري تكوين مشتقات تستهلك كواشف، ثم تخرج هذه الهالوجينات نفايات بعد إتمام التفاعل.

9.6.12 تتميز عوامل الحفز بالتخصصية (الانتقائية) أكثر من النسب المتكافئة للكواشف:

هناك النقيض من التفاعلات التي تتفاعل المادة (أ) مع المادة (ب) لتنتج المادة (ج)، وفيها تدخل كل الذرات في المادتين (أ) و(ب)، ولا نحتاج لاستخدام كواشف أخرى. وفي هذه التفاعلات القليلة يكون استخدام النسب المتكافئة للمتفاعلات متوافقا تماما مع البيئة، ولكن في معظم التفاعلات الأخرى التي نجربها باستخدام الكميات المتكافئة نلاحظ ما يلي:

1. إحدى المادتين (أ) أو (ب) تكون أكثر من الأخرى ومن ثم تبقى مادة غير متفاعلة تخرج مع الناتج النهائي، وقد تكون كفاءة هذا التفاعل 100 % ناتجا.

2. إحدى أو كلتا المادتين نحتاجها جزئيا في الناتج النهائي، وتذهب بقية الجزيئات إلى مجرى النفايات.

3. نحتاج أحيانا إلى استخدام كواشف إضافية لتسريع التفاعل فقط أو تسهيله، ثم تخرج هذه الكواشف نفايات بعد إتمام التفاعل.

ولهذا تتميز عوامل الحفز في حالات كثيرة عن استخدام الكميات المتكافئة، ويلاحظ أن عامل الحفز يسهل تحول المادة دون أن يستهلك في أثناء التفاعل، ولا يندمج مع المنتج النهائي، ودور عامل الحفز في تسهيل التفاعل يأخذ عدة أشكال:

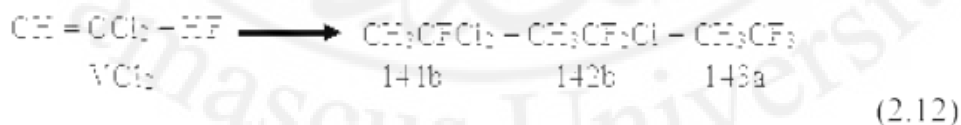
تحسين الانتقائية:

لا شك أن هناك جهدا كبيرا لاختيار عامل الحفز ذي الانتقائية المحددة. وتحقق عوامل الحفز الانتقائية التحكم في ضبط التفاعل مثل الإضافة الأحادية في مقابل الإضافة المتعددة أو حفظ موقع التفاعل. مثلا عملية مثيلة ذرة الكربون $C - methylation$ في مقابل مثيلة ذرة الأكسجين $O - methylation$ ، كذلك التحكم في الكيمياء الفراغية. وتعطى الخاصية الانتقائية في عوامل الحفز ميزة مهمة تقدمها أداة مهمة في الكيمياء الخضراء، وذلك لأنها تحفز المواد المتفاعلة، وتمنع النفايات أو تقللها إلى أقل قدر ممكن.

العوامل المساعدة الانتقائية كمدخل لعمليات كيميائية أكثر أمانا للبيئة:

الآثر الأكبر للعوامل المساعدة هو تطوير عمليات جديدة دون وجود مخلفات، ومن الطبيعي أن المدخل لأجراء العمليات هو تطوير عمليات لها مسار واحد. وعادة يكون هذا المدخل مستحيلا، ولذلك يصاحب أغلب العمليات مركبات مرافقة للنتائج المطلوب، وكذلك مخلفات أخرى يجب أن تكون في الحدود المقبولة بينيا. بعض هذه المخلفات من الممكن تحويلها إلى رماذ بالحرق. كما يمكن تحويلها إلى منتجات ثابتة. والعوامل المساعدة تؤدي دورا مهما في تحويل المخلفات الصناعية إلى مركبات ثابتة كما سنوضح في المثال الآتي:

من المعروف أن العمليات التي لا تطلق في البيئة أي مخلفات وتعطى أعلى مردود وبتكلفة منخفضة ستكون هي العمليات الفائزة في القرن الواحد والعشرين. وطبعاً سيؤدي العامل البيئي دورا مهما في هذا القرن. والمعادلة الآتية تعبر عن طريقة تحضير بديل لمركبات كلوروفلوروكربون (CFC) المدمر لطبقة الأوزون وهي مركبات $HCFC - 141b$:



وهذا الناتج $HCFC - 141b$ محضر في مصانع *DuPont*، ويُستخدم مساعدا للمحلات ونافخا للزغوة. والحقيقة أن التفاعل المذكور من الناحية الديناميكية الحرارية يعطي

ناتجا أكبر للمركب $HFC - 143a$ ، ولكن وجد أن استخدام العامل المساعد AlF_3 أنه انتقائية في تسيير التفاعل ناحية تكوين المركب $141b$ أكثر، ويكون حوالي 99.5 % .

دور العوامل المساعدة في اصطناع المركبات الكيميائية بدون تلوث للبيئة:

تُستخدم العوامل المساعدة تجارياً بشكل واسع في عمليات تقطير البترول، وفي صناعة المواد الكيميائية. فأكثر من 60 % من المنتجات الصناعية الكيميائية تتم باستخدام العوامل المساعدة. ويمثل استخدام هذه المواد عبئاً على اقتصاديات عملية الإنتاج وكذلك على البيئة. بعض العوامل المساعدة تؤدي الآن دوراً ملحوظاً في تقليل تلوث البيئة. فتستخدم العوامل المساعدة الآن لتحسين نوعية الهواء وذلك بإزاحة غازات NO_x المنطلقة في الهواء من عمليات مختلفة، كما قللت استخدام المركبات العضوية سائلة التطاير.

والتحدي الواضح في تصميم العوامل المساعدة التي ستستخدم في القرن الحادي

والعشرين هو:

- استحداث تصميم لاستخدام عوامل مساعدة حديثة تكون غير ملوثة للبيئة باستخدام الحاسوب.
- تطوير مرتبطات ومحلات تستخدم في تفاعلات العوامل المساعدة غير المتجانسة التي تتم عند درجات حرارة عالية بحيث تكون أكثر ثباتاً حرارياً، ومقاومة للأكسدة، وبذلك تطيل عمر العامل المساعد.
- تصميم العامل المساعد والعمليات وهندسة المفاعلات بما يساعد على فصل النواتج من مزيج العامل المساعد.
- استحداث عوامل مساعدة اقتصادية.
- تقليل استخدام الطاقة.

وتستخدم مركبات العناصر الانتقالية في تفاعلات الهدرجة، كما تستخدم بنشرها على سطح مادة صلبة مثل السيليكا أو الألومينا أو الكربون.

10.6.12 يجب تصميم المنتجات الكيميائية بحيث لا تستقر في البيئة بل تتفكك إلى مواد

غير ضارة بالبيئة:

1 - البلاستيك:

البلاستيك هو نوع من المركبات الكيميائية التي أظهرت عبر تاريخها فوائد كبيرة من حيث تنوع استخداماتها ومدة بقائها، ولكن هذه المنتجات استقرت بعد التخلص منها إما في أماكن دفنها، أو في المحيطات، أو في الأوساط المائية التي سببت مشاكل بيئية نتيجة لخواصها الفيزيائية في مقابل خواصها الكيميائية، فليور البحار تلتهم المواد البلاستيكية ولا تبيضها، لذا كان هناك ضرورة لإنتاج أنواع من البلاستيك القابل للتحلل البيولوجي.

2 - المبيدات الحشرية

الكثير من المبيدات الحشرية مركبات عضوية هالوجينية، وهذه المركبات بالرغم من كفاءتها إلا أنها تتراكم في أنسجة النبات والحيوان في الأنسجة الدهنية، وهي تسبب الدمار المباشر لكل من الكائنات التي تلتهم، أو لمستهلكي هذه الكائنات من البشر حيث كان مبيد *DDT* هو أحد أول هذه المبيدات الذي سبب دماراً واسعاً بهذه الطريقة.

كما صُممت لأداء الوظيفة يجب أن تصمم لقابلية التحلل:

عندما نصمم مركباً كيميائياً فإننا نضع في المقام الأول الخواص التي نريدها في هذا المركب ونضع الكيمياء الخضراء نصب أعينها ونفس درجة الأهمية لفاعلية المادة للغرض الذي صُممت من أجله قابليتها للتحلل البيولوجي، فإذا صنع كيس من البلاستيك لجمع المخلفات فبعد تصنيعه بالمواصفات المطلوبة لأداء الغرض لابد من الأخذ في الحسبان خاصية قدرته على التحلل البيئي بعد استخدامه.

4 - كيفية التصميم لمراعاة التحلل البيولوجي:

عند تصميم المواد الكيميائية القابلة للتحلل البيولوجي يجب تقييم نواتج التحلل. فمن الممكن إدخال مجموعات وظيفية في التركيب الجزيئي تسهل عملية تحلله. مثل المجموعات القابلة للتميه أو التحلل بالضوء أو سهولة الكسر لضمان تحلله حيويًا. ويجب أن نأخذ بعين الاعتبار ألا تسبب المواد الناتجة من التحلل أي خطر على صحة الإنسان أو البيئة، وإلا لن

يتحقق الهدف من الكيمياء الخضراء. فيجب الانتباه لتأثير تلك المواد على صحة الإنسان، وسلامة الأنظمة البيئية، والحياة البرية، وعوامل التلوث الأخرى بشكل عام.

11.6.12 يجب تطوير منهجية طرائق التحليل بشكل أكبر لتسمح بمراقبة خطوات التحضير

لحظة بلحظة للسيطرة عليها والتحكم في المواد الخطرة قبل تكوينها:

أسهمت الكيمياء التحليلية في كشف المشكلات البيئية وتعرفنا منذ بداية الاهتمام بالمشكلات البيئية. ويتركز جهد الكيمياء التحليلية حالياً لتطوير طرائق وتقنيات تسمح بمنع تكوين المواد الخطرة في أثناء التفاعلات الكيميائية أو تقليلها. ويستند تطوير الكيمياء التحليلية لتخدم مجال الكيمياء الخضراء على الفرضية التي تقول: إنه لا يمكنك السيطرة على ما يمكن قياسه. وليمكنك التأثير في العملية الكيميائية في أثناء إجرائها لابد من وجود حساسات *Sensors* دقيقة وموثوقة، ومراقبين وتقنيات تحليلية لتقييم الأخطار خلال مجرى العملية. ولتحقيق أهداف الكيمياء الخضراء يجب أن تتطور لاستخدامها في أثناء العملية فوراً وفي الوقت المناسب. وباستخدام هذه المميزات يمكن التحكم في تولد النواتج الثانوية الخطرة أو التفاعلات الجانبية. وعند اكتشاف ظهور هذه المواد السامة في أثناء سير التفاعل حتى بكميات صغيرة يمكن التحكم في ظروف التفاعل لتقليل تكون هذه المواد أو تفاديها كلية. ويمكن للحساسات التي تراقب التفاعل أن توجهه ألياً لمنع تكوين هذه المواد الخطرة.

وهذا مثال آخر لاستخدام هذه الطريقة في الكيمياء التحليلية هو مراقبة سير التفاعل حتى درجة الاكتمال ففي عمليات كيميائية كثيرة نحتاج إلى الإضافة المستمرة لأحد المواد حتى يكتمل التفاعل، وعند تعرف وقت اكتمال التفاعل يتوقف إضافة هذه المادة، التي لو زادت ستكون عبئاً في التخلص منها بوصفها نفاية.

12.6.12 يجب اختبار أنواع المواد وأشكالها لتقليل احتمال وقوع الحوادث مثل انطلاق

غازات أو انفجارات أو حرائق

يجب اختيار المواد والشكل المستعمل للمواد في الطرائق الكيميائية لتقليل الصدف والمفاجآت الكيميائية مثل التسريب والانفجار والحرائق.

7.12 أمثلة على الاصطناع الكيميائي اعتماداً على الكيمياء الخضراء:

1.7.12 اصطناع مادة البولي كربونات:

ومن الأمثلة العملية التي نقدمها في استخدام مواد ابتدائية بديلة يكون لها أقل قدر من السمية وغير خطيرة على البيئة، هو تحضير مادة البولي كربونات *Polycarbonate*، وهي بوليمر مقاوم للمحلات في درجة الحرارة العالية، وله استخدامات صناعية عديدة. الطريقة القديمة : كانت تستخدم الفوسجين (المعروف بسميته الشديدة) كمادة ابتدائية للتفاعل مع مركب *bisphenol A* وهيدروكسيد الصوديوم من خلال البلمرة بالتكاثف *Condensation Polymerization* على السطح الفاصل لمحليين هما كلور الميثيلين والماء وفقاً للشكل الآتي :

استخدام الفوسجين في صناعة بولي كربونات



الشكل (1.12)

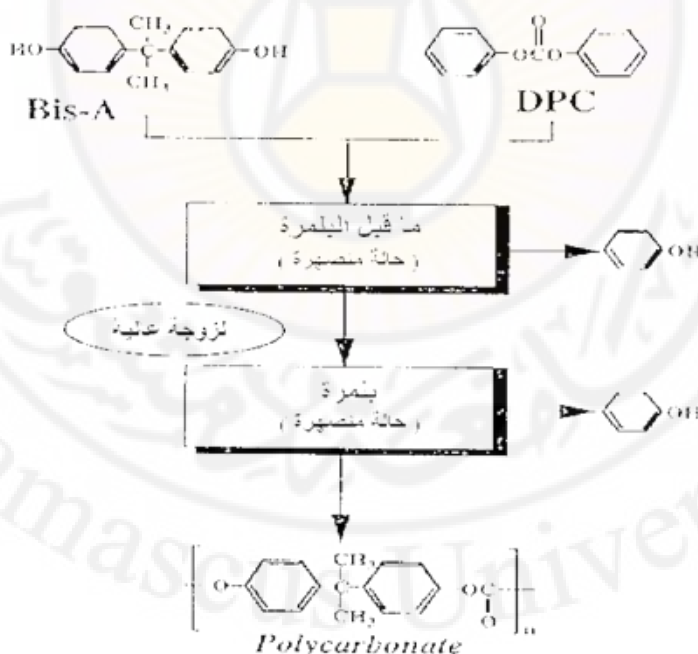
إن المشكلة في استخدام الطريقة القديمة هي:

- 1- استخدام مركب الفوسجين COCl_2 .
- 2- استخدام كمية كبيرة من المحل CH_2Cl_2 وهي مادة مسببة للسرطان.
- 3- وجود شوائب من الكلور Cl في البولي كربونات.

وخطورة استخدام كمية كبيرة من المحل CH_2Cl_2 (كثافته أكبر عشر مرات بالنوزن من كمية البولي كربونات الناتجة) أنه محل مناسب للسرطان، وهو من أحد المركبات *EPA* السبعة عشر المطلوب تخفيض إطلاقهم في البيئة، وذلك من خلال توصيات وكالات حماية البيئة. كما أن عملية إعادة الحصول على CH_2Cl_2 من خلال هذه العملية يمثل تكلفة عالية جدا نظرا إلى أن درجة غليان هذا المحل $40^\circ C$ فضلا عن أن انحلاليته في الماء عالية جدا.

الطريقة المطورة:

طبقت طريقة أخرى جديدة تفادت استخدام الفوسجين وكلور المتيلين وهي طريقة الانصهار *Melt Process*. ويحصل في هذه الطريقة على البولي كربونات من خلال تفاعل أسترة تبديلية بين *bisphenol - A* وثنائي فينيل كربونات في وجود عامل مساعد وذلك باستبعاد الفينول وهذه الطريقة يوضحها الشكل (2.12):



الشكل (2.12)

والمشكلة في هذه الطريقة تتلخص في:

- اللزوجة العالية جدا.
- من الصعب إزاحة الفينول المتكون.
- استخدام درجات حرارة عالية جدا ($280 - 310^{\circ}\text{C}$).
- إجراء هذا التفاعل عند ضغط منخفض.
- طول زمن إجراء التفاعل.

كل هذه المشاكل تمثل عيوباً لاستخدام هذه الطريقة.

الطريقة الحديثة باستخدام الكيمياء الخضراء:

الطريقة الجديدة للحصول على مركب البولي كربونات هي عملية نظيفة من الناحية البيئية، وتعتمد على البلمرة في الحالة الصلبة للبوليمرات اللا بلورية، وتسمى طريقة أساهي *Asahi* الجديدة وتتألف من الخطوات الآتية:

- مرحلة ما قبل البلمرة.
 - عملية التبلور.
 - عملية البلمرة في الحالة الصلبة.
- والبوليمرات الناتجة من استخدام طريقة أساهي عديمة اللون ولها شفافية عالية كما أن لها خواص جيدة أخرى مثل الثبات الحراري، والقدرة على إصلاحها. وخطوات طريقة أساهي ممثلة بالشكل (3.12):



الشكل (3.12)

ومن مزايا طريقة أساهي:

الطريقة المستخدمة ليست فقط طريقة نظيفة من الناحية البيئية، ولكنها تنتج بولي كربونات عالية الجودة، كما أن هذا المنتج يكون له وزن جزيئي كبير، وهو مقاوم للمحلات، وكذلك بخار الماء، فمثلاً بعد تعرضه للبخار عند $C-129$ ولمدة 20 ساعة احتفظ هذا البوليمر بشفافيته.

تكاليف إنتاج البولي كربونات باستخدام طريقة أساهي:

نجحت طريقة أساهي الجديدة في الحصول على البولي كربونات بدرجة عالية الجودة مقارنة بتلك الناتجة من استخدام الفوسجين، والأهم من ذلك أن تكلفة الإنتاج تكون منافسة (أقل بكثير) من طريقة استخدام الفوسجين.

نخلص من هذا المثال لتطبيق أساسيات الكيمياء الخضراء إلى الآتي:

- 1- استخدمت تقانة جديدة لعملية الحصول على البولي كربونات.
- 2- هذه الطريقة الجديدة تتفق ومعايير منع التلوث لأنها لا تستخدم مواد لها سمية عالية مثل الفوسجين أو محلات مسببة للسرطان مثل كلور المثيلين.
- 3- استخدمت مواد غير خطيرة في التحضير مثل دي ميثيل كربونات باستخدام ثاني أكسيد الكربون مادة خاما وبذلك أصبح من الممكن الحصول على البولي كربونات باستخدام ثاني أكسيد الكربون و *bisphenols*، وهذه المواد الابتدائية للتفاعل هي مواد أكثر ملائمة من الناحية البيئية وذلك لسببين:

- الأول عدم استخدام الفوسجين وكلور المثيلين.
- استخدام ثاني أكسيد الكربون.

2.7.12 اصطناع حمض الأديبيك: *Adipic acid*

استخدام العوامل المساعدة البيولوجية في تحضير حمض الأديبيك

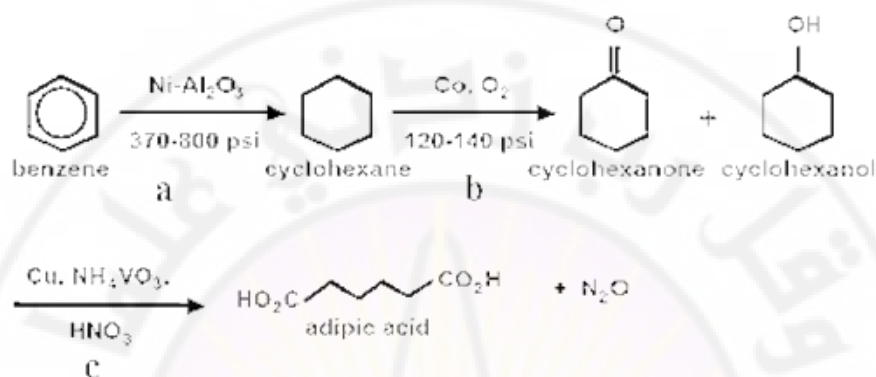
من الـ *D. glucose* غلوكوز *D. glucose*.

يصنع في الولايات المتحدة وحدها حوالي 4 بليون طن من حمض الأديبيك الذي يدخل في صناعات كثيرة. فيستخدم في صناعة البولي أوريثان ومواد التشحيم، كما يستخدم إضافات لزيادة التلدن *Plasticizer* كما يضاف إلى المواد الغذائية لإكسابها قليلا من الحموضة. أما غالبية الكمية المنتجة من حمض الأديبيك تستخدم في صناعة النايلون -6,6 وذلك بإجراء عملية التكثيف والبلورة لحمض الأديبيك مع هكسا ميثيلين ثنائي أمين ومن المعروف الاستخدامات العديدة للنايلون في صناعة الألياف التي تدخل صناعة الأنسجة والسجاد ومواد التجديد وإطارات السيارات وغيرها من الصناعات.

والطريقة التقليدية لصناعة حمض الأديبيك تبدأ من البنزن الناتج من البتر وكيميائيات، وقد سجل البنزين كمادة مسرطنة. فضلا عن أن هذه الطريقة يصاحبها انبعاث غاز أكسيد النيتروز والذي يؤدي دورا كبيرا في تدمير طبقة الأوزون؛ أي أن هذه الطريقة تسبب الضرر

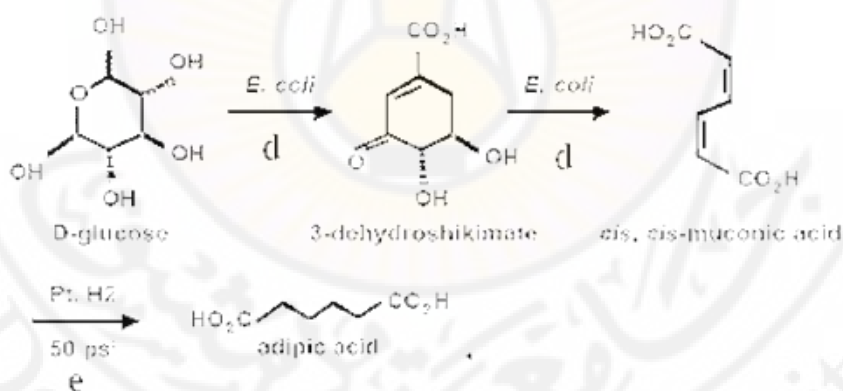
لصحة الإنسان وسلامة البيئة، ويبين الشكلان (4.12) و (5.12) تحضير حمض الأديبيك بالطريقة التقليدية وبطريقة استخدام العوامل المساعدة البيولوجية.

الطريقة التقليدية لإصطناع حمض الأديبيك



الشكل (4.12)

استخدام الكيمياء الخضراء لإصطناع حمض الأديبيك



الشكل (5.12)

الخطوة (a) تمثل عملية هدرجة البنزين للحصول على حلقي الهكسان، وذلك باستخدام عامل مساعد هو $\text{Ni-Al}_2\text{O}_3$.

الخطوة (b) تمثل أكسدة حلقي الهكسان في وجود عامل مساعد (الكوبلت $\text{Co}^{2+}/\text{Co}^{3+}$) وفي وجود الأكسجين (O_2).

الخطوة الثالثة (c) تتم في وجود النحاس (Cu) و NH_4VO_3 وفي 60 % حمض الأزوت، وهذا التفاعل ينتج عنه مواد ثانوية مثل أكسيد النيتروز نتيجة تأثير حمض الأزوت في أكسدة حلقي الهكسان، وحلقي الهكسانول، وتتطلق غازات أكسيد النيتروز إلى الهواء مباشرة.

ونظرا إلى الكميات الضخمة التي تُحضر من حمض الأديبيك بهذه الطريقة فإن هذه العملية تتسبب في زيادة غاز أكسيد النيتروز في الهواء بمقدار 10 % كل عام. وهذا الغاز هو أحد العوامل المسببة لثقب الأوزون كما أنه يتسبب في رفع درجة حرارة طبقة الغلاف الجوي.

واضح أن هذه الطريقة في تحضير حمض الأديبيك تمثل خطورة على البيئة، وصحة الإنسان للأسباب الآتية:

- استخدام كمية كبيرة من البنزن، وهي مادة مسببة لمرض السرطان للإنسان.
- المادة الابتدائية وهي البنزن هي ناتج من تقطير البترول، وهي مادة خام غير متجددة.
- انطلاق غازات ملوثة للبيئة مثل أكسيد النيتروز التي تسبب كوارث بيئية مثل رفع درجة حرارة الغلاف الجوي وتأثيرها الضار في طبقة الأوزون.
- التكلفة العالية لمنع انطلاق غاز أكسيد النيتروز في الهواء.
- استخدام ظروف مكلفة لهذا التفاعل (درجات حرارة عالية وضغط عالي).

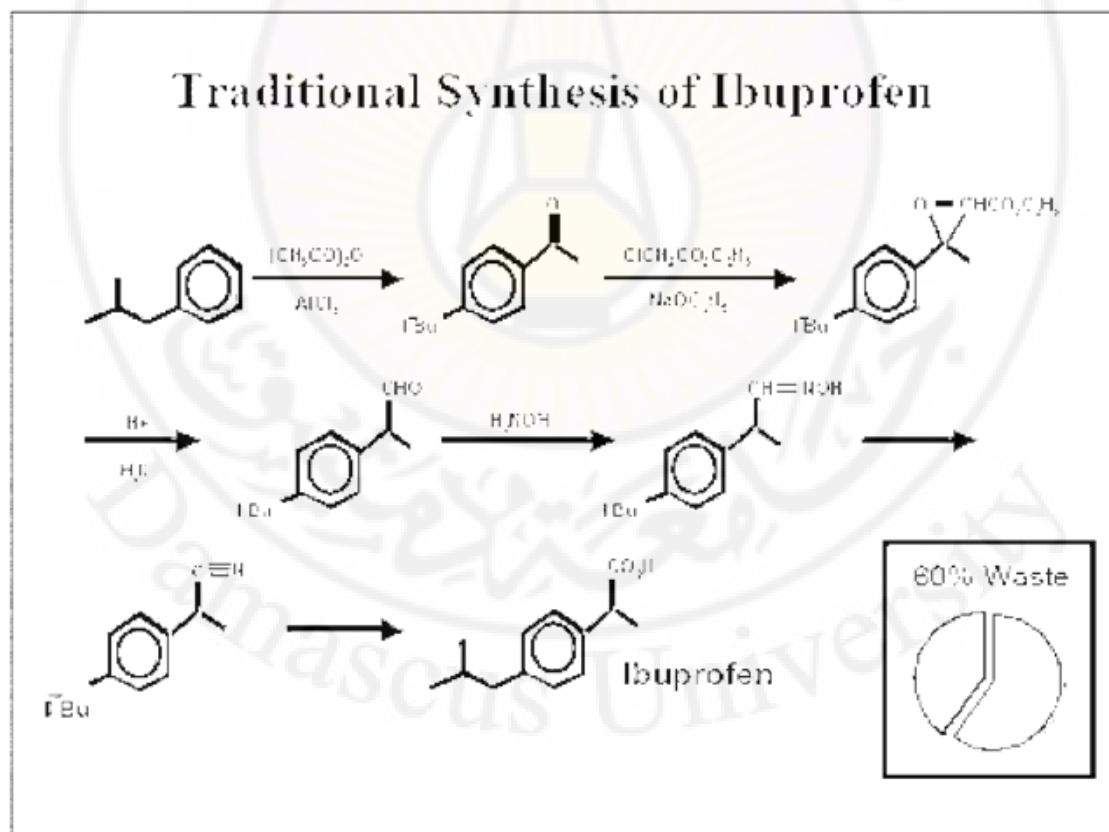
أما علماء الكيمياء الخضراء فيقترحون طريقة جديدة التي تتحاشى كل العيوب السابق ذكرها. فالمواد الابتدائية هي $D - glucose$ ، وهي مادة ليس لهاسمية تستخلص من النشاء أو السيليلوز، والمزيد من المواد الخام اللازمة للحصول عليها يُجدد موسميا مع كل زراعة لقصب السكر.

ويستخدم في الخطوة (d) عامل مساعد بيولوجي لتحويل $D - glucose$ إلى $Cis - muconic acid$ ثم تتم في الخطوة (e) عملية هدرجة الحمض الأخير متحولا

إلى حمض الأدبييك. ويتميز استخدام العامل المساعد البيولوجي بوفرة الناتج مما يمثل قيمة اقتصادية عالية.

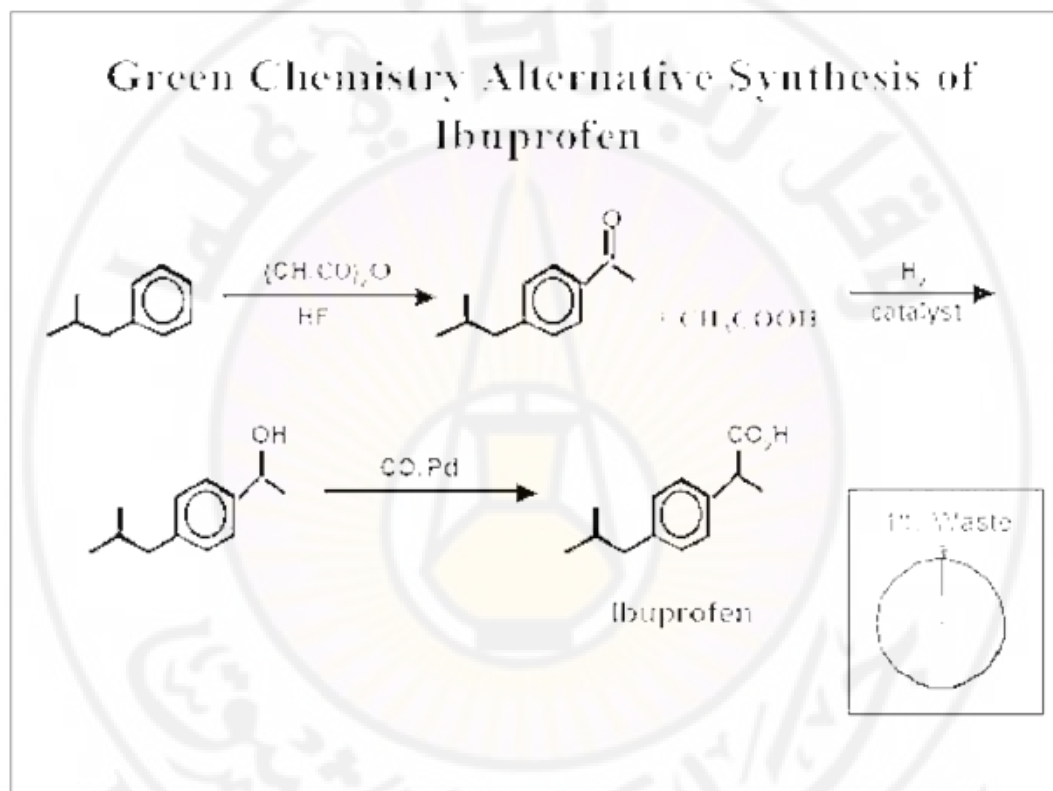
3.7.12 اصطناع الإيبوبروفين: (Ibuprofen)

أنتج وطور مركب الإيبوبرفين *Ibuprofen* بالطريقة التقليدية من قبل شركة (Boots Company of England) عام 1960. تعتمد هذه الطريقة في الصناعة على ست مراحل الشكل (6.12) وينتج عنها كميات كبيرة من المركبات الثانوية غير المرغوبة، وهذا يدعو إلى التخلص من هذه الطريقة التقليدية أو تعديلها. إن معظم النواتج الثانوية الحاصلة من هذه الطريقة هو نتيجة عدم اتحاد الكثير من الذرات الداخلة في التفاعل لإنتاج الإيبوبرفين المطلوب، وإنما ينتج مركبات ثانوية غير مطلوبة.



الشكل (6.12)

في عام 1991 طُوِّرت طريقة تعتمد على أسس الكيمياء الخضراء لصناعة الإيبوبروفين من قبل شركة (BHC)، التي تتم بثلاث مراحل فقط، إذ تتحد معظم الذرات الداخلة في التفاعل لإنتاج الإيبوبروفين، في حين لا يتجاوز نسبة المركبات الثانوية عن 1 % فقط. وهو يعدُّ اقتصاد ذرة جيد كما يوضح الشكل (7.12):



الشكل (7.12)

وأخيراً، تُنتج العمليات الكيميائية ملايين الأطنان من المواد والمخلفات الكيميائية الضارة التي بدورها تتطلب عمليات معالجة أو إعادة تدوير للتخلص منها، وهنا يظهر العبء الاقتصادي الكبير وتبرز المشكلة لأن قطاع الصناعة ملزم بإنفاق آلاف الملايين من الدولارات ليطبق ويحقق القوانين واللوائح المتعلقة بالمحافظة على البيئة، إذ تنفق بعض الشركات العملاقة في مجال الصناعات الكيميائية والبتروكيميائية سنوياً ما يقارب البليون دولار على الأمور المتعلقة بالمحافظة على البيئة، وهو مالا تنفقه على البحث والتطور، وهنا

يبرز ويتجسد دور الكيمياء الخضراء في معالجة مشكلة التلوث البيئي باستئصال المشاكل من جذورها، فبدلاً من معالجة التلوث والتحكم به و تقليصه بعد وقوع الحدث نجد أن الكيمياء الخضراء تركز على منع تكون الملوثات والمواد الضارة من الأساس وإيقافها، وهذا يؤدي إلى انعدام الحاجة لمعالجة هذه الملوثات والمشاكل المتعلقة بها وإزالتها. لذا فإن الكيمياء الخضراء في حال توظيفها بكفاءة سوف توفر مئات البلايين من الدولارات، وبهذا سوف تسهم في قوة الاقتصاد لتلك الدول. وهذا سوف يؤدي إلى حسن الأداء الاقتصادي للدول الفقيرة والدول النامية، إذ يكون بمقدور الدول النامية مساندتها ودعم مشاريعها التنموية، حيث يوجد تلازم وتوافق بين مفهوم التنمية المستدامة والكيمياء الخضراء، فيتحقق الرخاء الاقتصادي والبيئي على السواء، ويزداد الاعتماد على مصادر الطاقة المتجددة من أجل الحصول على المواد الخام الأولية اللازمة في الصناعات الكيميائية، وهذا يدعم التقانات الحيوية من خلال توفير التقانات التي تفيد في استعمال النباتات للحصول على الطاقة أو في التحويلات الحيوية والطاقة، مثل إنتاج الديزل الحيوي والبلاستيك الحيوي والأقمشة الحيوية النشطة، واستخدام غول الذرة كوقود للسيارات. وتدعم الطرائق الحديثة في إعادة تدوير المخلفات الحيوية مثل المعالجة بالتخمير الهوائي، واللاهوائي وعملية التخمير بالأحياء الدقيقة، وتصميم طرائق لتجميع النفط المتسرب في البحار، وطرائق للتخلص من نفايات الزيتون، وطرائق للري بالرشح تحت التربة، وطرائق لإنتاج الهيدروجين الحيوي مصدراً نظيفاً للطاقة.

وفي الختام، كما أنه لا تنمية بدون تصنيع ولا تصنيع بدون تلوث، إلا أن كل الشعوب تسعى إلى رفع مستواها المعيشي وتحقيق مستويات عالية من الرفاهية، وهنا تبرز مسؤولية الباحثين لمعالجة التلوث، وإيجاد وسائل علمية وتطبيقية تحفظ التوازن بين متطلبات الحياة العصرية واحتياجات الطبيعة والبيئة المحيطة. فالكيمياء الخضراء تهتم بالاستخدام الأمثل للمواد الخام في المجالات المختلفة على أساس إمكانية استخراجها وتجديد مواردها وتجنب ظهور ملوثات في أثناء عمليات التصنيع أو بعد الانتهاء، فضلاً عن التخلص الآمن من المخلفات في حالات استحالة تجنبها بشكل نهائي وتجنب استخدام المواد السامة أو الضارة، والبحث عن البدائل الآمنة في مجالات التصنيع المختلفة. وتُعنى الكيمياء الخضراء أيضاً بالتخلص الآمن من الملوثات عند المنبع، وهو ما نطلق عليه منع حدوث التلوث الأولي. ولا

يمكن أن يتأتى هذا إلا من خلال التعامل مع الملوثات عند نهاية مخارجها؛ أي قبل وصولها إلى الأماكن التي يمكن أن تحدث بها الآثار البيئية السالبة.

ويمكن القول: إن الكيمياء الخضراء وتطبيقاتها تشكل تحدياً جديداً أمام علم الكيمياء وعلم البيئة بالشكل الذي لا يسمح بالقول "مواد خالية من المواد الكيميائية" بل مواد كيميائية خضراء، ليطمئن الجميع أن علم الكيمياء رفيق الصحة والسلامة.

* * *



قائمة بالوحدات المستخدمة في هذا الكتاب

nm	نانو متر
M	الكتلة الجزيئية
$kJmol^{-1}$	كيلو جول لكل مول
$pp\ mv$	جزء في المليون بالحجم
$pp\ bv$	جزء في البليون بالحجم
$m^3mol^{-1}S^{-1}$	متر مكعب لكل مول لكل ثانية
$mol\ m^{-3}$	مول في المتر المكعب
ΔH	التغير في الإنثالبي
ΔG	التغير في الطاقة الحرة
ΔS	التغير في الإنتروبي
μg	ميكرو غرام
$J\ mol^{-1}\ K^{-1}$	جول لكل مول لكل درجة حرارة مطلقة
$mol\ m^{-3}S^{-1}$	مول لكل متر مكعب في كل ثانية
$\mu g\ m^{-3}$	ميكرو غرام في المتر المكعب
$g\ L^{-1}$	غرام في اللتر

kw	كيلو وات
$\mu mol L^{-1}$	ميكرو مول في اللتر
$mol L^{-1} Pa^{-1}$	مول في اللتر تحت الضغط الجوي
$mol cm^{-3} h^{-1}$	مول في السنتمتر المكعب في كل ساعة
$g y^{-1}$	غرام في السنة
$\mu g g^{-1}$	ميكرو غرام في كل غرام
$mg kg^{-1}$	ميلي غرام في كل كيلو غرام
$m mol g^{-1}$	ميلي مول لكل غرام

الوحدات القياسية الرئيسية في النظام الدولي (SI)

الوحدة	الرمز	القيمة
أتو	<i>atto</i>	10^{-18}
فيمتو	<i>femto</i>	10^{-15}
بيكو	<i>pico</i>	10^{-12}
نانو	<i>nano</i>	10^{-9}
ميكرو	<i>micro</i>	10^{-6}
ميلي	<i>milli</i>	10^{-3}
سنطي	<i>centi</i>	10^{-2}
ديسي	<i>deci</i>	10^{-1}
هكتو	<i>hecto</i>	10^2
كيلو	<i>kilo</i>	10^3
ميغا	<i>mega</i>	10^6
غيغا	<i>giga</i>	10^9
تيرا	<i>tera</i>	10^{12}
بيتا	<i>peta</i>	10^{15}
إكسا	<i>exa</i>	10^{18}



المراجع العربية:

1. فرانسوا قرديبيت، ماهر معلا 2009، البيئة بلغة الكيمياء. دار الرضا للنشر، دمشق سوريا
2. أحمد الشلاح، فؤاد الصالح 1994، التلوث البيئي والأمن الصناعي. منشورات جامعة دمشق.

المراجع الأجنبية:

1. Bioinorganic Chemistry, K, H. Reddy 2007 New Age International Publishers.
2. [1] <http://www.chemeddl.org/chemeddl/chemeddl.html>
[2] <http://www.chemeddl.org/chemeddl/chemeddl.html>
[3] <http://www.chemeddl.org/chemeddl/chemeddl.html>
3. Atkins •P. and J. dePaula. Physical Chemistry, 7th ed. Oxford: Oxford University Press •2001.
4. Benjamin• M. M. Water Chemistry. New York: McGraw-Hill• 2003
5. Biotechnology and Genomics, P. K. Gupta 2004 Rastogi Publication.
6. Environmental Chemistry, S. K. Banerji 2005 Prentica-Hall of India Publishing.
7. Bowker• R.P.C.• and H.D. Stensel• Phosphorus Removal from Wastewater• Noyes Data Crop. • New Jersey• 1991.
8. Bramstedt •K. •J. Gleason [et al.]. “Comparison of Total Ozone from the Satellite Instruments GOME and TOMS with Measurements from the Dobson Network 1996-2000.” Atmospheric Chemistry and Physics • vol. 3 (2003)• p. 1409.

10. Chiou, Cary T. Partition and Adsorption of Organic Contaminants in Environmental Systems. Chichester: John Wiley and Sons, 2002.
11. De Gruijl, F. R. [et al.]. "Health Effects from Stratospheric Ozone Depletion and Interactions with Climate Change," Photochemical and Photobiological Sciences, vol. 2 (2003), p. 354.
12. Eby, G. N. Principles of Environmental Geochemistry. Pacific Grove, CA: Brooks/Cole-Thomson Learning, 2004.
13. Finlayson-Pitts, B. J. and J. N. Pitts (Jr.). Chemistry of the Upper and Lower Atmosphere. New York: Academic Press, 2000.
14. Gary W. Vanloon and Stephen J. Duffy, Environmental Chemistry, OXFORD, ed. 2002.
15. Ghabbour, Elham A. and Geoffrey Davies (eds.). Humic Substances: Nature's Most Versatile Materials. New York: Taylor and Francis, 2004.
16. Harris, J. M. [et al.]. "Long Term Variations in Total Ozone Derived from Dobson and Satellite Data," Atmospheric Environment, vol. 37 (2003), p. 3167.
17. Lashof, D.A. and D.R. Ahuja, Relative contributions of greenhouse gas emissions to global warming. Nature, 344 (1990). 529-31.
18. Macdonald, R., D. Mackay, and B. Hickie. "Contaminant Amplification in the Environment" Environmental Science and Technology, vol. 36 (2002).

19. Penner, J., D. Hegg, and R. Leaitch, "Unraveling the Role of Aerosols in Climate Change," *Environmental Science and Technology*, vol. 35 (2001), pp. 332A-40A.
20. Salomons, W. and U. Forstner, eds., *Chemistry and Surface Water*, *Chemistry of Plant Protection 9*, Springer, Berlin: 1994.
21. Sawyer, C. N., P. L. McCarty, and G. F. Parkin, *Chemistry for Environmental Engineering and Science*, 5th ed., New York: McGraw Hill Companies, 2002.
22. Schwarzenbach, René P., Philip M. Gschwend and Dieter M. Imboden, *Environmental Organic Chemistry*, 2nd ed., New York: Wiley, 2003.
23. Smil, Vaclav, *Energy at the Crossroads: Global Perspectives and Uncertainties*, Boston, MA: MIT Press, 2003.
24. Spiro, T. G. and W. M. Stigliani, *Chemistry of the Environment*, 2nd ed., Upper Saddle River, NJ: Prentice Hall, 2003.
25. Tate, Robert L. (III), *Soil Microbiology*, 2nd ed., New York: John Wiley, 2000.
26. Wayne, R. P., *Chemistry of Atmospheres: An Introduction to the Chemistry of the Atmospheres of Earth, the Planets, and their Satellites*, 3rd ed., Oxford: Clarendon Press, 2000.
27. Wright, D. A. and P. Welbourn, *Environmental Toxicology*, Cambridge, MA: Cambridge University Press, 2001. (Environmental Chemistry Series; no. 11)



اللجنة العلمية:

أ. د عدنان شحادة

أ. د فرانسوا قررة بيت

أ.م. د لمياء معمولي

التدقيق اللغوي:

أ. د علي كردي

حقوق الطبع والترجمة والنشر محفوظة لمديرية الكتب والمطبوعات الجامعية