



وزارة التعليم العالي والبحث العلمي
Ministry of Higher Education and Scientific Research

جامعة قاصدي مرباح ورقلة
University of Kasdi Merbah Ouargla

كلية الرياضيات وعلوم المادة
Faculty of Mathematics and Sciences of matter



قسم الكيمياء

Department of chemistry

مذكرة مقدمة لنيل شهادة ماستر اكايمي

في الكيمياء

التخصص: كيمياء المحيط

من إعداد الطالبتين : بوزيان نجاة - دكمة حنان

بعنوان:

تطوير طريقة تحليلية باستخدام مطيافية الامتصاص الذري لتقدير
بعض المعادن الثقيلة في المياه الملوثة

نوقشت علنا يوم:.....

امام لجنة المناقشة المكونة من:

رئيسا	استاذ محاضراً- جامعة قاصدي مرباح ورقلة	زنخري لويزة
مناقشا	استاذ محاضراً- جامعة قاصدي مرباح ورقلة	زروقي حياة
مؤطرا	استاذ محاضراً- جامعة قاصدي مرباح ورقلة	هادف الدراجي
مساعد مؤطرا	استاذ محاضراً- جامعة قاصدي مرباح ورقلة	بالفار محمد الأخضر

الموسم الجامعي: 2021/ 2022

تشكرات

إلهي لا يطيب الليل إلا بشركك، ولا يطيب النهار إلا بطاعتك، ولا تطيب اللحظات إلا بذكرك ولا تطيب بعفوك، ولا تطيب الجنة إلا برويتك. لك الشكر أولاً وأخيراً على نعمة العلم التي منحتنا إياها، وعلى عونك وتسييد خطانا في اتمام هذا البحث.

نوجه الشكر إلى " والدينا العزيزين " لما قدموه لنا من مساندة ومجهود في تثبيت خطانا في مشوارنا التعليمي نسأل الله أن يحفظهم لنا.

ونتقدم بوافر الشكر في حق من بدل معنا جهده وأفادنا بخبرته وعلمه الواسع الأستاذ المشرف الدكتور " هادف الدراجي " بمساعدة الدكتور " بالفار محمد الأخضر " وقبولهما الإشراف على هذه المذكرة، وعلى توجيهاتهما ومساعدتهما لنا خلال مراحل هذا البحث فلهما منائق التقدير والاحترام، ويجعل الله عملهما في ميزان حسناتهم. كما نتقدم بجزيل الشكر إلى أعضاء اللجنة على منحهم لنا شرف رئاسة اللجنة، ومناقشة هذا البحث، جعل الله جهودهم في ميزان حسناتهم.

ونتوجه بجزيل الشكر والتقدير إلى جميع أساتذتنا الكرام الذين علمونا الأدب قبل العلم

نسأل الله أن يبارك فيهم وفي عملهم وأن يرعاهم ويحفظهم بحفظه.

وفي أخير نشكر كل زملائنا الطلبة الذين أزررونا وساندونا في إتمام هذا البحث، وفي المسار الدراسي ككل ولكل

من ساعدنا في إخراج هذا البحث سواء بالإرشاد والنصح،

ونسأل الله للجميع الإخلاص والتوفيق والسداد والقبول.

وصلى الله على محمد وعلى آله وصحبه وسلم



أهدي ثمرة عملي هذا:
إلى من حملتني وهنا على وهن ورفعتني بدعواتها
أمي أطلال الله في عمرها
إلى من حمل همي وحمل مسؤوليتي بكل عطف وحب
-الغالي والدي حفظه الله ورعاه
إلى شطري الثاني وظلي في الحياة
إلى رفقاء الدرب والمشوار الجامعي الشاق والحافل بالمصاعب والنجاحات
أصدقائي كلهم بأسمائهم

دكـمة حـنـان

اهدي حصيلة جهدي المتواضع الى:

من حدثني عن جمال الدنيا وسر وجودها من غرس في نفسي
القيم النبيلة والمثل العليا وكان بجانبني دائما ابي حفظه الله و اطال
في عمره

الى من حملت في ثنايا نفسها الطيبة بكل معانيها صاحبة القلب
الكبير من جعلت الجنة تحت قدميها امي الغالية حفظها الله واطال
في عمرها

والى جميع اخوتي واخواتي وزملائي وصديقاتي حبيباتي الهام
وسكينة ومسعودة ومدرسي في الدراسة

نجاة بوزيان

قائمة الاختصارات:

الأس الهيدروجيني	pH
الطلب الكيميائي للاكسجين	DCO
المواد العالقة	MES
وحدة الكثافة	g/cm ³
وحدة التركيز الكتلي	mg/l
وحدة التركيز المولي	g/mol
وحدة درجة الانصهار	F°
وحدة درجة الحرارة	C°
منظمة الصحة العالمية	WHO
منظمة حماية البيئة	EPA
مستوى الطاقة الارضي	E ₀
الطول الموجي	λ
شدة الشعاع	I
الامتصاصية	A
التركيز	C
طول المسار	L
معامل الامتصاص	ε
مطيافية الامتصاص الذري	AAS
الامتصاص الذري في الفرن الغرافيتي	GFAA
معامل الارتباط	RSD
حمض النيتريك	HNO ₃
حمض الهيدروكلوريك	HCL

قائمة الأشكال و الصور :

ص 13	مياه صرف صحي	الصورة (1-I)
ص 30	بعض المعادن الثقيلة	الصورة (1-II)
ص 33	معدن الرصاص	الصورة (2-II)
ص 34	معدن الزنك	الصورة (3-II)
ص 37	معدن النيكل	الصورة (4-II)
ص 38	معدن النحاس	الصورة (5-II)
ص 40	معدن المنغنيز	الصورة (6-II)
ص 41	معدن الكاديوم	الصورة (7-II)
ص 43	معدن الزئبق	الصورة (8-II)
ص 4	جزء الماء	الشكل (1-I)
ص 48	انتقال الذرة من المستوى الأرضي المستقرة إلى المستوى المهيج بامتصاصها لطاقة شعاع ضوئي	الشكل (1-III)
ص 48	عناصر الممكن تحليلها بواسطة الامتصاص الذري	الشكل (2-III)
ص 49	أنظمة مطيافية الكشف الذري	الشكل (3-III)
ص 51	تركيب اللهب	الشكل (4-III)
ص 52	التركيب الاساسي للجهاز	الشكل (5-III)
ص 58	تراكيز المعادن الثقيلة في الماء	الشكل (1-IV)
ص 58	متوسط تراكيز المعادن الثقيلة في الماء	الشكل (2-IV)
ص 62	تركيز ال As (mg/L)	الشكل (3-IV)
ص 63	تركيز Pb (mg/L)	الشكل (4-IV)
ص 63	تركيز Cd (mg/L)	الشكل (5-IV)
ص 64	تركيز Zn (mg/L)	الشكل (6-IV)
ص 64	تركيز Cu (mg/L)	الشكل (7-IV)
ص 65	تركيز Ni (mg/L)	الشكل (8-IV)

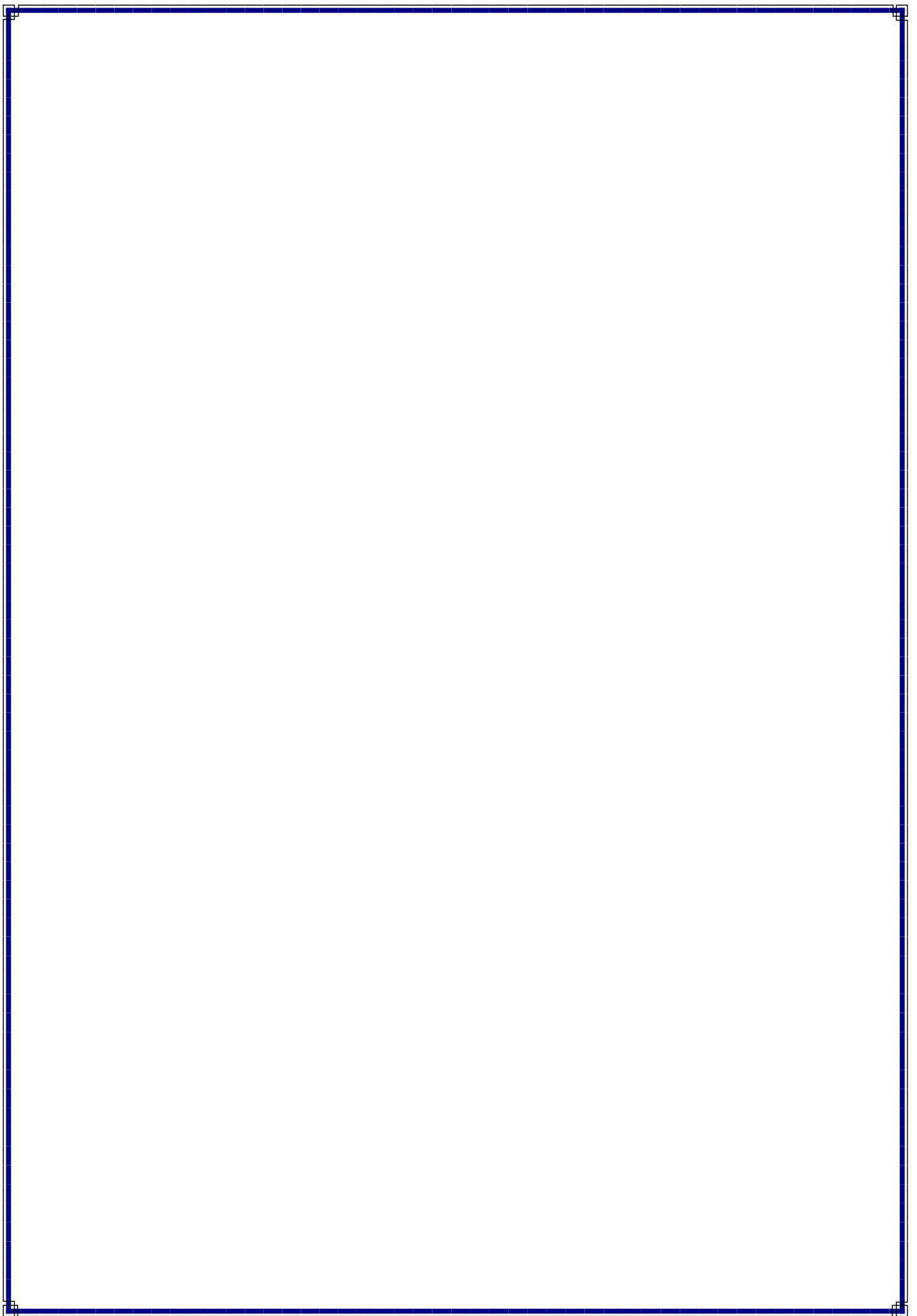
قائمة الجداول:

ص 17	بعض الامراض التي تسببها الكائنات الحية الدقيقة المرضة المتواجدة في مياه الصرف الصحي	الجدول (1-I)
ص 30	الجدول الدوري للعناصر	الجدول (1-II)
ص 31	تصنيف بعض المعادن الثقيلة حسب الكثافة و السمية	الجدول (2-II)
ص 32	متوسط قيم انبعاثات بعض المعادن الثقيلة في العالم	الجدول (3-II)
ص 44	الحد الأقصى لتركيزات المعادن الثقيلة المسموح بها في المياه والموصي بها من قبل منظمة الصحة العالمية (WHO) ومنظمة حماية البيئة (EPA)	الجدول (4-II)
ص 45	آثار المعادن الثقيلة على الصحة	الجدول (5-II)
ص 49	أشهر أنواع اللهب	الجدول (1-III)
ص 53	مقارنة بين طريقة اللهب و طريقة الفرن الجرافيتي	الجدول (2-III)
ص 57	شروط القياس	الجدول (1-IV)
ص 57	تراكيز المعادن و نسبة الانحراف المعياري النسبي في عينات المياه	الجدول (2-IV)

الفهرس:

	التشكرات
	الإهداء
	قائمة الاختصارات
	قائمة الأشكال والصور
	قائمة الجداول
ص 1	مقدمة عامة
	الفصل الأول: عموميات حول المياه الملوثة
ص 4	تمهيد
ص 4	I-1- تعريف الماء
ص 5	I-2- تلوث المياه
ص 5	I-2-1- التغير في الخواص الفيزيائية
ص 5	I-2-2- التغير في الخواص البيولوجية
ص 5	I-2-3- التغير في الخواص الكيميائية
ص 5	I-3- أنواع التلوث
ص 6	I-3-1- التلوث الطبيعي
ص 6	I-3-2- التلوث الفيزيائي
ص 6	I-3-3- التلوث البيولوجي
ص 7	I-3-4- التلوث الكيميائي
ص 7	I-3-5- التلوث الحراري
ص 7	I-3-6- التلوث الإشعاعي
ص 8	I-4- مصادر التلوث
ص 8	I-4-1- التلوث بالأمطار الحامضية
ص 9	I-4-2- التلوث بالمواد المشعة
ص 9	I-4-3- التلوث بالمبيدات
ص 10	I-4-4- التلوث بالمخلفات الصناعية السائلة (مياه الصرف الصناعي)
ص 11	I-4-5- التلوث بالنفط ومشتقاته
ص 11	I-4-6- التلوث بالأسمدة و المخصبات الزراعية
ص 12	I-4-7- التلوث بالمخلفات البشرية السائلة (مياه الصرف الصحي)
ص 13	I-5- مياه الصرف الصحي
ص 13	I-5-1- تعريف المياه العادمة (مياه الصرف الصحي)
ص 14	I-5-2- الخواص الأساسية للمياه الملوثة
ص 15	I-5-3- أنواع مياه الصرف
ص 17	I-6- بعض الأمراض التي تسببها الكائنات الحية الدقيقة الممرضة المتواجدة في مياه الصرف الصحي
ص 19	I-7- معالجة المياه المستعملة
ص 19	I-7-1- طرق معالجة المياه المستعملة
ص 20	I-7-2- المعالجة الأولية
ص 22	I-7-3- المعالجة الثانوية (البيولوجية)
ص 22	I-7-3-1- طرق المعالجة المركزة
ص 23	I-7-3-2- طرق المعالجة الموسعة
ص 26	I-7-4- المعالجة الثالثية
ص 26	I-7-4-1- نزع الفسفور
ص 27	I-7-4-2- التطهير
	الفصل الثاني: المعادن الثقيلة
ص 29	تمهيد
ص 29	II-1- تعريف المعادن الثقيلة
ص 31	II-2- تصنيف المعادن الثقيلة

31 ص	3-II-3- مصادر العناصر الثقيلة في البيئة المائية
32 ص	II-3-1- المصادر الطبيعية
32 ص	II-3-2- المصادر البشرية
33 ص	II-4-4- لمحة عن عناصر الثقيلة
33 ص	II-4-1- الرصاص
33 ص	II-4-1-1- مصادر الرصاص
34 ص	II-4-2- الزنك
35 ص	II-4-2-1- مصادر الزنك
36 ص	II-4-2-2- الخصائص البيولوجية و السمية للزنك
36 ص	II-4-3- النيكل
37 ص	II-4-3-1- مصادر النيكل
38 ص	II-4-4- النحاس
38 ص	II-4-4-1- وجوده في الطبيعة
38 ص	II-4-4-2- خامات النحاس
39 ص	II-4-4-3- تطبيقات النحاس في الحياة
39 ص	II-4-5- المنغنيز
40 ص	II-4-5-1- استخدام الانسان للمنغنيز في الدورات البيولوجية و سميته
40 ص	II-4-6- الكاديوم
41 ص	II-4-6-1- استخدامات الانسان للكاديوم في الدورات البيولوجية و سميته
42 ص	II-4-7- الزئبق
43 ص	II-4-7-1- تأثير الزئبق على البيئة
43 ص	II-4-7-2- تأثير الزئبق على الصحة
45 ص	II-5- آثار المعادن الثقيلة على صحة الانسان
	الفصل الثالث: عموميات حول مطيافية الامتصاص الذري
47 ص	تمهيد
48 ص	III-1- عملية الامتصاص الذري
49 ص	III-2- أنواع اللهب
50 ص	III-3- تركيب اللهب
51 ص	III-4- الامتصاص الذري في الفرن الجرافيتي
51 ص	III-5- مبدأ جهاز الامتصاص الذري
52 ص	III-6- مكونات جهاز الامتصاص الذري
53 ص	III-7- تطبيقات جهاز الامتصاص الذري
	الفصل الرابع: دراسة احصائية للمقالات الاكاديمية
55 ص	تمهيد
55 ص	IV-1-المقال 1: قياس تراكيز المعادن الثقيلة في المياه الجوفية
57 ص	IV-1-1- النتائج
59 ص	IV-1-2- مناقشة النتائج
60 ص	IV-2-المقال 2: التحليل الطيفي لامتصاص الذري للمعادن الثقيلة في المياه بموقع الدورة لتعدين الجبس، ولاية يوبي ، نيجيريا
60 ص	IV-2-1- طريقة العمل
61 ص	IV-2-2- النتائج والمناقشة
65 ص	IV-2-3- مناقشة النتائج
66 ص	IV-2-4- المناقشة العامة للدراسين
	الخلاصة
	المراجع
	الملاحق
	الملخص



مقدمة عامة

الماء ركن اساسي من الاركان التي تهئ الظروف الملائمة للحياة واستمرارها . فهو عبارة عن مركب كيميائي يتميز بخواص فيزيائية و كيميائية تجعله من اهم المصادر الطبيعية المنتشرة على سطح الكرة الارضية وفي باطنها وفي الغلاف الجوي.[1]

تحتل المياه ما يقارب 70% من سطح الأرض و هي تمثل مورداً حيوياً و أساسياً لحياة الكائنات الحية (انسان، حيوان، نبات...) [2]. الماء هو مركب كيميائي ينتج من تفاعل غاز الأوكسجين و الهيدروجين , لكن لا يقتصر على كونه مركبا من هذين العنصرين بل يحتوي على مواد أخرى ذائبة بنسب قليلة , فالمياه تنساب فوق القشرة الأرضية لتتفاعل مع المعادن التي تحتويها التربة و الصخور , حيث تذوب في الماء السطحي و الجوفي و تكون على شكل أملاح ذائبة و مواد عالقة و توجد في الماء على شكل أيونات سالبة و موجبة.[3]

بالرغم من اهمية الماء للحياة سواء للشرب او الري او للصناعة و الاستعمال الواسع في الكثير من المجالات الاخرى نجد ان الانسان يقوم بتلويثها وجعلها غير صالحة للاستخدام ويؤكد ذلك برمي النفايات في البيئة دون معالجة ناهيك عن الزيادة السكانية و التوسع العمراني و النمو الاقتصادي و الصناعي التي تسبب زيادة في كميات الماء المستخدمة في البيوت و الصناعة و الزراعة , لقد اسهمت كل هذه العوامل في زيادة الضغوط على بيئتنا المائية الطبيعية كما وكيفا, ما يزيد الامر خطورة طرح كميات كبيرة من مياه الصرف المختلفة في مواقع قريبة من مصادر المياه النظيفة مما يؤدي الى تلوثها بالمبيدات و الملوثات المعدنية المختلفة , واصبح التلوث المعدني شائعا ويشكل مشكلة خطيرة بسبب تلوث البيئة بعد تلوث المياه واحد من اكبر المشاكل البيئية التي تواجه الانسان في هذا العصر , فأصبحت هذه المياه اقل صلاحية بسبب تغير خصائصها الفيزيائية و الكيميائية .[4]

و يأخذ تلوث المياه صوراً متعددة كالتسمم بالفضلات العضوية و المبيدات أو المنظفات أو التلوث الناتج عن الاثراء الغذائي أو التلوث الحراري أو التلوث بالمواد النفطية أو غيرها من الصناعات المختلفة التي لا مجال لحصرها هنا . و مؤخراً أدت الانشطة المحلية و الزراعية و الصناعية المتزايدة في جميع أنحاء العالم الى اطلاق ملوثات مختلفة أبرزها المعادن

مقدمة عامة

الثقيلة السامة في البيئة المائية حيث يعد حدوث التلوث بالمعادن الثقيلة في البيئة من أكبر المشاكل التي يواجهها الانسان بسبب سميتها و أثارها المسببة للأمراض للكائنات الحية [5] إن وجود هذه العناصر في الماء بكميات تفوق معدلها الطبيعي تسبب مشاكل في البيئة و الغذاء و تضر الانسان و الكائنات الحية لذلك من الضروري تقدير و إزالة هاته العناصر الملوثة للمياه لحماية البيئة. [6]

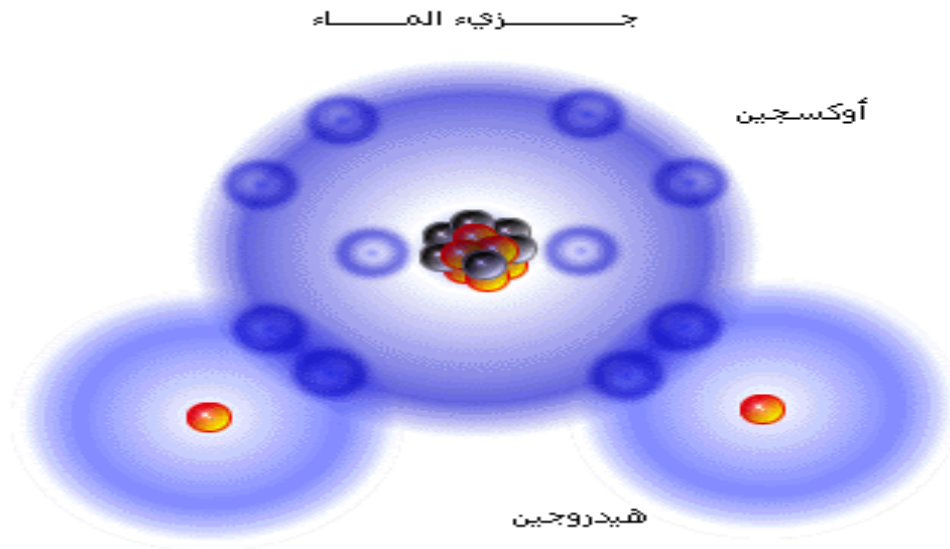
الفضل الأول

تمهيد:

يتأثر الماء كما و نوعا من جميع النشاطات الأدمية على الأرض , فتلوث الماء ظاهرة نتيجة النشاطات الأدمية قديمة قدم الهضاب و التلال , فالتطور الصناعي و التمدن و النشاطات التتموية جلبت أزمة حقيقية للماء.[7]

1-1- تعريف الماء :

تتكون جزيئات الماء من ذرات هيدروجين و ذرات أكسجين , حيث عند اتحاد ذرتين من الهيدروجين مع ذرة واحدة من الاكسجين يتكون المركب الكيميائي H_2O الماء , كما يحتوي الماء النقي على مواد أخرى بجانب الهيدروجين و الاكسجين العاديين فهو يحوي مثلا على نسبة ضئيلة جداً من الديوتريوم و هو ذرة هيدروجين تزن أكثر من ذرة الهيدروجين العادي , و يسمى الماء المتكون من اتحاد الديوتريوم مع الاكسجين بالماء الثقيل.[7]



الشكل (1-1): جزيء الماء

1-2- تلوث المياه:

يقال أن الماء ملوث إذا ما احتوى على مواد غريبة سواء كانت صلبة أو سائلة أو غازية أو كائنات دقيقة مثل البكتيريا أو الطحالب أو الطفيليات ، و تغير المواد و الخواص الطبيعية و الكيميائية او البيولوجية للماء ، بحيث يصبح ماء غير صالح للشرب والاستهلاك و جميع الاستعمالات.[7]

1-2-1- التغير في الخواص الفيزيائية:

هو مجموعة التحولات التي تطرأ على المياه كاللون و الطعم و الرائحة و الناقلية الكهربائية و القساوة و درجة الحرارة و جميع الخواص التي تندرج تحت الخواص الفيزيائية للمياه. [8]

1-2-2- التغير في الخواص البيولوجية:

هذا التغير يشمل طبيعة و تعداد البكتيريا و الطفيليات و الفيروسات التي يمكن ان تتواجد في المياه.

1-2-3- التغير في الخواص الكيميائية:

وهو التغير من حيث المكونات و الطبيعة و تراكيز المعادن و الشوارد و الأملاح والرقم الهيدروجيني (pH) و القلوية و غيرها من الخواص الكيميائية و الاشعاعية.[8]

1-3- أنواع التلوث:

يتعرض الماء الى عدة أنواع من التلوث يمكن تقسيمها الى ست أقسام:

1-3-1- التلوث الطبيعي:

التلوث الطبيعي للمياه متواجد في كل مكان و زمان, و ينتج هذا التلوث من مخلفات الحيوانات و النباتات . فكلما تدفقت المياه الجارية على السطح تلتقط فضلات عضوية و رواسب و مواد معدنية مختلفة , وقد شارك الانسان في زيادة التلوث من خلال نشاطاته التي تحد من الغطاء النباتي كقطعه للأشجار و الغابات مما يحدث خلل في النظام الايكولوجي , و يزيد من نسبة الجريان السطحي و وصول الملوثات الطبيعية العضوية و المعدنية الى الأنهار و البحيرات.[7]

1-3-2- التلوث الفيزيائي:

ينتج عن تغير المواصفات القياسية للماء عن طريق تغير درجة حرارته أو ملوحته, أو زيادة المواد العالقة به سواء كانت من أصل عضوي أو غير عضوي, و تنتج زيادة ملوحة الماء غالباً عن زيادة كمية التبخر لماء البحيرات أو الأنهار في الأماكن الجافة دون تجديد لها أو في وجود قلة مصادر المياه, كما ان التلوث الفيزيائي الناتج عن ارتفاع درجة الحرارة, يكون في غالب الاحوال نتيجة صب مياه تبريد المصانع و المفاعلات النووية القريبة من المسطحات المائية , مما ينتج عنه زيادة في درجة الحرارة و نقص كمية الاكسجين , مما يؤدي الى موت الكائنات الحية في هذه الأماكن.[9]

1-3-3- التلوث البيولوجي:

يقصد بالتلوث البيولوجي للماء وجود كائنات حية مرئية او غير مرئية بالعين المجردة , نباتية كانت ام حيوانية في البيئة المائية العذبة او المالحة السطحية او الجوفية . و التلوث الذي يحدث للماء غالباً يكون بفعل بعض انواع الكائنات الحية الدقيقة المسببة للأمراض مثل:

البكتيريا , الطفيليات , الطحالب , او بفعل الكائنات الحية المائية النباتية و الحيوانية التي تتواجد في المياه و تنتج ملوثات من الكائنات الممرضة عن اختلاط فضلات الانسان و الحيوان في الماء بطريقة مباشرة عن طريق صرفها مباشرة في المسطحات العذبة او المالحة أو بطريقة غير مباشرة عن طريق اختلاطها بمياه الصرف الصحي أو الزراعي. و يؤدي وجود هذا النوع من التلوث الى الاصابة بالعديد من الامراض لذا يجب عدم استخدام هذه المياه في الاغتسال او الشرب بعد معالجتها بمواد التطهير المختلفة مثل : الكلور , الاوزون, الاشعة فوق البنفسجية و الترشيح بالمرشحات الميكانيكية و غيرها من نظم المعالجة و التنقية.[9]

1-3-4- التلوث الكيميائي:

يعرف التلوث الكيميائي بأنه حين يصبح للماء تأثير سام نتيجة وجود مواد كيميائية خطيرة فيه و ينتج هذا النوع من التلوث نتيجة وجود كميات زائدة أو نقص الأملاح المذابة و الاحماض و الفلوريدات و الفلزات و المواد العضوية و الاسمدة و المبيدات الحشرية [10], و يعد هذا النوع من التلوث من أخطر المشاكل التي تواجه الانسان.

1-3-5- التلوث الحراري:

ينتج بسبب الارتفاع الزائد في درجة الحرارة , و يؤثر على كثافة و لزوجة المياه و يتحكم في التيارات المائية و كمية الغازات الذائبة و pH , قد تؤدي هذه الزيادة الى اصابة الانسان و الحيوان و النبات ببعض الاضرار و خاصة الأسماك و البرمائيات كالضفادع و الزواحف [11].

1-3-6- التلوث الإشعاعي :

هو تركز العناصر المشعة في جسم الكائن الحي , و ذلك ناتج عن النشاط الإشعاعي الذي تسببه المواد المشعة لمختلف المناجم و المخلفات

الصناعية و التفجيرات النووية , كما تعد المحطات النووية و المستشفيات و مراكز الابحاث العلمية من أهم مصادر البشرية لهذا التلوث , أما طبيعياً فقد تكون المياه السطحية الي يحتمل احتوائها على عناصر مشعة طبيعياً كاليورانيوم و الراديوم. [12]

1-4- مصادر تلوث المياه

تتعرض المياه للتلوث من مصادر متعددة ومختلفة حسب نوعيات المياه و خصائصها و مواقعها , و من أهم هذه المصادر ما يلي:

1-4-1- التلوث بالأمطار الحامضية:

هي الامطار الملوثة بالغازات الحمضية خاصة اكاسيد الكبريت و التي تتحول نتيجة سلسلة من التفاعلات الى حمض الكبريتيك , و اكاسيد النيتروجين التي بدورها تتحول الى حامض النيتريك (ناتجة من انبعاث الغازات نتيجة عملية احتراق الوقود من الصناعات المختلفة) , و تعود هذه الاحماض الى التربة و مختلف مصادر المياه في الطبيعة , و تؤدي الى حدوث اضرار بمياه المسطحات المائية خاصة المقفلة نتيجة رفع حموضتها مما يؤثر على الاسماك و الكثير من الكائنات الحية الاخرى, و تؤثر كذلك الامطار الحمضية على مياه الشرب عن طريق تسببها في تآكل بعض القنوات فتزداد نسبة الرصاص في مياه الشرب , و يؤدي كذلك تآكل القنوات الى تسرب مياه الصرف الصحي و اختلاطها بمياه الشرب . كما تتسبب هذه الامطار بإذابة بعض المعادن الثقيلة و المواد السامة مثل: الرصاص , الزئبق و الألمنيوم , النترات من التربة حاملة اياها الى الانهار و البحيرات و البحار, و كذلك المياه الجوفية مسببة اضراراً للكائنات الحية و صحة الانسان. [13]

1-4-2- التلوث بالمواد المشعة:

يمكن ان يكون هذا النوع من التلوث طبيعيا او من صنع الانسان . حيث تنتج هذه الملوثات من المعامل و المستشفيات و من المناجم, او قد تصدر من النظائر المشعة تحدث طبيعيا في الماء .

ينقسم هذا النوع من التلوث الى قسمين هما:

1-4-2-a - المصادر الطبيعية للمواد المشعة :

الأشعة الكونية

الإشعاعات الناتجة من التربة

المواد المشعة الموجودة في الطعام و داخل جسم الانسان

1-4-2-b - المصادر المستخدمة أو الاصطناعية:

الإشعاعات المستخدمة في مجال العلوم الصحية

المفاعلات النووية

الأسلحة النووية

مصادر أخرى [7]

1-4-3- التلوث بالمبيدات: تعد المبيدات المستخدمة في مكافحة الآفات الزراعية من اخطر

الملوثات اكثرها انتشارا، ويؤدي الاسراف في استخدامها الى تلوث التربة الزراعية ، فغالبا ما يبقى جزء كبير من هذه المبيدات في التربة ، ولا يزول اثرها الا بعد سنوات ، وقد تحمل مياه الامطار بعض من هذه المبيدات من التربة الى المجاري المائية ، حيث تسبب اضرار كبيرة

للكائنات الحية الموجودة بها ، وقد تضر ايضا كل من الحيوان والانسان ، كذلك تمتص النباتات المزروعة بالتربة جزء من هذه الملوثات و تقوم بتخزينها في انسجتها ، ومن ثما تنتقل الى الحيوانات التي تتغذى على تلك النباتات.[14][15]

1-4-4- التلوث بالمخلفات الصناعية السائلة (مياه الصرف الصناعي):

تعرف المخلفات الصناعية السائلة بانها المخلفات الناتجة من النشاط الصناعي والخارجة من عمليات التصنيع المختلفة التي تكون في صورة سائلة وتحتوي معظم هذه المخلفات على نسبة كبيرة من المياه وقليل من المواد الصلبة الذائبة. [7]

حيث تقوم المنشآت الصناعية بصرف مخلفاتها ونواتجها الثانوية بدون معالجة في المجاري المائية ، ويعد هذا خطر حقيقيا على المصفوفة البيئية وذلك لاحتوائها على مركبات كيميائية سامة ، ومما يزيد من هذه الخطورة ان اغلب هذه المركبات شديدة الثبات وذات اثر طويل ومن بين هذه المواد نذكر : الاحماض ، القواعد، المنظفات الصناعية ،مركبات الفوسفور والمعادن الثقيلة السامة . [14][15]

يسبب تلوث المياه بالملوثات الكيميائية الصناعية مشاكل خطيرة على الكائنات الحية لانه من اخطر انواع التلوث وقد برز كنتيجة طبيعية للتقدم الصناعي الهائل وخاصة في مجال الصناعات الكيميائية. [14]

1-4-5- التلوث بالنفط ومشتقاته: أصبحت المياه في قاع البحار والمحيطات مستودعا

للملوثات والنفايات الصلبة والسائلة والغازية , ويعد التلوث البترولي للبحار والمحيطات من اشد انواع تلوث البيئة المائية .

تعددت اسباب تلوث الماء بالنفط ومشتقاته وفيما يلي نورد اهم هاته الاسباب :

✚ حوادث ناقلات النفط

✚ تفريغ مياه التوازن التي تعبأ بها الناقلات وهي فارغة

✚ تسرب النفط اثناء تحميل وتفريغ الناقلات

✚ تسرب النفط نتيجة كسر الانابيب والخزانات النفطية

✚ النفط المتسرب نتيجة الحفر في قاع البحار و ما يصاحبها من حوادث

✚ طرح مخلفات مصافي النفط و معامل التكرير الشاطئية و مصانع البيتروكيمياويات

• يمكن تصنيف التلوث النفطي للماء الى صنفين :

1-4-5-a - التلوث غير المعتمد: ويشمل حوادث الناقلات وحوادث انفجار الانابيب

النفطية

1-4-5-b - التلوث المعتمد: يشمل القاء المخلفات النفطية من صهاريج النفط ونفايات

محطات تكرير النفط.[7]

1-4-6- التلوث بالأسمدة و المخصبات الزراعية:

تزداد الكثافة السكانية في العالم يوما بعد يوم ومنها تزايد الطلب على الغذاء , وهذا ما

دفع بالمزارعين الى استخدام انواع المخصبات المختلفة لزيادة خصوبة التربة و زيادة

انتاجها من المحاصيل المختلفة و التي يعتمد عليها الانسان في حياته , حيث استخدام هذه المخصبات بطريقة غير محسوبة يتبقى منها جزء هائل في التربة و بالتالي تلوثها , فعند ري التربة المحتوية على زيادة من المخصبات فإن جزء منه يذوب في مياه الري و يتم غسله من التربة بمرور الوقت حتى يصل في النهاية الى المياه الجوفية في باطن الارض.

يمكن تصنيف الاسمدة الى مجموعتين , الاسمدة الطبيعية و الاسمدة الاصطناعية , كما يتم تقسيم الاسمدة طبقا للتركيب الكيميائية الى ثلاث مجموعات:

- الاسمدة الفوسفاتية و تحتوي على الفوسفور كعنصر أساسي يعبر عنها بالرمز $P_2O_5\%$
- الأسمدة النيتروجينية (الآزوتية) و تحتوي على النيتروجين كعنصر أساسي و يعبر عنها بـ $N_2\%$
- الأسمدة البوتاسيومية و تحتوي على البوتاسيوم كعنصر أساسي و يعبر عنها بـ $[7].K_2O$

1-4-7- التلوث بالمخلفات البشرية السائلة (مياه الصرف الصحي) :

هي المياه الناتجة من المجاري المستعملة و التي تتكون من فضلات دورات المياه التي تحتوي على فضلات عضوية و شوائب و منظفات صناعية و بكتيريا, و كذا فيروسات, وكائنات دقيقة....., و هي مياه استخدمت في اغراض مختلفة من مصانع و خلفه, و يتم التخلص من هذه المياه في الكثير من الدول عن طريق تصريفها في المسطحات المائية المختلفة دون معالجتها, بالرغم من خطورة هذا الامر , حيث تكون هذه المياه ملوثة بالمواد العضوية و المواد الكيميائية و بعض انواع البكتيريا الضارة , بالإضافة الى المعادن الثقيلة الاكسجين في الماء و موت الاسماك و

الاحياء المائية و تعفن المياه , كما تساهم في انتقال الكثير من مسببات الامراض الخطيرة المتنقلة عبر المياه و التي يمكن ان تصل للإنسان و تصيبه من جراء هذا تلوث. [7]

1-5- مياه الصرف الصحي:

1-5-1- تعريف المياه العادمة (مياه الصرف الصحي):

هي مياه صادرة من الاستخدامات البشرية (منزلية, صناعية) , و يطلق عليها ايضا مياه المجاري او الصرف الصحي لأنها في الغالب تصرف في شبكة المجاري العامة في المدينة, وتكون هذه المياه ملوثة بواسطة مواد تغير من خصائصها الكيميائية او تغير من طبيعتها مما يجعلها غير صالحة للاستعمال من طرف الإنسان او الحيوانات او النباتات او الكائنات التي تعيش في البحار و المحيطات.

تحتوي مياه الصرف مما يزيد عن 99% ماء و الباقي عبارة عن خليط من مواد ذائبة و غروية و جسيمات عضوية و غير عضوية بالإضافة الى كائنات حية صغيرة (مكروبات, فيروسات, بكتيريا, فطريات) هذا الخليط هو الذي يحدد نوعية الماء الطبيعية و الكيميائية و البيولوجية . [16][17]



الصورة (1-1): مياه صرف صحي

1-5-2- الخواص الأساسية للمياه الملوثة:

يذوب الماء اغلب المواد و بشتى حالاتها (الصلبة , السائلة , الغازية) . فمياه الامطار

أثناء سقوطها تنتشعب بالعديد من الغازات المتواجدة في الجو, أما المياه الجارية في جوف الارض او سطحها فإنها تذيب الكثير من الاملاح المعدنية و المركبات العضوية لذلك يوجد في الماء مواد مختلفة و متنوعة و من أهمها:

1-5-2-a- الشوائب الصلبة المعلقة

هي أجسام صلبة ذات طبيعة معدنية كالرمال و التراب أو عضوية كبقايا النبات و الحيوان او حيوية مثل البكتيريا, تكون هذه الاجسام أعلى كثافة من الماء , حيث ان بقائها بشكل معلق مرتبط بحركة المياه فكلما كانت تلك الحركة أقوى ازدادت امكانية بقاء الاجسام المعلقة في الوسط المائي و تتعرض لفعل الترسيب او التركيز عند هدوء حركة المياه.

1-5-2-b- المواد الصلبة المنحلة

و تشمل الاملاح المعدنية المنحلة مثل: الكبريتات , الكربونات و الكلوريدات..... , و

المركبات العضوية الطبيعية الناتجة عن انحلال البقايا النباتية و الحيوانية.[18]

1-5-2-c- الغازات المنحلة

و من اهم هذه الغازات غاز الاكسجين , غاز الازوت , غاز ثاني أكسيد الكربون و

غاز كبريت الهيدروجين.

1-5-2-d- الأحياء الدقيقة : هي أجسام حية دقيقة كالفيروسات و البكتيريا و الطحالب....

, هذه الاجسام مسؤولة عن تفكيك المادة العضوية الموجودة في الماء. [19]

1-5-3- أنواع مياه الصرف

هناك عدة أنواع لمياه الصرف و من أهمها:

1-5-3-a- مياه الامطار الملوثة

تسقط الامطار ملوثة بسبب الملوثات المتواجدة في الجو, فالمناطق الصناعية تكون ملوثة

بدرجة كبيرة في المناطق التي تتواجد بها المصانع الكيميائية كثيراً , هذه الامطار تسقط على

الاراضي الزراعية و منها ما يسقط على الطرقات و أسطح المنازل , بالتالي هي عامل لا يصلح

الرمال الى شبكات الصرف عن طريق بالوعات الشوارع, تكون هذه المياه محملة ببعض المواد

العالقة. [8]

1-5-3-b- مياه غسيل الشوارع

تصرف مياه غسيل الشوارع في البالوعات ومنها الى شبكات الصرف, أين تحمل معها الرمال و

الاوراق و مما تجره امامها في الطرقات.

1-5-3-c- المياه الصناعية

وهي مياه صرف المصانع المختلفة في المدن، تختلف كمياتها من مصنع لآخر حيث ان المياه المستعملة في التبريد تكاد تكون خالية من الشوائب في حين المخلفات الناتجة من الصناعات المختلفة تكون ذات تركيز عالي من المواد العالقة الذائبة، تختلف هذه المياه في طبيعتها عن المياه المنزلية و ذلك لاحتوائها على مواد كيميائية و سامة كما تطلق روائح كريهة و سامة خاصة عند ارتفاع درجة الحرارة.[19]

1-5-3-d- مياه الرشح

تتمثل في مياه السيول التي قد تدخل مواسير الصرف خلال الوصلات غير المتقنة او من خلال غطاء الماسورة نفسها اذا كان مساميا.

1-5-3-e- مياه الصرف المنزلي

ناتجة من مختلف الاستعمالات المنزلية للماء ، وتحمل خاصية التلوث العضوي، وتنقسم الى قسمين:

➤ مياه صادرة عن الحمامات و المطابخ ، تكون غنية بالمنظفات ، الدهون و الصابون و

شوائب أخرى.

مياه النفايات التي تعبر المراحيض , تكون غنية بمختلف المواد العضوية الأزوتية و

الفيروسات الخطيرة.[20]

6-1- بعض الامراض التي تسببها الكائنات الحية الدقيقة الممرضة المتواجدة في

مياه الصرف الصحي

الجدول (1-1): بعض الامراض التي تسببها الكائنات الحية الدقيقة الممرضة

المتواجدة في مياه الصرف الصحي [7]

Diseases associated with pathogenic micro-organisms found in domestic sewage type	Diseases or syndrome caused
BACTERIA	
Aeromonas hydrophila	Enteritis(inflammation of the intestine)
Campylobacter	Diarrhea , Enteritis
Clostridium perfringens	Enteritis (indicatour)
Escherichia coli	Diarrhea, Enteritis
Staphlococcus aureus	Skin infections

Shigella(4 species)	Diarrea , Enteritis
HELMINTHS	
Ascaris lumbicoides	Ascariasis
Ancylostoma duodenale	Hookworm infections
Trichuris trichura	Trichiriasis
Taenia	Taeniasis
Toxocara	Abdominal pains
Strongyloides	Abdominal pains
PROTOZOANS	
Entamoeba histolytica	Chronic diarrhea Enteritis
And coli	Liver abscess ,dysentery
Giardia lamblia	Enteritis, Giardiasis
Cryptosporidium	Diarrhea,enteritis
Ballantidium coli	Diarrhea , enteritis
Naegleria fowleri	Meningoencephalitis
VIRUSES	
Polioviruses(3 types)	Meningitis, Paralysis
Echoviruses(34 types)	Diarrhea, meningitis
Coxsackieviruses A and	Chronic fatigue , conjunctivitis, Meningitis

Hepatitis A and E	Epidemic hepatitis
Rotaviruses(+4 types)	Enteritis

[7]

7-1- معالجة المياه المستعملة

تمهيد: لضمان صحة الانسان و الكائنات الحية و حماية الصحة العامة من التلوث و يجب علينا

معالجة المياه المستعملة و إعادة استخدامها في المجال الصناعي و الزراعي .

1-7-1- طرق معالجة المياه المستعملة

1-7-1-a - المعالجة التمهيدية:

يتم فيها التخلص من المواد الخشنة (الاغصان و الاوراق.....) و المواد التي تعيق

خطوات المعالجة اللاحقة, و تشمل هذه المعالجة:

❖ المصافي:

تستخدم لاستخراج النفايات الضخمة عن طريق تتابع شبكات ذات ثقوب أكثر دقة , و يتم

التخلص منها بالتجفيف و الحرق او الردم.

❖ أحواض حجز الرمل:

الغرض منها حماية الأجزاء الميكانيكية (مضخات) ضد التآكل و ترسيب المواد غير

العضوية الى قاع الاحواض مثل : حبيبات التربة و الرمال و الشوائب حيث تمرر مياه

المخلفات السائلة في أحواض ترسيب رملية بسرعة مناسبة لتترسب المواد العالقة أما المواد

العالقة تضل في الماء .

❖ نزع الزيوت و الشحوم:

يتم التخلص من المواد الطافية كالزيوت و الشحوم , و يجرى في نفس حوض حجز الرمال

السابق , نزع الدهون و الزيوت المتواجدة على السطح. يتم حرق الزيوت التي تم جمعها (حالة

معالجة النفايات السائلة في المناطق الحضرية) او إعادة تدويرها لتصنيع الصابون او

المنظفات وفقاً لوجودتها (حالة بعض النفايات السائلة الصناعية).

1-7-2- المعالجة الأولية:

تتم فيها المعالجة الفيزيوكيميائية لهدف استخراج اكبر كمية من المادة العالقة و تسوية

المواد العضوية بسهولة و تمر هذه المعالجة على ثلاث طرق ممكنة للعلاج:[21]

❖ التركيز(عملية فيزيائية): مبدأ الفصل بين الصلب و السائل هو الجاذبية, المادة العالقة او

الغروية تميل الى الفصل عن السائل عن طريق الترسيب.

❖ الطفو (عملية فيزيائية):

على عكس التركيز , الطفو هو عملية فصل صلب-سائل أو سائل-سائل , للجسيمات التي

تملك كتلة حجمية أقل من الكتلة الحجمية للسائل المحتوي عليه.

❖ التركيز باستعمال التخثر-الدمجي (عملية فيزيوكيميائية):

الهدف من هذه المرحلة هو تحسين خواص المخلفات السائلة و تهيئتها لمرحلة المعالجة

البيولوجية, حيث تتم عن طريق تقنيات التخثر و التلبد (تجميع الجزيئات العالقة) و ذلك لزيادة

الترسيب للحصول على اكبر كتلة , و يتم في احواض الترسيب الابتدائي حيث ترسب المواد

سواء كانت عضوية او غير عضوية و نتيجة ذلك تنخفض المواد العالقة بنسبة تصل الى

55% من التركيز الموجود في مياه المجاري قبل معالجتها , حيث ينخفض الاكسجين الحيوي

المستهلك بنسبة تصل الى 40% , و من اجل ترسيب هذه المواد تمرر مياه المخلفات السائلة

في احواض الترسيب الابتدائي بسرعة 30cm/min و عندها تترسب معظم المواد العضوية

العالقة في قاع الحوض حيث تزال منه على فترات (مرتين او اكثر في اليوم) , و هذا و قد

نستعين ببعض الحالات المواد الكيميائية لزيادة فعالية الترسيب.

1-7-3- المعالجة الثانوية (البيولوجية):

الهدف الاساسي من هذه المعالجة هو تحويل المركبات العضوية القابلة للذوبان في المياه الملوثة الى اجسام صلبة عضوية و غير عضوية ملبدة و قابلة للترسيب و هذا باستعمال العضيات الصغيرة (الكائنات الحية و الدقيقة المحللة) و بالتالي خفض محتوى الماء المستعمل من المواد العضوية و المغذية كالنيتروجين و الفوسفور , هناك عدة طرق للمعالجة أهمها: [22]

1-7-3-1 طرق المعالجة المركزة:

يتم فيها تكاثر الكائنات الحية الدقيقة في مفاعل على دعم خامل.

a- الأسرة البكتيرية

هو عبارة عن منشأة هندسية في الغالب اسطوانية الشكل ممتلئة بمادة خاملة (حجرية او بلاستيكية) تنمو عليها البكتيريا , حيث تقوم بهدم المادة العضوية التي تمر على السطح و تمر عبر الفراغات بين المادة لملئها .

يتم تهوية السربير البكتيري المتشكل طبيعيا او بواسطة مراوح و ذلك لتطور البكتيريا الهوائية مما يجعل الاكسدة فعالة و بالتالي تقليل سرعة الترشيح , تنفصل التجمعات البكتيرية طبيعيا و يتم التخلص منها بواسطة التركيز في الماء.[23]

b- الأقراص البيولوجية:

دعامة الكائنات الحية المجهرية المنقية , هي اقراص عائمة جزئيا في المياه المستعملة المراد معالجتها هذه الاقراص متصلة فيما بينها بواسطة محور دوار يسمح بمزج الخليط وتهويته. تنمو الكائنات المجهرية المنقية وتشكل مجتمعات حيوية على سطح الاقراص. يجب تركيد الملوثات السائلة لمنع انسداد معدن الدعامة . الحمأة المنفصلة عن الدعامة يتم التخلص منها بواسطة التوضيح .[24]

c- الحمأة المنشطة :

تعتبر المعالجة بالحمأة المنشطة الطريقة الاكثر تجاوبا وبفضل التخلص الممتاز من الملوثات بكفاءة عالية تصل الى 95% مقارنة بالطرق الاخرى , قد يصعب التحكم في هذه العملية اعتمادا على نوع النفايات السائلة المراد معالجتها خاصة الفوسفور والنيتروجين او وجود اختلافات كبيرة في التدفقات اثناء المعالجة .[25]

1-7-3-2- طرق المعالجة الموسعة :

a- البحيرة الطبيعية :

هي تقنية لتنقية المياه المستعملة بنظام مفتوح يحتوي على احواض متتالية تسمح بالتنقية الكلية للمواد العضوية , العضيات التي هي اساس نزع الملوثات العالقة في احواض متسلسلة ذات عمق لا يتجاوز 1.2m . الطحالب النامية طبيعيا في الحوض تضمن انتاج الاكسجين وذلك انطلاقا من ظاهرة التمثيل الضوئي, هذه العملية تسمح بالحصول على مردود ازالة تلوث بنسبة تتراوح بين 70 الى 80% وتخفيض جيد جدا في التلوث البكتيري.[26]

b- البحيرات النباتات العيانية :

اضافة الى الطحالب تعيش النباتات المائية في البحيرة , فالأولى تنتج الاكسجين والثانية تستعمل الاملاح المعدنية لنموها وبالتالي تساهم في نمو الكائنات الدقيقة التي تتغذى على النباتات نفسها والعناصر الذابة في الماء .

من بين هذه النباتات : زهرة السوسن, القصب, عشب البرك, القيصوب الاسترالي, عدسات الماء. تنقية المياه المستعملة المنزلية ببحيرة النباتات العيانية تعطي مردود كافي وانخفاض في DCO يقدر ب 87% , اما المواد العالقة فيصل انخفاضها الى 95% وتنخفض الشحنة البكتيرية بكمية كبيرة. [27]

c- البحيرة المهواة :

هي تقنية بيولوجية لتنقية المياه المستعملة وذلك بضح الاكسجين في حوض التهوية , تستعمل العضيات المواد المتواجدة في المياه المستعملة كمغذيات,

هذه التقنية لها نفس مبدأ الحمأة المنشطة مع كثافة بكتيرية ضعيفة وغياب إعادة التدوير ,
يضخ الاكسجين بواسطة مضخات هوائية ولها نفس الاستهلاك الطاقوي للحمأة المنشطة.
التركيز يؤمن اساسا بواسطة حوض بسيط او اكثر , المواد العالقة تتجمع ببطئ على هيئة
حمأة , التي يجب التخلص منها بطريقة دورية.[28]

d- الترشيح والانسياب :

تعتمد على معالجة الماء باستعمال التربة (دعامة مرشحة) , ترشح النفايات السائلة بمقدار مئات
اللترات لكل متر مربع من الدعامة المرشحة في يوم واحد, هناك اليتان تحدثان هما :

1) ترشيح المواد العالقة (MES) :

كلما كانت التربة خشنة زاد تثبيت المواد العالقة , حيث تقوم هذه الاخيرة بسد ثقب المرشح
ولتفادي ذلك يجب اجراء تناوب بين مرحلتي الترشيح والتجفيف. تصاحب ازالة MES نزع
الكائنات المجهرية المثبتة عليها.

2) امتزاز البكتيريا الحرة بواسطة الحبيبات الرملية للمرشح:

تتشكل طبقة بيولوجية ملوثة , وخاصة في الجزء العلوي من المرشح هذه الطبقة تسمح بالهدم
المكروبي للمواد العضوية والمواد المذابة في الماء المستعمل (الفوسفات والنترجين) هذا الهدم
يستهلك الاكسجين وينتج ثاني اكسيد الكربون لذلك يجب تهوية الطبقة لتجنب اختناق الوسط
تقنيات الانسياب تسمح بالتخلص من الكائنات المجهرية الضخمة (Protozoaire, Helminthes)
بواسطة الترشيح / الامتزاز في بداية الدعامة المرشحة. نزع الفيروسات والبكتيريا
متعلق بالوسط المسامي, سرعة الانسياب, سمك الدعامة ودرجة الاكسدة في الماء المرشح.[29]

I-7-4- المعالجة الثالثة :

بشكل عام , أدق عمليات التنقية تسمح بمرور المواد العضوية صعبة التحلل العضوي حيث تقلت في احسن عمليات التركيز. حتى بعد المعالجة الثانوية غالبا ما تحمل المياه الكائنات الحية الدقيقة والملوثات الدقيقة . لإعادة استعمال هذه المياه يجب استخدام طرق للقضاء على الملوثات المتبقية. سوف نتحدث عن التصحيحات الكيميائية التي من شأنها اعطاء المياه نوعية افضل لإعادة استعمالها. الطريقة الاساسية المستخدمة هي التطهير بالكلور , التي يجب تطبيقها بجرعات مركزة جدا واوراقات اتصال طويلة ولكن ينبغي الاشارة انه بعد هذه العملية تتشكل سموم تضر بالحياة المائية ولذا يجب اجراء عملية نزع الكلور قبل التخلص منها.

الى جانب التطهير بالكلور هناك طرق اخرى متواجدة لكن بقيت غير مطبقة عمليا في مجال تنقية المياه المستعملة . ويرجع ذلك لتكلفتها المرتفعة جدا رغم ان تطبيقها يعطي مياه ذات جودة عالية مثل التبادل الايوني والامتزاز على الكربون النشط.[30]

I-7-4-1- نزع الفسفور :

نزع الفسفور لا يتم الا بمعالجة خاصة سواء بيولوجية او فيزيوكيميائية. الاولى متطورة حديثا, تعتمد على تسلسل المراحل الهوائية واللاهوائية اثناء المعالجة البيولوجية لكن مردودها عموما غير جيد مقارنة بالمعالجة الفيزيوكيميائية .[31]

يمكن ازالة الفسفور بواسطة الترسيب الفيزيوكيميائي بوجود املاح معدنية مثل كبريتات الامونيوم او كلور الحديد الثلاثي و بمعالجة تجرى اما في نفس الوقت مع التفاعلات البيولوجية في حوض الجمأة المنشطة او في النهاية.

1-7-4-2- التطهير :

يهدف التطهير لتقليل تركيز البكتيريا المسببة للأمراض والمتواجدة في النفايات السائلة قبل التخلص منها في البيئة المستقبلية وخلافا لمعايير التطهير لإنتاج مياه الشرب التي تشترط الغياب التام للكلونيات البرازية فان معايير التخلص من المياه المستعملة الحضرية وفقا لطبيعة البيئة المستقبلية. هناك نوعان من المعالجة : الطرق الموسعة مثل البحيرة و الانسياب-الترشيح (الترشيح من خلال عبور دعامة مرشحة). في حالة البحيرة تبقى فقط بكتيريا واحدة لكل 100 او 10000 في المياه العادمة بينما تبقى في الثانية 100 او 1000. يتم التطهير كذلك بالكلور , حمض البيراسيتيك , الازون او الترشيح على الاغشية فائقة الدقة او الترشيح المجهري. تعتمد فعالية هذه العمليات على الجرعات المستخدمة اما بالنسبة للترشيح الغشائي الفائق الدقة فانها تسمح بالتطهير الكلي.[32]

الفصل الثاني

تمهيد:

تؤثر المعادن الثقيلة بشكل سلبي على البيئة المائية و التربة و النباتات و هذا في التراكيز المرتفعة و ذلك من خلال تفاعلها مع المركبات العضوية , هذا التأثير السام للمعادن يمكن ان يتغير اعتماداً على خصائص المعدن. و تكون بعض العناصر كالحاس , الحديد, المغنيز و الزنك ضرورية لوظائف الجسم الطبيعية و هذا في التراكيز المعتدلة .

تراكم المعادن يعتمد على بعض العوامل البيئية كالملوحة و درجة الحموضة و الصلابة و درجة الحرارة . ذوبان المعادن الثقيلة في الاوساط المائية تعتمد على الرقم الهيدروجيني , الأكسجين الذائب , الصلابة و الزيادة في درجة حموضة الاوساط المائية تزيد عموماً من ذوبان هذه المعادن الثقيلة السامة. [33]

||-1- تعريف المعادن الثقيلة:

المعادن الثقيلة هي عناصر طبيعية من قشرة الارض . لا يمكن ان تتحلل او تتكسر بدرجة حرارة صغيرة حيث تنتقل الى أجسامنا عن طريق مياه الشرب او الغذاء او الهواء.

كما يمكن تعريف المعادن الثقيلة بأنها:

- أي معدن له كثافة أكبر من $5(g/cm^3)$.
- أي معدن له عدد ذري مرتفع , اكبر من العدد الذري للصدويوم ($Z=11$) .
- أي معدن قد يكون سام للأنظمة البيولوجية.

كما يعرف الجيولوجي المعدن الثقيل على انه اي معدن يتفاعل مع البيريميدين .

✚ في معالجة النفايات السائلة , المعادن الثقيلة ذات الاهمية هي : Cd , Cr, Hg, Ni

Pb, Se, Zn

✚ في العلوم البيئية , عادة ما تكون المعادن الثقيلة المرتبطة بمفاهيم التلوث و السمية هي:

الألمنيوم (Al) , الزرنيخ (As) , الباريوم (Ba) , الكاديوم (Cd) , الكروم (Cr) , النحاس (Cu), الرصاص (Pb) , المنغنيز (Mn) , الزئبق (Hg) و النيكل (Ni). [34]



صورة (1-11): بعض المعادن الثقيلة.

المعادن الثقيلة الموضحة في الجدول موجودة في جميع اقسام البيئة , و لكن بكميات منخفضة جداً بشكل عام . هذه العناصر كلها عناصر انتقالية ذات مدار d غير مشبع , بما في ذلك اللانثانيدات و الاكتينيدات (المجموعة d و f من تصنيف Mendeleev) , باستثناء السيكانيديوم Sc و التيتانيوم Ti و الايتريوم Y .

يتم تصنيف العناصر الوسيطة الاقل كهروسالبية في المجموعة p ايضا بين المعادن الثقيلة , بما في ذلك الرصاص Pb و القصدير Sn [35].

الجدول (1-11): الجدول الدوري للعناصر

Bloc s		Bloc d										Bloc p						
H		Métaux lourds de densité > 5															He	
Li	Be											B	C	N	O	F	Ne	
Na	Mg											Al	Si	P	S	Cl	Ar	
K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr	
Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I	Xe	
Cs	Ba	La	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn	
Fr	Ra	Ac	Bloc f															
Lanthanides			Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu		
Transuraniens			Th	Pa	U	Np	Pu	Am	Cm	Cf	Bk	Es	Fm	Md	No	Lr		

2-II - تصنيف المعادن الثقيلة:

المعادن الأساسية : هي عناصر لا يمكن الاستغناء عنها في العديد من العمليات الخلوية و توجد بنسب قليلة جداً في الانسجة البيولوجية, قد يصبح بعضها ساماً عند تجاوز التركيز عتبة معينة .

هذه العناصر هي : Cu , Zn و Fe

المعادن السامة: لها طابع ملوث مع تأثيرات سامة للكائنات الحية حتى عند التراكيز المنخفضة. ليس لديهم أي اثار مفيدة للخلية , هذه العناصر هي : Cd , Hg , Pb [36].

الجدول(2-II): تصنيف بعض المعادن الثقيلة حسب الكثافة و السمية[37]

المعادن	النباتات	الحيوان	الكثافة (g/cm ³)
Pt	T ^a		21,4
Hg	T	T	13,59
Pb	T	T	11,34
Mo	E	E T	10,2
Cu	E T	E T	8,92
Ni	T	E	8,90
Co		E	8,9
Cd	T	T	8,65
Fe	E	E	7,86
Sn		E	7,28
Cr		E	7,20
Mn	E T	E	7,2
Zn	E T	E	7,14
V	E	E	5,96

T : سام E : أساسي E T : أساسي سام عند ارتفاع كثافتها

3-II- مصادر العناصر الثقيلة في البيئة المائية:

تصل المعادن الثقيلة الى جميع الاوساط المائية, خاصة الاوساط البيئية الكبيرة التي تنشأ بجوارها الحياة المدنية و الريفية بطرق شتى ليحدث فيها التلوث إما عن طريق المصادر الطبيعية و إما من خلال الأنشطة البشرية المختلفة كالآتي[7]:

1-3-II- المصادر الطبيعية:

تنطلق العناصر الثقيلة الى البيئة المائية بصورة طبيعية من خلال العمليات الجيولوجية و منها عمليات التعرية و تصل هذه المعادن من المصدر الطبيعي الأصل و هي الصخور و الترسبات الى البيئة المائية و هذه المعادن المنطلقة تكون ذائبة أو عالقة في مياه الأمطار المنجرفة على سطح الأرض أو عالقة في الهواء لتنتقل بواسطة الرياح من مكان لآخر. و تعد الأنشطة البركانية أيضاً من المصادر الطبيعية التي تساهم في تلوث البيئة المائية . و يمكن ان تصل عن طريق الأمطار الحامضية المحملة بمختلف الملوثات و منها العناصر الثقيلة , كما تتمكن هذه الأمطار من اذابة التربة و تحرير العناصر الثقيلة الى المياه.[38][39]

2-3-II المصادر البشرية:

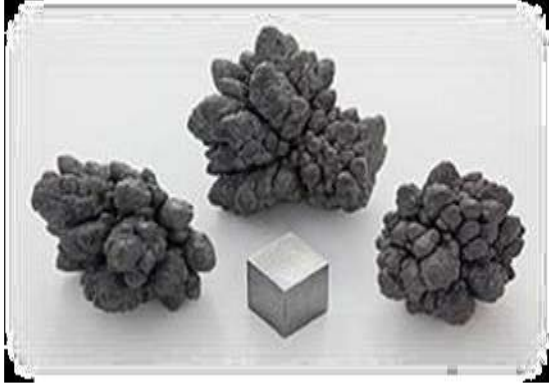
يعد النشاط الصناعي مصدر رئيسي للتلوث بالمعادن الثقيلة في البيئة فالكثير من الصناعات تعد من مصادر التلوث بالمعادن ومنها الصناعات البترولية , المصافي النفطية , البنزين, مصانع الحديد , النحاس , الزجاج, الألمنيوم , مصانع الدباغة و النشاط الزراعي كالأسمدة , المبيدات و غيرها من النشاطات المختلفة. كما أن العناصر الثقيلة يمكن ان تصل الى المياه عن طريق التلوث بالنفايات الاستهلاكية.[7]

الجدول(II-3): متوسط قيم انبعاثات بعض المعادن الثقيلة في العالم[40]

المعادن الثقيلة	متوسط قيم انبعاثات بعض المعادن الثقيلة (t an ⁻¹)	
	مصادر طبيعية	المصادر البشرية
Cr	44000	3077
Cu	28000	38189
Ni	30000	55642
Pb	12000	331854
Zn	45000	131866

4-4- لمحة عن العناصر المدرسة

1-4-4- الرصاص



الرصاص معدن ثقيل لونه رمادي مزرق، درجة انصهاره منخفضة قابل للطرق والتصفیح بسهولة يمكن أن يدمج مع معادن أخرى لتشكل السبائك.

الصورة (2-11): معدن الرصاص

يستعمل الرصاص بسبب هذه الخصائص منذ الاف السنين كما يدخل بشكل واسع في كثير من المنتجات مثل البطاريات و الأصبغة والدهانات وصناعة الزجاج والأوزان والذخيرة وتلبیس الكابلات والملابس الواقية من الإشعاعات. الرمز الكيميائي للرصاص هو Pb اختصارا للاسم اللاتيني للرصاص Plomb العدد الذري للرصاص 82 والوزن الذري $207,2\text{g/mol}$ كثافة الرصاص $11,34\text{g/cm}^3$ درجة انصهاره لمنظمة الصحة العالمية $327,46\text{F}^\circ$ درجة مئوية وذلك وفقا لمنظمة التعاون والتنمية يشكل الرصاص الخام 0,005% من قشرة الارض. [41]

1-1-4-II مصادر الرصاص

• a - المصادر الطبيعية:

يتواجد الرصاص في الأرض منذ أقدم العصور الجيولوجية، حيث يتواجد في قشرة الأرض بشكل طبيعي بقيمة تتراوح بين 5 و 50 mg/g.

يتحرر الرصاص إلى سطح الأرض من خلال حوادث طبيعية متعددة تتضمن الحث والتعرية والنشاطات البركانية.

تشقق الصخور الفحمية السوداء.

• b - المصادر البشرية:

تحرر الأنشطة البشرية الرصاص من قشرة الأرض ليستقر في الأوساط البيئية مما يزيد من تعرض البشر والنظم البيئية للرصاص. - يتحرر الرصاص إلى البيئة من خلال :

عمليات الصهر المعدني والتعدين.

- ✚ إنتاج أو استعمال أو تكرير المركبات الحاوية على الرصاص.
- ✚ طرح النفايات الحاوية على الرصاص واحترق الوقود والخشب.
- ✚ إضافة رابع إيثيل الرصاص ($C_8H_{22}Pb$) إلى الوقود المستخدم للسيارات يؤدي إلى زيادة تحرر الرصاص في الغلاف الجوي .
- ✚ بعض الصناعات والحرف الصغيرة (تصليح الأدوات الإلكترونية باستخدام اللحام الرصاصي، وأعمال الرسم المنزلية. حيث تشكل هذه الحرف المصدر الثابتة والمتحركة للرصاص في المناطق ذات الكثافة السكانية العالية وقرب مصانع الصهر المعدني. تنتقل انبعاثات الرصاص في الغلاف الجوي إلى أوساط بيئية أخرى بحيث يترسب الرصاص في التربة والمياه السطحية وعلى الأجزاء الهوائية للنباتات و من ثم ينتقل الى الحيوان و الانسان.[41]

2-4-II الزنك



الصورة(II-3): معدن الزنك

الزنك هو عنصر كيميائي معدني مزرق رمزه Zn و هو عنصر أساسي لتطور الحياة , و استخداماته متعددة , لم تثبت سميتها للكائنات الحية البحرية, الا في تراكيزات عالية , فإنه يؤثر على استنساخ بلح البحر و نمو اليرقات و هو أيضا موجود تماما في القشرة الأرضية , و لا يوجد في الحالة الطبيعية في الطبيعة و لكن في شكل أكسيد الزنك (ZnO) و السيليكات (H_2O, SiO_2, ZnO_2) , كربونات الزنك ($ZnCO_3$).... الخ. في الحالة النقية يكون الزنك معدناً بلوريا غير قابل للذوبان في الماء , أصله الصناعي يمكن أن يكون صناعيا فقط يستخدم أساسا كطلاء واقية من التآكل للصلب , كما أنه يوجد في لوحات البطاريات الكهربائية الجافة و يستخدم في معالجة المياه الصناعية . و غالبا ما يكون

مرتبطة بالرصاص و الكاديوم في الخامات , مع محتوى يتراوح من 4 الى 20%. الخام الرئيسي هو القرحية (blende) , كبريتيد الزنك (ZnS). العدد الذري للزنك هو 30 و الوزن الذري 65,409 g/mol , الكثافة $7,14 \text{ g/cm}^{-3}$ و نقطة الانصهار $787,15 \text{ F}^0$. [41]

II-4-2-1 مصادر الزنك:

تنتج المداخلات البشرية الزنك في البيئة من مصادر التعدين الصناعية (معالجة المعادن , التكرير , جلفنة الحديد , مزاريب السقف , البطاريات الكهربائية , الأصباغ , البلاستيك و المطاط) , التطبيقات الزراعية (العلف الحيواني , الملاط) , الانشطة الحضرية (حركة المرور على الطرق , حرق النفايات) , في مناطق الموانئ , يتم إدخال الزنك من تحلل الأنودات لحماية هياكل القوارب ضد التآكل. [41]

II-4-2-2 الخصائص البيولوجية و السمية للزنك:

الزنك هو أحد العناصر النادرة الأكثر وفرة في البشر (يحتاج إلى 15 mg/j) و يشارك في النمو و العظام , و تطوير الدماغ و التكاثر , و تطوير الجنين , الذوق , الرائحة و وظيفة المناعة و التئام الجروح . و لا تجعله سمية الكائنات المائية من الملوثات ذات الأولوية , رغم انها تعمل بتركيزات عالية على تكاثر بلح البحر و نموه. [34]

II-4-3 النيكل:

يتصف النيكل (Ni) بأنه معدن قاس , ذو لون فضي مائل للبياض , يملك رقماً ذرياً 28 , و كتلة ذرية 58,71 g/mol , و كثافة $8,9 \text{ g/cm}^3$ و درجة انصهار 1455°C , و درجة غليان 2837°C . يلعب النيكل دوراً في تنشيط عدد من الانزيمات كإنزيمات الفوسفاتاز و انزيمات الادي كربوكسيلاز , وقد تم معرفة الدور الأساسي للنيكل بإحداث مظاهر عوز لهذا المعدن على الدواجن و الجرذان . و تضمنت هذه المظاهر تغيرات في ميتاكوندريا الكبد . يشكل النيكل في الأنظمة الحيوية معقدات مع الأدينوزين ثلاثي الفوسفات , و الحموض الأمينية و البيبتيدات و البروتينات . يوجد النيكل بكميات كبيرة في النفط و الفحم الحجري و ذلك بسبب القدرة الكبيرة للمركبات العضوية على امتصاصه كما يوجد النيكل في التربة بتركيز تتراوح بين

النيكل بدرجات متفاوتة. [42].
 (0,2 – 450) mg/kg و يعود هذا الاختلاف الكبير الى التنوع الكبير للتربة التي يمكن ان تمتص



الصورة (4-II): معدن النيكل

1-3-4-II مصادر النيكل:

يتواجد معدن النيكل طبيعياً في القشرة الأرضية، كما ينتشر في الجو (الهواء)، التربة و الرواسب، الماء نتيجة لمجموعة من العوامل سواء طبيعية أو اصطناعية. انتشار النيكل في الهواء راجع للمصادر الطبيعية المختلفة من بينها انفجارات البراكين، انبعاث الغبار الهائل، أما في المسطحات المائية يرجع تواجده الى المصادر الأنتروبولوجيك و ينتج النيكل المتواجد في المياه من تحطم الصخور، تفتت التربة، الفضلات الصناعية التي تلقى في المياه. و أغلب المظاهر التي يكون عليها النيكل هو في شكل كتيونات N^{+2} ، كما تحتوي مياه الشرب النيكل الذي يدخل ضمن تركيب الأنابيب المستخدمة لتمرير المياه.

توجد مجموعة من العوامل المؤدية الى تغير في تركيز النيكل بين المياه الجوفية و المياه السطحية من بينها الحموضة pH و العمق.

أما في التربة قد يرجع تواجده إلى عوامل اصطناعية: التعدين، الصهر، الفحم الناتج عن الاحتراق بالإضافة الى السماد الذي يستخدم لتغذية النباتات حيث ان تراكم هذا الأخير قد يتحول في بعض الاحيان الى نيكل و يترسب في التربة. [44][43]

II-4-4 النحاس:

يتميز النحاس (Cu) بناقليته العالية، وقدرته الكبيرة على توصيل الحرارة والكهرباء، وهو ذا لون بني محمر يُغطى مع الزمن بطبقة خضراء نتيجة تأثره بالهواء الرطب، يملك رقم ذري 29 ، وكتلة ذرية 63,54 g/mol. وكثافة $8,96 \text{ g/cm}^3$ ، ودرجة انصهار 1083°C ودرجة غليان 2567°C ، يدخل معدن النحاس في تركيب الكثير من الأنزيمات ويساعد على استخراج الطاقة من الطعام وفي امتصاص الحديد فهو بذلك يلعب دوراً في الوقاية من فقر الدم، إلا أن زيادة تركيزه في الجسم تؤدي إلى الكثير من الأمراض وأشهرها داء ويلسون.[45]



الصورة (II-5): معدن النحاس

II-4-4-1 وجوده في الطبيعة:

يوجد النحاس في الطبيعة بكميات متوسطة الوفرة حيث تبلغ نسبته % 0.012 وزناً في القشرة الأرضية، كما أنه يوجد على هيئة خامات متحدة مع الكبريت والحديد. وتتواجد هذه الخامات في جميع أنواع الصخور.[46]

II-4-4-2 خامات النحاس:

من أهم خامات النحاس الموجودة هي:

1- الكالكوبيريت CuFeS_2

2- الشالكوسيت CuS_2

3- الكوبيرت Cu_2O

4- المالكثيث $[46]Cu(OH)_2.CuCO_3$

II-4-4-3 تطبيقات النحاس في الحياة:

- (a) صناعة الكهرباء : وتستهلك أكبر كمية من النحاس حيث يستخدم في صناعة أسلاك مولدات كهربائية.
- (b) صناعة السبائك : مثل سبيكة البرونز, سبيكة النحاس والنيكل والزنك, سبيكة البرونز والفسفور والقصدير , سبيكة البرونز والسيلكون, سبيكة البرونز والنحاس والألومونيوم .
- (c) اللحم و الغذاء. [46]

II-4-5 المنغنيز:

يتميز المنغنيز (Mn) بأنه معدن ذو لون فضي رمادي، صعب الانصهار بالمقارنة مع المعادن التي في مجموعته. يملك رقم ذري 25, و كتلة ذرية $54,94 \text{ g/mol}$ و كثافة $5,95 \text{ g/cm}^3$ و درجة انصهار 1246°C و درجة غليان 2061°C . يوجد في الطبيعة بشكل حر مترافق مع عدة معادن أخرى أهمها الحديد , كما يعد المنغنيز من العناصر الضرورية للكائنات الحية , حيث يدخل في تركيب الكثير من الانزيمات حيث يلعب المنغنيز دور المفاعل المعدني لنشاط انزيم بيروفات كربوكسيلاز . يختزن المنغنيز عند الانسان في الكبد و الطحال , و هو أقل سمية من النحاس و الحديد إلا ان التعرض الكبير له يؤدي الى الاصابة بمتلازمة المنغنيز التي تؤدي الى حدوث خلل عصبي قد يكون غير قابل للشفاء. [42]



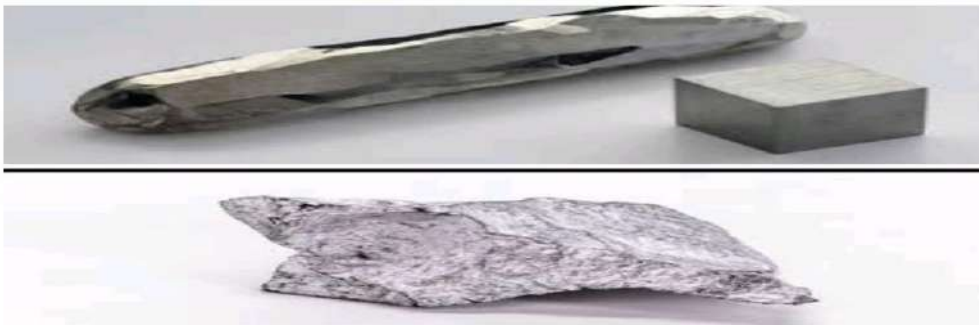
الصورة (II-6): معدن المنغنيز

II-4-5-1 استخدام الانسان للمنغنيز في الدورات البيولوجية و سميته:

عرف المنغنيز منذ عصور ما قبل التاريخ في اللوحات التي يزيد عمرها عن 17000 عام استخدم فيها ثاني أكسيد المنغنيز كصبغة, كما استخدم المصريون و الرومان مركبات المنغنيز في صناعة الزجاج و تلوينه. حوالي بداية القرن التاسع عشر بدأ العلماء في دراسة استخدام المنغنيز في صناعة الصلب نظراً لأنه من العناصر الغذائية الدقيقة فإنه غالباً ما يوجد في تركيبة الأسمدة , يمكن ان يسبب فائض المنغنيز في الماء تليف الكبد لدى البشر و مع ذلك فان الاستنشاق أكثر خطورة لأنه يولد التهاباً رئوياً , و اذا كان التعرض مزمناً فيمكن ان يسبب مشاكل عصبية.[47]

II-4-6 الكاديوم:

الكاديوم عنصر كيميائي برمز Cd ورقمه ذري 48. تم اكتشاف الكاديوم في عام 1808 بواسطة Magnus Martin af Pontin ، ولكن في عام 1817 قام الألماني فريدريش سترومير بإعداده لأول مرة. يأتي اسم الكاديوم من الكلمة اللاتينية الكادية ، "كالامين" ، الاسم القديم الذي يطلق على كربونات الزنك - استخرج الكاديوم من هذا الخام حول مدينة طيبة ، التي أسسها كدموس ، والتي تحمل قلعتها اسم kadmeia ، بالفرنسية Cadmée , الكاديوم معدن أبيض ناعم وقابل للطرق. يشوه عند ملامسته للهواء. يوجد الكاديوم في جميع خامات الزنك تقريباً (يختلف محتوى الكاديوم من 0.01 إلى 0.05%). يوجد الكاديوم أيضاً في خامات الرصاص والنحاس ، وكذلك في الفوسفات الطبيعي في المياه الطبيعية ، يسود أيون Cd^{+2} أيون أقل من الرقم الهيدروجيني 8 (مكافئ 1.7) ، ويكون $CdCO_3$ هو السائد بين الرقم الهيدروجيني 8 و 10 وحدات. يُعتبر عمومًا مذابًا ، فقط الأنهار الغنية جدًا بالمواد الصلبة العالقة أو المياه القريبة من قاع الأنهار ، يعتبر امتصاص الكاديوم في الجزء الصلب قضية رئيسية في شرح تركيز هذا العنصر في المياه الطبيعية.[48]



الصورة(II-7): معدن الكاديوم

II-4-6-1 استخدامات الانسان للكاديوم في الدورات البيولوجية و سميته:

للكادميوم استخدامات متعددة: خاصة في شاشات التليفزيون ، قضبان التحكم في المفاعلات النووية ، الأصباغ (المينا ، الصقيل). يتم استخدامه في تكوين العديد من السبائك ذات نقطة الانصهار المنخفضة (اللحامات) ويستخدم في تصنيع بطاريات التخزين . لكن استخداماته الرئيسية هي تلك المركبات التي تتعلق بالطلاء المضاد للتآكل (المطبق على الفولاذ بطلاء الكادميوم ، والكادميوم يحمي من التآكل ، ولا سيما الملح) أو حتى تصنيع أصباغ اللون (الأصفر والأحمر). سميته معروفة منذ الخمسينيات من القرن الماضي ، وهو شديد السمية بجميع أشكاله (معدن ، بخار ، أملاح ، مركبات عضوية) ، الكادميوم هو أحد العناصر النادرة التي ليس لها وظيفة معروفة في جسم الإنسان أو في الحيوانات. تجنب ملامسة الطعام. في البشر ، يتسبب بشكل خاص في مشاكل الكلى وزيادة ضغط الدم. التأثيرات السامة للكادميوم ليست فقط على البشر ، ولكن أيضًا للنباتات والحيوانات.[48]

II-4-7 الزئبق:

الزئبق هو معدن طبيعي المنشأ له العديد من الأشكال. يتميز الزئبق المعدني بأنه سائل عديم الرائحة لامع ذو لون أبيض فضي. عند تسخينه، يصبح غازًا عديم الرائحة وعديم اللون.

يندمج الزئبق مع العناصر الأخرى، مثل الكلورين، أو الكبريت، أو الأكسجين، لتشكيل مركبات الزئبق غير العضوي أو "الأملح"، التي عادة ما تمثل مساحيق أو بلورات بيضاء اللون. كذلك يندمج الزئبق مع الكربون لإنتاج مركبات الزئبق العضوي. أكثر هذه المركبات شيوعًا، وهو ميثيل الزئبق، يتم إنتاجه في المقام الأول عبر الكائنات المجهرية في الماء والتربة. يمكن لزيادة الزئبق في البيئة أن تؤدي إلى زيادة كميات ميثيل الزئبق التي تنتجها هذه الكائنات الدقيقة.

يتم استخدام الزئبق المعدني لإنتاج غاز الكلورين والصودا الكاوية، ويُستخدم كذلك في أجهزة قياس درجة الحرارة، وبعض حشوات الأسنان، والبطاريات. وفي بعض الأحيان يتم استخدام أملاح الزئبق في كريمات تفتيح البشرة، والكريمات المطهرة، والمرام. [49]



الصورة (II-8): معدن الزئبق

1-7-4-II تأثير الزئبق على البيئة:

- يتطاير الزئبق غير العضوي (مركبات الزئبق المعدني والزئبق غير العضوي) إلى الهواء من استخراج الرقائق، واحتراق الفحم والمخلفات، ومن المصانع.
- وهو يتسرب إلى الماء أو التربة عبر الرواسب الطبيعية، وعمليات التخلص من النفايات، والنشاط البركاني.
- قد يتشكل ميثيل الزئبق في الماء وفي التربة عبر الكائنات الدقيقة التي تُسمى "البكتيريا".
- يترسب ميثيل الزئبق في أنسجة الأسماك. وتميل الأسماك الأكبر حجمًا وسنًا إلى أن يكون محتواها من الزئبق بنسب هي الأعلى. [49]

II-7-4-2 تأثير الزئبق على الصحة:

الجهاز العصبي حساس جدًا بالنسبة للزئبق بجميع أشكاله. ويعتبر بخار ميثيل الزئبق والزئبق المعدني أشد ضررًا من باقي الأشكال؛ وذلك لأن الزئبق الذي يصل إلى المخ من هذين الشكلين تكون كميته أكبر. كما أن التعرض لنسب مرتفعة من الزئبق غير العضوي أو العضوي قادر على إحداث أضرار دائمة بالمخ والكلية، وبنمو الجنين. قد تتسبب التأثيرات على وظائف المخ في حدوث تهيج، وارتباك، وارتجافات، وتغيرات في البصر والسمع، ومشكلات في الذاكرة.

كذلك قد يتسبب التعرض قصير المدى لنسب مرتفعة من أبخرة الزئبق المعدني إلى ظهور بعض التأثيرات، ومنها أضرار بالرئة، و غثيان، وقيء، وإسهال، وارتفاع في ضغط الدم، أو في نبض القلب، وطفح جلدي، وتهيج في العين [49].

الجدول (4-II): الحد الأقصى لتركيزات المعادن الثقيلة المسموح بها في المياه والموصي

بها من قبل منظمة الصحة العالمية (WHO) ومنظمة حماية البيئة (EPA) كما هو موضح

بالجدول التالي [51]

EPA	WHO/FAO	
200-50 ميكروجرام/لتر	200 - 100 ميكروجرام/لتر	(AL) ألومنيوم
0.005 ملي جم/لتر	3 ميكروجرام/لتر	(Cd) كاديوم
1.3 ملي جم/لتر	2.000 ميكروجرام/لتر	(Cu) نحاس
0.015 ملي جم/لتر	10 ميكروجرام/لتر	(Pb) رصاص
0.002 ملي جم/لتر	6 ميكروجرام/لتر	(Hg) زئبق

5-II- آثار المعادن الثقيلة على صحة الانسان

الجدول (5-II): آثار المعادن الثقيلة على الصحة [51]

المعادن الثقيلة	التأثير
AS	سامة ، ممكن مسرطن
Cd	ارتفاع ضغط الدم ، والأضرار التي لحقت الكبد

Cr	مادة مسرطنة في شكل كروم (VI)
Cu	سمية منخفضة للحيوانات ، السمية الإيكولوجية للنباتات والطحالب في مستويات معتدلة
Hg	السمية المزمنة والحادة
Ni	الحساسية الجلدية وأمراض الجهاز التنفسي، وربما مسرطنة
Pb	سام
Ce	ضروري عند الجرعات المنخفضة، سام عند الجرعات العالية
Zn	السمية البيئية للنباتات ذات المستويات العالية

الفصل الثالث

تمهيد:

يطلق مصطلح المطيافية الذرية على مجموعة التقنيات التي تستخدم لتحديد العناصر المختلفة بحالتها الذرية حيث تعرض العينات الى مصدر طاقي حراري او كهربائي لتحطيم الروابط الجزيئية , و بمجرد تحطيم هذه الروابط و إعطاء الذرات الحرة تتم عملية التحليل باستخدام مطيافية الامتصاص الذري أو الإصدار الذري أو الفلورة الذرية.

تعد مطيافية الامتصاص الذري من أكثر التقنيات التحليلية أهمية في المختبرات التحليلية المتخصصة لسرعتها في إعطاء النتائج و كذلك لموثوقيتها و دقتها العاليتين. يعتمد مبدأ الامتصاص الذري على أن معظم ذرات المادة توجد في مستوى الطاقة الأرضي E_0 (غير المهيج) من مستويات الطاقة للذرة, و بوجود منبع ضوئي ذي طول موجة مناسب λ فإن الإلكترون الموجود في مستوى الطاقة الأرضي يمتص هذا الشعاع الضوئي لينتقل إلى مستوى طاقة أعلى (مهيج)، كما يبين الشكل (III-1), وهكذا فإن شدة الشعاع الضوئي I_0 العابر للضباب الذري Aerosol سوف تتناقص وتنفذ من الضباب بالشدة I ، ويتناسب هذا التناقص مع عدد الذرات الماصة له (التركيز)، وهذا ما يتوافق مع قانون بير- لامبير حيث يعبر عن الامتصاصية بالرمز A وتعطى وفق العلاقة التالية:

$$A = \log (I_0/I) = \epsilon \lambda . L . C \quad (1)$$

حيث أن I_0 شدة الشعاع الضوئي الوارد، I شدة الشعاع الضوئي النافذ، L طول المسار، C التركيز، $\epsilon \lambda$ معامل الامتصاص الذري عند طول الموجة λ وهو قيمة مميزة نوعياً للعنصر المدروس.

إن العلاقة رقم (1) هي علاقة طردية خطية ضمن مجال محدد من التراكيز، وبالتالي فإن استخدام منابع ضوئية خاصة والاختيار الدقيق لطول الموجة يسمح بإجراء التحديد الكمي والنوعي لعنصر محدد وذلك بوجود أو غياب العناصر الأخرى. لإنجاز التحليل بمطيافية الامتصاص الذري يجب أولاً تحويل العنصر المحلل إلى الحالة الذرية الحرة، التي يتم الوصول إليها بتطبيق طاقة كافية لتفكيك المركبات الكيميائية وتحويلها إلى ذرات حرة [51]



الشكل (III-1): انتقال الذرة من المستوى الأرضي المستقرة إلى المستوى المهيج بامتصاصها لطاقة شعاع ضوئي.

III-1- عملية الامتصاص الذري:

في هذه التقنية يستخدم مصدر حراري كاف إما لهب بأنواعه أو مصدر تسخين كهربائي (فرن غرافيتي) لتحويل العينة التي يتم وضعها داخل المصدر الحراري الى ذرات , و عند سقوط شعاع ضوئي من مصدر إضاءة ذي طول موجي مناسب على تلك الذرات فإنها تمتص جزءاً من ذلك الشعاع يتناسب مع تركيز المادة المجهولة في العينة

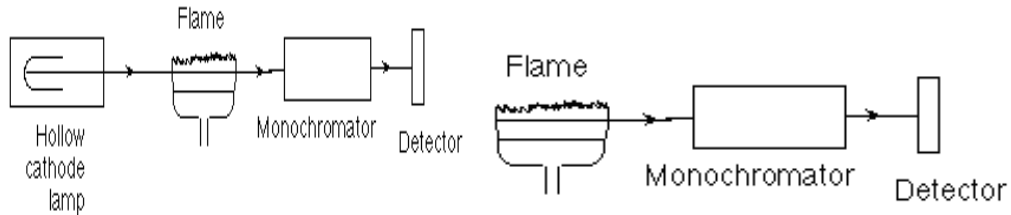
تستعمل طريقة اللهب في الامتصاص الذري كتقنية معروفة جداً لتحديد تراكيز المعادن في العينات البيئية كما أنها تقنيه سهلة الاستعمال. يبين الشكل رقم (2) العناصر الممكن تحليلها بواسطة الامتصاص الذري. في هذه التقنية تكون الطاقة الحرارية كافية لعزل المركبات الكيميائية إلى ذرات حرة. تبقى أغلب الذرات ضمن شروط اللهب الصحيحة في الحالة الدنيا هي قادر على امتصاص الضوء ضمن طول موجة التحليل. إن السهولة والسرعة في تحديد تراكيز العناصر تجعلان من تقنية الامتصاص الذري واحدة من الطرق الأكثر شيوعاً في تحليل المعادن.[52]

H																		He
Li	Be										B	C	N	O	F			Ne
Na	Mg										Al	Si	P	S	Cl			Ar
K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br		Kr
Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I		Xe
Cs	Ba	La	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At		Rn
Fr	Ra	Ac																

الشكل (III-2): عناصر الممكن تحليلها بواسطة الامتصاص الذري

هناك بعض الاختلافات الأساسية بين الإشعاع الذري والامتصاص الذري. يساعد استعمال الإشعاع الذري في: تحويل رذاذ العينة إلى بخار ذري وبعد ذلك ترفع الذرات حرارياً إلى الحالة المثارة (الشكل 3) عندما تعود هذه الذرات للحالة الدنيا، ينبعث ضوء يكشف بواسطة جهاز الإشعاع.

تكمن الوظيفة الوحيدة للهب في الامتصاص الذري، بتحويل رذاذ العينة إلى بخار ذري يمتص ضوءاً من مصدر الضوء الأساسي (مصباح التجويف لمهبطي). [52]



الإشعاع الذري

الامتصاص الذري

الشكل (3-III): أنظمة مطيافية الكشف الذري

2-III- أنواع اللهب:

تختلف أنواع اللهب باختلاف نوع الوقود المستخدم ، وطبيعة المؤكسد. كما تختلف درجة حرارة اللهب وكمية استهلاك الوقود باختلاف نوعه ، ومن أشهر أنواع اللهب ما يلي:

الجدول (1-III): أشهر أنواع اللهب

Types of Flames (Fuel/Oxidant)	Temperature °C	Velocity (cm/sec)
methane/air	1700 - 1900	39 - 43
methane/oxygen	2700 - 2800	370 - 390
hydrogen/air	2000 - 2100	300 - 440
acetylene/air	2100 - 2400	158 - 266
acetylene/oxygen	3050 - 3150	1100 - 2480
acetylene/NO	2600 - 2800	285

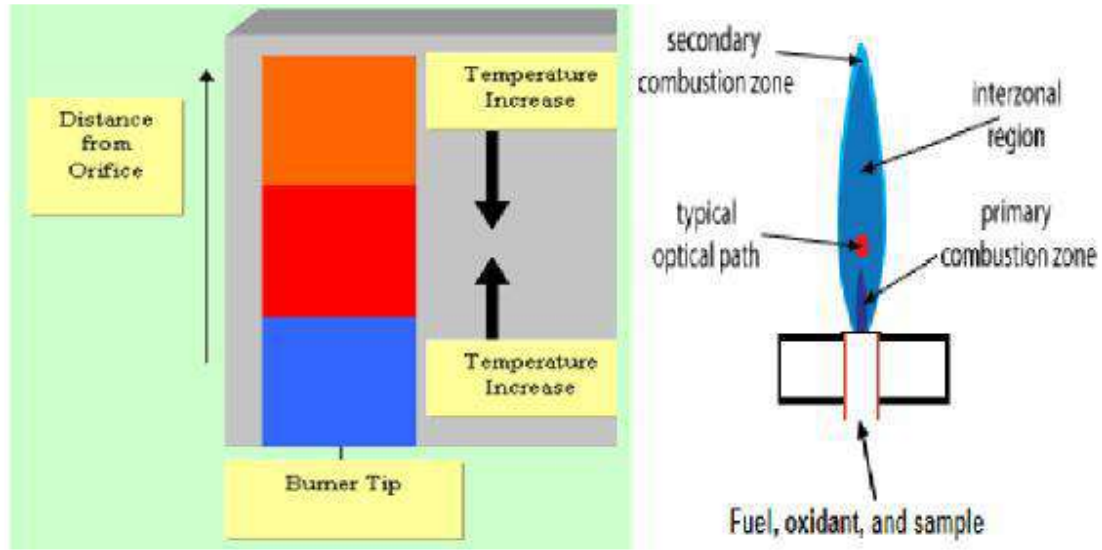
نلاحظ من هذا الجدول أن درجة الحرارة تزداد بشكل ملحوظ عند استخدام الأوكسجين

كمؤكسد ، كما أن كمية الوقود اللازمة للحصول على لهب جيد تزداد بشكل كبير عند استخدام الأكسجين مع الوقود. ومن الجدير بالذكر أن اللهب الذي يستخدم الأستيلين كوقود والهواء كمؤكسد يعتبر من أكثر أنواع اللهب شيوعاً واستخداماً في دراسة طيف الامتصاص الذري القائم على استخدام اللهب كمصدر حراري. وفي حالة الحاجة إلى استخدام لهب أكثر حرارة فإنه يتم استخدام الأستيلين وأكسيد النتروجين ، بينما عادة لا يستخدم الأكسجين كمؤكسد ، بالرغم من أن الحرارة التي يمكن الحصول عليها باستخدامه عادة تكون عالية. [52]

III-3- تركيب اللهب:

درجة الحرارة داخل اللهب ليست متجانسة تماماً ، بل تختلف باختلاف بعد المسافة عن قمة الجسم المعدني للموقد ، وكذلك مدى قرب أو بعد النقطة التي نقيس الحرارة عندها من طرف اللهب. ومن الممكن تمييز ثلاثة مناطق داخل اللهب هي:

- منطقة الاحتراق الأولى (primary combustion zone): وهي المنطقة القريبة من رأس الموقد ، وفيها تكون كمية الأكسجين قليلة وتكون الحرارة في هذه المنطقة منخفضة في العادة ، كما أنها تتميز بكميات وافرة من الإشعاعات الجزيئية (CHx, C-H) وتتميز عن غيرها بلونها الأزرق (الناتج عن الإشعاع الجزيئي).
- منطقة الاحتراق الثانوي (secondary combustion layer): وهي المنطقة التي أبعد ما تكون عن رأس الموقد ، حيث يتلاصق اللهب مع الهواء الجوي المحيط به. وتتميز هذه المنطقة بوفرة من الأكسجين (أي تتكون فيها أكاسيد الذرات) ، كما تتميز بإعادة تكوين المركبات الجزيئية نتيجة للتفاعل بين الذرات المختلفة ، كما أن حرارتها ليست عالية ، إذ إنها تقع على الأطراف الخارجية للهب. [52]
- المنطقة الوسطى بين المنطقتين (region interzonal): وهي المنطقة الأعلى في درجات الحرارة ، وفيها يتم تحليل معظم العناصر ، وتتميز بأكبر عدد من الذرات.



الشكل (III-4): تركيب اللهب

III-4- الامتصاص الذري في الفرن الغرافيتي: GFAA

إن الدقة و الحساسية لدى جهاز الامتصاص الذري تجعل من الفرن الغرافيتي الاختيار الأنسب لتحليل العناصر المعدنية النزرة. تسمح هذه التقنية بتحليل العينات في مركبات معقدة جدًا، مثل العينات الحيوية والجيولوجية، التي تحتم استعمال حجم محدود للعينة، وتكون التراكيز في الميكروغرام بالتر (µg/L) كما في العديد من التحاليل السريعة. [52]

III-5- مبدأ جهاز الإمتصاص الذري

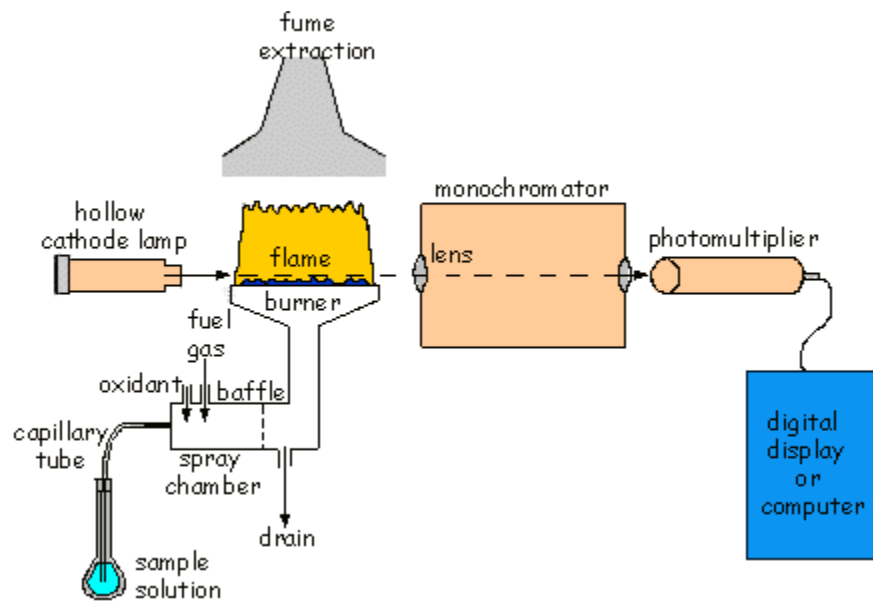
(AAS) Atomic Absorption Spectrometry

تعد الانتقائية في (AAS) مهمة للغاية، حيث أن لكل عنصر مجموعة مختلفة من طاقة المستويات ويؤدي إلى خطوط امتصاص ضيقة جدا. وبالتالي، فإن اختيار أحادي اللون أمر حيوي للحصول على منحنى المعايرة الخطية (قانون بيرز)، عرض النطاق الترددي يجب أن تكون الانواع الممتصة أوسع من مصدر الضوء، وهو أمر صعب تحقيق مع أحادي اللون العادية. و (monochromator) هو جزء مهم جدا من مطياف (AAS) لأنه يستخدم لفصل الآلاف من الخطوط التي تم إنشاؤها بواسطة كل من العناصر في عينة. يستخدم أحادي اللون لاختيار الطول الموجي المحدد للضوء الذي تمتصه عينة واستبعاد الأطوال الموجية الأخرى. اختيار الطول الموجي المحدد للضوء يسمح بتحديد عنصر المحدد عند وجود العناصر الأخرى

يتم توجيه الضوء الذي تم اختياره من قبل أحادي اللون إلى كاشف، يقوم أنبوب المضاعف الضوئي بتحويل إشارة الضوء إلى إشارة كهربائية تتناسب مع شدة الضوء. [53]

III-6- مكونات جهاز الامتصاص الذري:

يعتمد جهاز الامتصاص الذري كما ذكرنا، على مبدأ امتصاص الذرات للإشعاع على طول موجة محددة. يقيس جهاز الامتصاص الذري المعدن في المحاليل السائلة الماء أو في السوائل العضوية. يظهر التركيب الأساسي للجهاز في الشكل رقم (5)



الشكل (III-5): التركيب الأساسي للجهاز

يشتمل هذا الجهاز خمسة أجزاء رئيسية:

- مصدر الضوء (light of Source): تتم عملية امتصاص الضوء من قبل الذرات عند طول موجة محددة تماماً. يجب تكون المنابع الضوئية المستخدم قادرة على إعطاء خط طيفي ضيق ذي شدة ضوئية عالية للعنصر المدروس.

- منطقه تدرية العينة (flame for Burner): يستعمل اللهب أو فرن غرافيتي
- موحد اللون (Monochromator) لتحديد موجة الامتصاص الخاصة بالعنصر،

مضاعف ضوئي (Photomultiplier)

- كاشف لتحويل الضوء إلى خط إلكتروني
- شاشة عرض القراءات بعد المعالجة بأجهزة إلكترونية.

يكون جهاز الامتصاص الذري أحادي أو مزدوج الحزمة. في الجهاز الأحادي الحزمة يبعث مصدر الضوء طيف خاص العنصر الذي صنع منه، فيخترق العينة ثم يصل إلى موحد اللون الذي يفرق الضوء و يعزل طول الموجة المحددة، من ثم يصل إلى المضاعف الضوئي و الكاشف الذي ينتج تيارا كهربائي يعتمد على كثافة الضوء. يحول الجهاز الإلكتروني كمية الضوء الى معطيات رقمية تدل على التراكيز الفعلية في العينة. أما في مزدوج الحزمة، فينقسم الضوء إلى حزمة موجهة إلى العينة و أخرى موجهة إلى المرجع. في هذا النظام تكون قراءة النتائج مرتبطة بنسبة الكسر في القيم العائدة للعينة المرجع. يظهر الجدول التالي مقارنة بين طريقة اللهب و طريقة الفرن الغرافيتي (Atomization electro thermal

الجدول(III-2): مقارنة بين طريقة اللهب و طريقة الفرن الغرافيتي [51]

التذرية الحرارية	التذرية باللهب	الحساسية
مستوى ppb في المحلول	مستوى ppm في المحلول	مستوى ppb في المحلول
5- 50 ميكرو لتر للتحليل الواحد	حوالي 1 مليلتر للتحليل الواحد	حجم العينة
أكثر من 90%	حوالي 10%	كفاءة التذرية
شكل قمة	شكل منبسط	شكل الإشارة
2.0- 50 % في R.S.D	0.5- 1.0 % في R.S.D	التكرارية
كبير	صغير	تأثير المصفوفة
2- 5 دقيقة للعينة الواحدة	10- 30 ثانية للعينة الواحدة	زمن التحليل

III-7- تطبيقات جهاز الامتصاص الذري

هناك العديد من التطبيقات الممكنة ب AAS نذكر من بينها:

في التحليل السريري: تحليل المعادن في السوائل البيولوجية مثل الدم و البول.

في التحليل البيئي: مراقبة بيئتنا و معرفة مستويات العناصر المختلفة في الانهار , مياه البحر , مياه الشرب, الهواء و البنزين .

الأدوية: يستعمل في بعض عمليات تصنيع المستحضرات الصيدلانية .

الصناعة: يتم فحص العديد من الخامات و يستخدم AAS على نطاق واسع للتحقق من وجود العناصر الرئيسية وأن الشوائب السامة أقل من المحدد . [51]

الفضل الرابع

تمهيد: انتشرت في الآونة الاخيرة ظاهرة التلوث البيئي بأشكاله في معظم مناطق العالم و خصوصا تلوث البيئة المائية لأنها تستقبل معظم مخلفات المدن بما تحمله من ملوثات مختلفة و من مصادر متعددة , لذا سارع الباحثون والمهتمون بالشؤون البيئية في معظم بلدان العالم إلى تسليط الضوء على مشاكل التلوث البيئي وتحديد مصادره ودراسة أثاره على الكائنات الحية . وأخذت دراسة العوامل اللاحوية حظا وافرا في الدراسات البيئية المائية بسبب أهميتها الكبيرة لحياة الكثير من الكائنات الحية، كما شغلت ظاهرة تراكم العناصر المعدنية الثقيلة في أجسام الكائنات الحية اهتمام الكثير من الباحثين في العالم والوطن العربي، حيث كُرس عدد ضخم من الأبحاث السابقة لتحديد العناصر المعدنية الأساسية و السامة .

1-IV-1- المقال 1: قياس تراكيز المعادن الثقيلة في المياه الجوفية

"Measurement of heavy metal concentration in ground water"

المؤلفين: Antoneta Deda, Mirela

Alushllari and Sivana Mico

Published Online: 03 June 2019

التجهيزات و طريقة العمل:

تم اختيار ثماني نقاط لأخذ عينات من المياه الجوفية ، يتراوح عمقها من 7m إلى 300m. لكل نقطة جمعت عينتان متوازيتان ، ليصبح المجموع 16 عينة ماء. يوضح الجدول نقاط أخذ العينات لدينا والعينة المقابلة كود في AAS. تم تحليل عينات المياه الجوفية لمحتواها من الزرنيخ والكاديوم والكوبالت والنحاس والرصاص باستخدام مطياف الامتصاص الذري (محلل Perkin-Elmer 800) ، مع فرن الجرافيت (GFAAS) الطريقة (جهاز أخذ العينات التلقائي: AS-800 ؛ أنبوب الجرافيت: THGA-PE ؛ أعطية النهاية) . تم استخدام مصابيح الكاثود كمصدر للإشعاع لتحديد مستويات المعادن.

تم تنفيذ ثلاثة تطبيقات لقياس الفراغات ومعايير المعايرة والعينات. يتم احتساب تركيز المادة التحليلية الموجودة في العينات بناءً على قانون بير لامبرت ؛ تتناسب الامتصاصية مع تركيز العينة المحللة. يُعبر منحنى المعايرة المحدد باستخدام هذه الوظيفة على المرور عبر الصفر الامتصاصية والتركيز الصفري. يوضح الجدول (1) المعاملات الآلية ، وحساب حد الكشف ، و يعتمد التحكم في الحساسية على Perkin-Elmer تم استخدام الأحماض والمواد الكيميائية عالية الجودة لمعالجة العينات و تحضير الحلول القياسية. تمت معالجة الأوعية الزجاجية والتفلون التي استخدمت بـ 8% حمض النيتريك (V/V) لمدة 24 ساعة ثم يشطف بالماء المقطر مرتين. تم جمع عينات المياه في عبوات سعة 1L من البولي ايثيلين. الجميع تم ترشيح عينات المياه الجوفية وقياس الأس الهيدروجيني في المدى 6.9-7.8. تم تحميص العينات بحمض النيتريك حتى الرقم الهيدروجيني 2 ، وبعد ذلك تمت إضافة ميثيل أيزوبوتيل كيتون. نقلنا 200ml من عينة الماء إلى زجاجية 400ml ، يضاف 4ml من HNO_3 ، ويهضم في طبق ساخن لمدة ساعتين تقريبًا ، حتى تقل العينات في الحجم 2-3ml . بعد تبريد العينات إلى درجة حرارة الغرفة ، أضفنا 1ml حمض الهيدروكلوريك ، ونقلنا إلى بالون 25ml ، وملئنا بالماء المقطر المزوج تم استخدام محلول معياري مرجعي

AA Test Mix(Perkin-Elmer)

لمراقبة الجودة التحليلية للتحكم في التداخل, استخدم معدل مصفوفة وفقا للشروط

القياسية بواسطة AAS GF [54][55].

الجدول (1-IV): شروط القياس

TABLE 1. Instrumental Conditions for Measuring As, Cd, Co, Cu, and Pb.

Number	Element	Wavelength (nm)	Characteristic		Calculated detection limit (µg/L)	Sensitivity control (µg/L)	Correlation coefficient
			Mass (pg)				
1	As	193.7	40		0.05	50 µg/l - 0.11 A - s	0.9958
2	Cd	228.8	1.3		0.01	2µg/L - 0.13 A-s	0.9964
2	Co	240.7	17		0.15	20 µg/l - 0.1 A - s	0.9987
3	Cu	324.8	17		0.014	25 µg/l - 0.13 A - s	0.9982
2	Pb	283.3	30		0.21	50µg/L - 0.15 A-s	0.9987

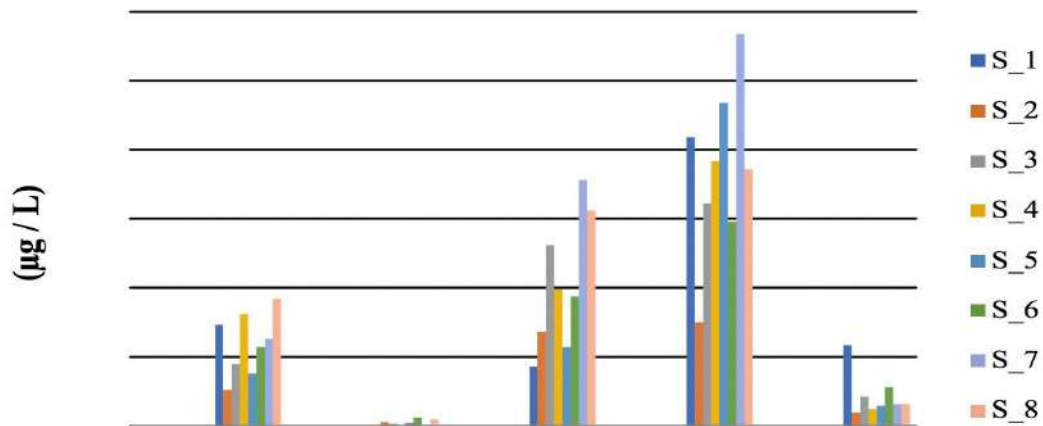
1-1-IV- النتائج:

الجدول (2-IV): تراكيز المعادن و نسبة الانحراف المعياري النسبي في عينات المياه

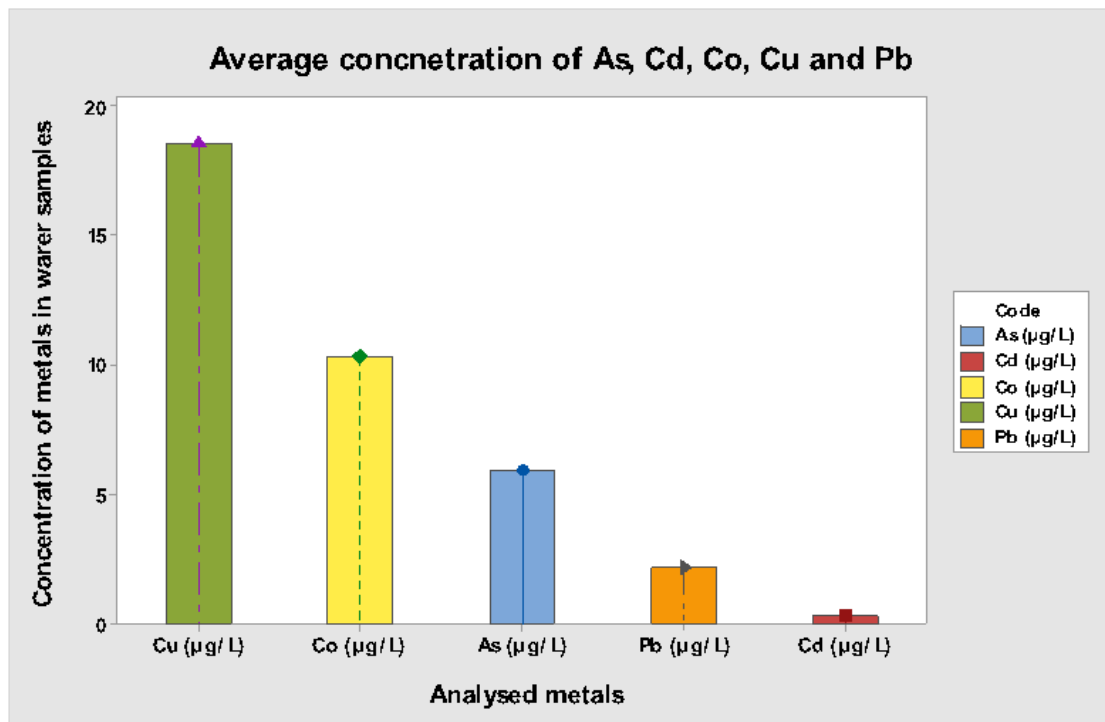
TABLE 2. The Concentrations of As, Cd, Co, Cu, and Pb and Their % Relative Standard Deviation (RSD) in Groundwater Samples.

Sites	Location or depth (m)	Code In	As		Cd		Co		Cu		Pb	
			µg/L	% RSD	µg/L	% RSD	µg/L	% RSD	µg/L	% RSD	µg/L	% RSD
Installed well_1	90	S_1	7.3	3.4	0.04	0.1	4.3	1.3	20.9	0.2	5.84	0.02
Installed well_2	300	S_2	2.6	2.8	0.25	0.7	6.8	0.6	7.5	0.1	0.96	1.4
Installed well_3	300	S_3	4.5	12.7	0.16	1.9	13.1	0.1	16.1	0.5	2.13	0.02
Water storage_4*	Tapiza Bridge	S_4	8.1	5.2	0.07	0.2	9.9	0.1	19.2	3.2	1.25	2.3
Water pipeline WS_4*	Consumer	S_5	3.8	0.2	0.19	0.08	5.7	8.4	23.4	2.8	1.45	1.7
Private well probe	8	S_6	5.7	0.4	0.61	1.3	9.4	11.2	14.8	1.7	2.82	1.1
Private well probe	10	S_7	6.3	0.1	0	0.06	17.8	7	28.4	0.8	1.57	0.3
Private well trume	6	S_8	9.2	1.2	0.48	0.5	15.6	0.1	18.6	0.3	1.59	0.1
USEPA 2008			7.3		5		100		1300		15	

* Note: The water storage is supplied by 3 installed wells, 1, 2, and 3, while the line (5) is supplied from the water storage.



الشكل (1-IV): تراكيز المعادن الثقيلة في الماء



الشكل (2-IV): متوسط تراكيز المعادن الثقيلة في الماء

IV-1-2- مناقشة النتائج:

كان ترتيب العناصر بالترتيب التنازلي لتركيزاتها الإجمالية الموجودة في عينات المياه الجوفية على النحو التالي :



. تم العثور على تركيز المعادن الثقيلة Cu, Co, Cd, و Pb في عينات المياه الجوفية. ومع ذلك ، كانت تراكيز العناصر الخمسة المدروسة منخفضة مقارنة بالمستويات التي أوصت به وكالة حماية البيئة الأمريكية في عام 2008 لمياه الشرب. يتم المساهمة بالمعادن الثقيلة في عينات المياه الجوفية هذه من خلال العمليات البشرية ، مثل الزراعة ، النقل والتشييد والمباني (بما في ذلك الإسكان) ، في هذه المناطق.

IV-2-2- المقالة 2: التحليل الطيفي لامتصاص الذري للمعادن الثقيلة في المياه**بموقع الدورة لتعدين الجبس، ولاية يوبي ، نيجيريا*****Atomic Absorption Spectroscopy Analysis of Heavy metals in water at Daura Gypsum Mining Site, Yobe State, Nigeria***

❖ المؤلفين: Miftahu Gambo Idris, Dahiru Umaru, Aminu Nuhu Aliyu, Ibrahim Haruna Musa

❖ تم النشر في: Journal for Foundations and Applications of Physics, vol. 8, No. 2 (2021)

مجلة أسس وتطبيقات الفيزياء ، المجلد. 8 ، رقم 2 (2021)

(Received 23 November 2021, Accepted 01 January 2022, Published 14 January 2022)

IV-2-1- طريقة العمل:**a- جمع العينات وتحضيرها:**

تم جمع خمس (5) عينات مياه. ثلاث (3) عينات من السطح واثنان (2) من آبار للتحليل. حيث أن هذه المصادر المائية هي مصادر المياه الرئيسية في منطقة الدراسة. كانت الحاوية (0.75L بولي إيثيلين (قارورة)) المستخدمة في جمع عينات المياه أولاً يتم تنظيفها عن طريق الغسيل بمحلول منظف ثم شطفها جيداً بالماء المقطر ، ثم شطفها أخيراً بالأسيتون. تم تصنيف الحاوية وفقاً للمناطق التي تم فيها أخذ عينة المياه التي جمعت. غالباً ما يكون تحضير العينة بسيطاً ، وعادة ما يكون الشكل الكيميائي للعنصر غير مهم. وذلك لأن الانحلال يحول العينة إلى ذرات حرة مستقلة عن حالتها الأولية. اي يتم وزن العينة وتحويلها إلى محلول عن طريق التخفيف المناسب. غالباً ما يتم قياس العناصر الموجودة في السوائل البيولوجية مثل: البول والدم ببساطة بعد تخفيف العينة الأصلية. عينات المياه تم جمعها في عبوات نظيفة من

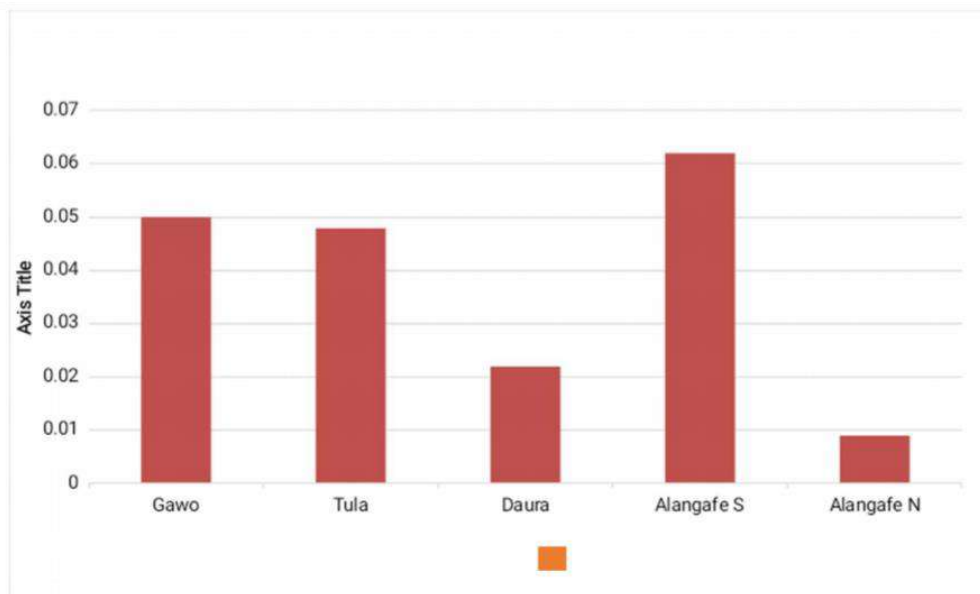
البولي إيثيلين ، لأن الزجاجات تمتص المعادن وبالتالي سوف يسبب عدم دقة في التحليل. للهضم ، تم قياس 0.75L من كل عينة في دورق الهضم. تمت إضافة 9ml ومن HNO_3 المركز و 3ml من حمض الهيدروكلوريك المركز إلى العينة في دورق الهضم. تم تسخين العينة بأكملها في طبق ساخن حتى تم طرد جميع الأبخرة ذات اللون البني (مركب نيتروجيني) مما يؤكد هضم العينة و السماح للعينات بالتبريد في درجة حرارة الغرفة. تمت إضافة بضعة مليلترات من الماء المقطر والمزيج في دورق قياسي سعة 25ml وتم نقله إلى زجاجة كاشف بلاستيكي لـ مطياف الامتصاص (AAS) من أجل قياس طيف الامتصاص الذري.

b- معايرة مطياف الامتصاص الذري:

يتم استخدام منحنى المعايرة لتحديد التركيز المجهول لعنصر ، على سبيل المثال الرصاص في محلول. يتم معايرة الجهاز باستخدام عدة عينات ذات تركيزات معروفة. يتم رسم منحنى معايرة ثم يتم إعادة قياسه باستمرار مع استخدام عينات أكثر تركيزاً ؛ حيث تمتص المحاليل الأكثر تركيزاً المزيد من الإشعاع حتى مستوى امتصاص معين. يظهر منحنى المعايرة التركيز مقابل كمية الإشعاع الممتص.

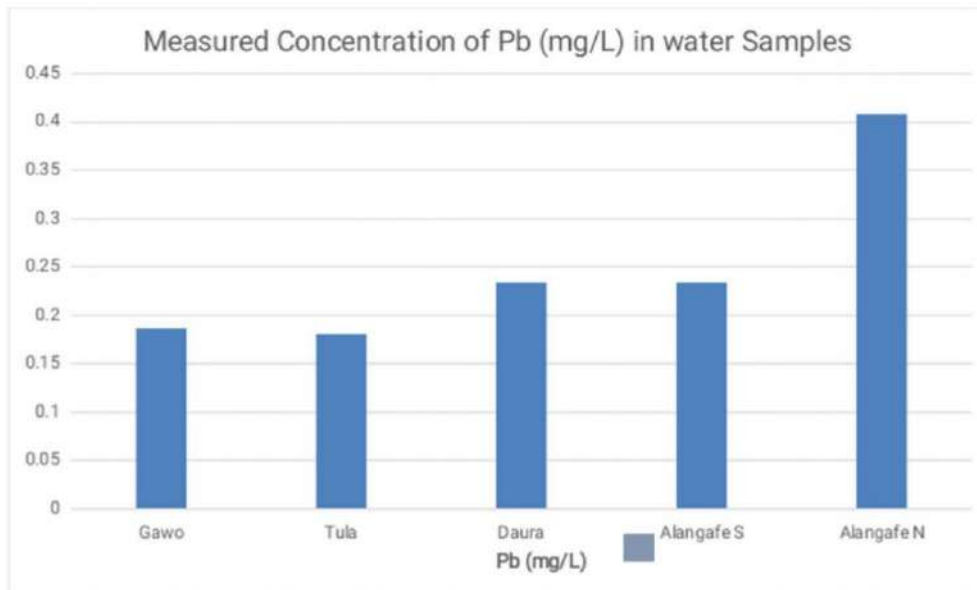
IV-2-2- النتائج والمناقشة:

النتائج لمستويات المعادن الثقيلة في المياه الجوفية لكل من الآبار والآبار المحفورة يدوياً معروضة بيانياً. يوضح الشكل أدناه التركيز المقاس لعنصر As (mg / l) في عينة الماء من منطقة الدراسة



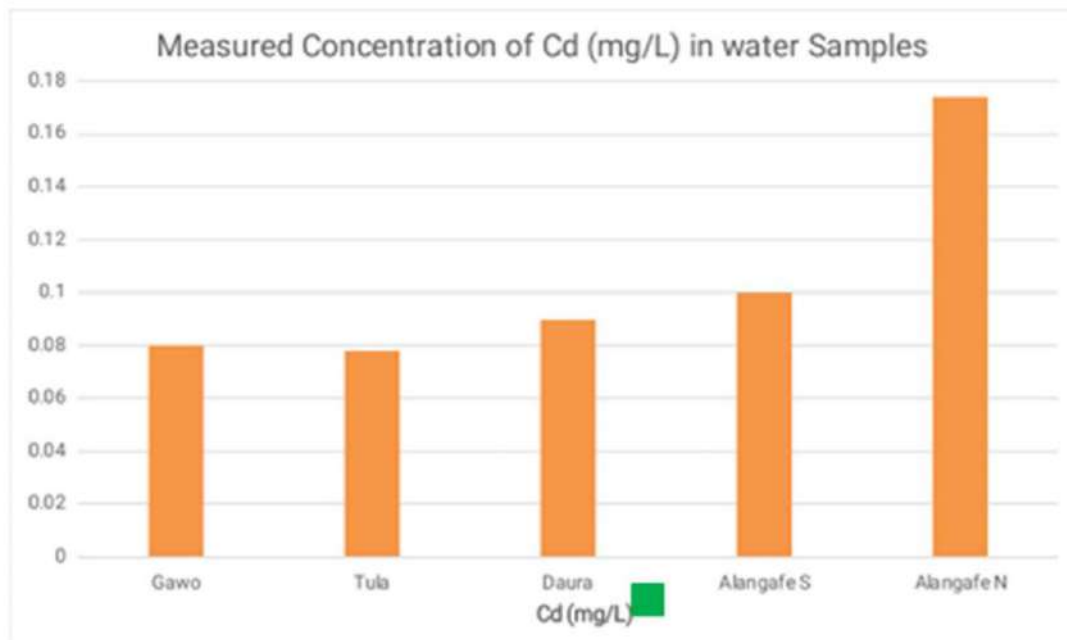
الشكل (3-IV): تركيز ال As (mg/L)

يوضح الشكل أدناه التركيز المقاس لعنصر Pb (mg/L) في عينة الماء من منطقة الدراسة



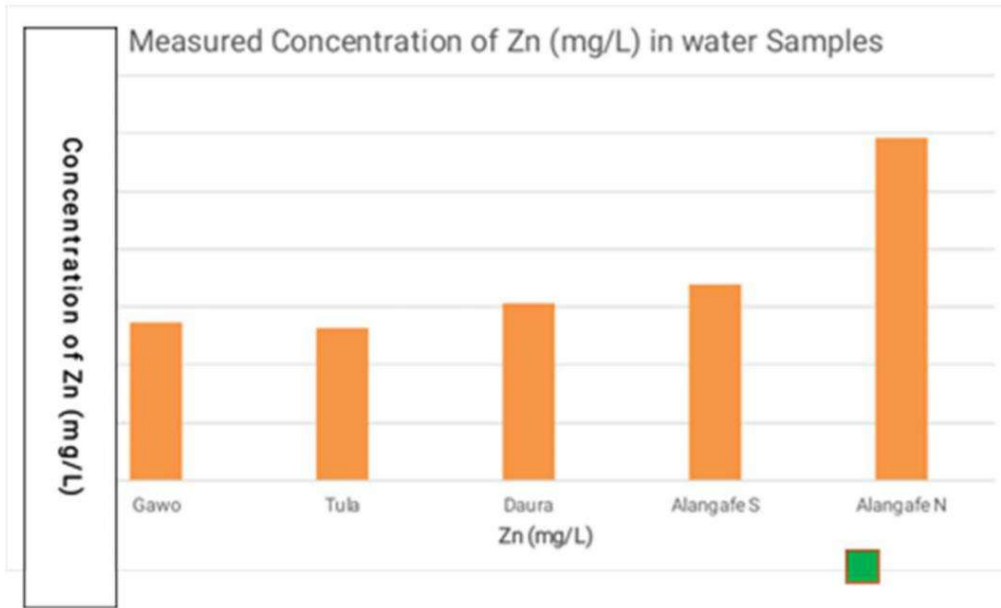
الشكل (4-IV): تركيز Pb (mg/L)

يوضح الشكل أدناه التركيز المقاس لعنصر Cd (mg / l) في عينة الماء من منطقة الدراسة



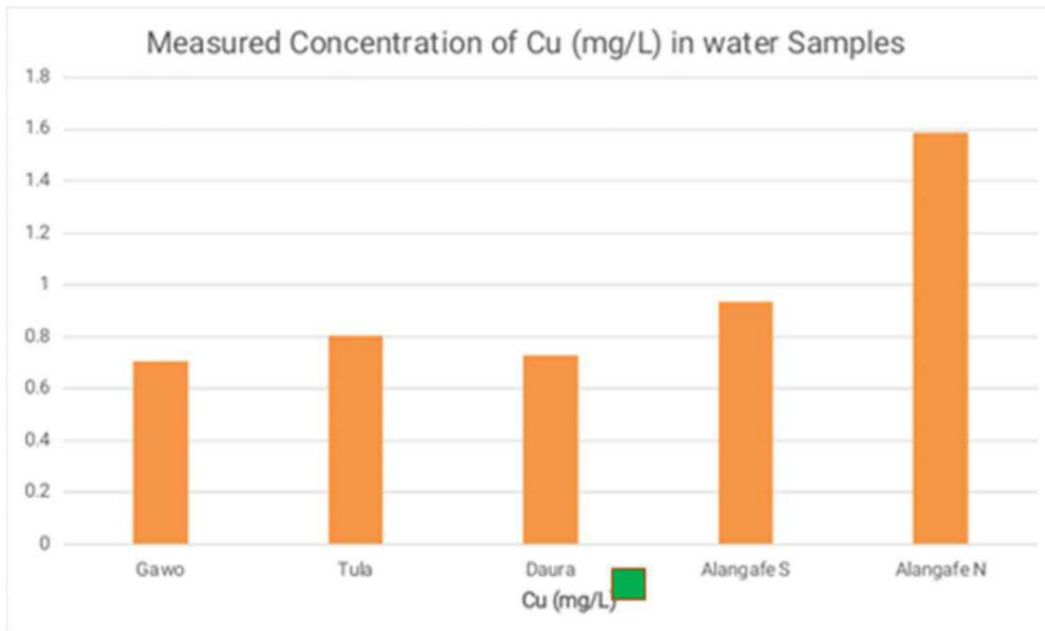
الشكل (5-IV): تركيز Cd (mg/L)

يوضح الشكل أدناه التركيز المقاس لعنصر Zn (mg/L) في عينة الماء من منطقة الدراسة



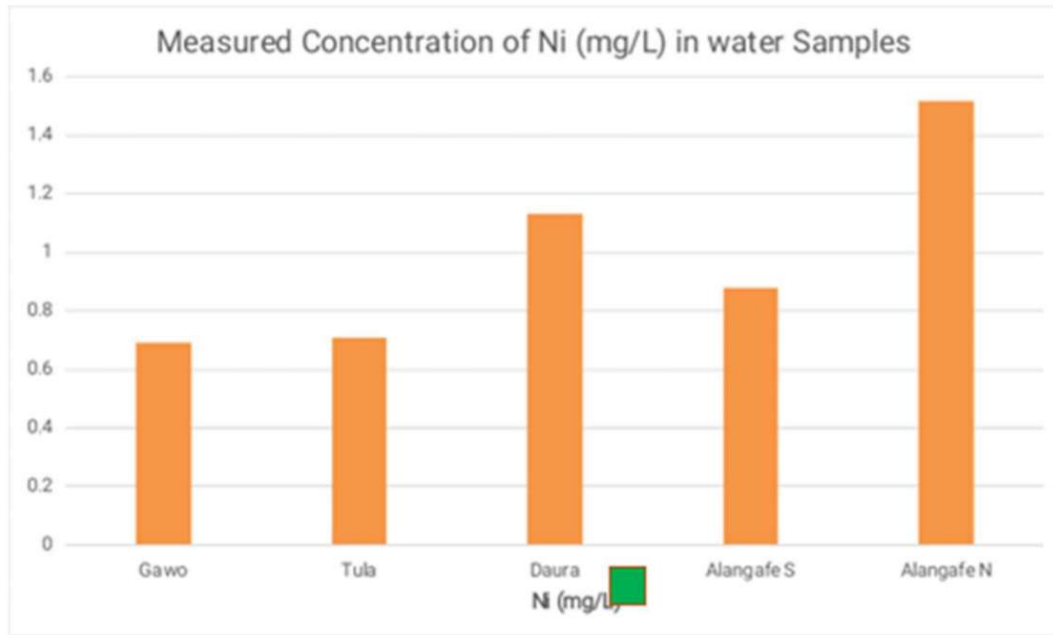
الشكل (IV-6): تركيز Zn (mg/L)

يوضح الشكل أدناه التركيز المقاس لعنصر Cu (mg/L) في عينة الماء من منطقة الدراسة



الشكل (IV-7): تركيز Cu (mg/L)

يوضح الشكل أدناه التركيز المقاس لعنصر Ni (mg/) في عينة الماء من منطقة الدراسة



الشكل (8-IV): تركيز Ni (mg/L)

IV-2-3- مناقشة النتائج:

أظهرت الدراسة أن مياه الشرب من هذه المصادر ملوثة بشدة بـ Cd، As و Ni التي تجاوزت

الحدود القصوى التي أوصت بها منظمة الصحة العالمية لمواصفات مياه الشرب.

تشتمل المعادن الثقيلة التي تم تحليلها على الكاديوم والنحاس والنيكل وأكسيد الزنك والزنك والرصاص وتتراوح التركيزات بين 0.06-0.18 mg/l للكاديوم . متوسط تراكيز كل من

Cu، Ni، As، Zn هي: 0.95mg/l، 0.9852mg/l، 0.0382، 1.777 mg/l على

التوالي ، و 0.244mg/l للرصاص. تم العثور على المياه الأكثر تلوثاً في المياه السطحية

لجنوب الانقافيه وشمال الانقافيه (الآبار).

IV-2-4- المناقشة العامة للدراسين:

بعد عرض نتائج الدراستين لاحظنا ان:

نتائج الدراسة الاولى: تراكيز المعادن الثقيلة في الماء كانت وفق معايير وكالة حماية البيئة الامريكية لمياه الشرب ,حيث كانت معدل تراكيز المعادن منخفض على المستويات الموصى بها.

الدراسة الثانية : لاحظنا ان معدل تراكيز المعادن الثقيلة في المياه مرتفع جدا مقارنة بمعدل تراكيز المعادن الموصى بها وفق وكالة الصحة العالمية لمواصفات مياه الشرب .

التوصيات : بما ان الماء هو العنصر الاكثر استهلاكاً من طرف جميع الكائنات الحية خاصة الانسان في حياته اليومية من استخدامات منزلية وصناعية و زراعية وجب علينا الاخذ بعين الاعتبار عدة نقاط مهمة :

- مراقبة المياه الموجهة للاستخدامات الادمية وذلك بتحليلها بصفة دورية .
- تقادي الانشطة المنتجة للمعادن الثقيلة بالقرب من مصادر المياه .
- انجاز محطات معالجة المياه وتزويدها بأجهزة عالية الدقة.

الخلاصة

من خلال التدقيق ومقارنة الدراستين من ناحية الاجهزة والمواد الكيميائية المستعملة والنتائج المتحصل عليها توصلنا الى ان هناك بعض العوامل التي ادت الى الاختلاف في دقة النتائج ومن بين هذه العوامل الاجهزة المستعملة وحجم المواد الكيميائية وتراكيزها , و الاكثر تأثيرا كانت التقنية , حيث في الدراسة الاولى تم استخدام تقنية مطيافية الامتصاص الذري بواسطة الفرن الغرافيتي مدعمة بمحلول معياري مرجعي AA Test Mix (Perkin- Elmer)

وفي الدراسة الثانية تم استخدام مطيافية الامتصاص الذري التقليدية وكانت نتيجة ذلك تقنية AAS GF اكثر دقة من تقنية AAS تقليدية , اذ كان الفرق في نتائج يتراوح بين $[10^{-1} \text{ -- } 10^{-4}]$ حسب المعدن.

ومن خلال المقارنتين كذلك ومع ملاحظة ان الدراستين حديثتين مقارنة بالدراسات السابقة (2022-2019) فإن هذين الطريقتين من اهم الطرق دقة وسرعة وتكلفة غير باهضة . ومع ملاحظة ان هذه الدراسة (دراسة المقارنة) قمنا بها على مستوى قسم الكيمياء كلية الرياضيات والعلوم المادة جامعة قاصدي مرباح ورقلة الجزائر , وان معيار التلوث في هذه المواقع يرتفع شيا فشيء من مخلفات الصناعات البترولية وتزايد الانشطة الصناعية القريبة من المناطق السكنية من شأنها ان ترفع عتبة التلوث خاصة في المعادن الثقيلة .

هذه الضروريات وغيرها تحتم على الباحثين لسعي لتوفير مثل هذه الاجهزة المذكورة في الدراستين ولا نكتفي بهذا فقط بل العمل على تطويرها وما يتماشى مع لاكتشافات التقنية الجديدة.

المراجع

المراجع باللغة العربية :

- [2]: دستور 1963 المؤرخ في 10 سبتمبر 1963 ، الجريدة الرسمية، عدد 64 لسنة 1963.
- [3]: سويد وفاء 2018 التحليل الفيز و كيميائي لماء الحنفية الوادي و كذا مياه معدنية تجارية] ومقارنة النتائج بالأنظمة العالمية جامعة الوادي الصفحة 05
- [4]: السعدي حسين علي ، اساسيات علم البيئة والتلوث ، دار اليازوري العلمية، عمان، الاردن، 2006.
- [6]: صفوان الاخرس: ادارة المخلفات الصناعية السائلة و طرق المعالجة ورشة العمل حول 2007 مراقبة مياه الصرف الصحي 2007/6/27 ص6
- [7]: الاستاذ أحمد السروري، مقدمة في كيمياء التلوث البيئي. دار الحامد للنشر و التوزيع 2014، الطبعة الأولى 1435-2014 هـ ص 123-124, 149-163, 169-171.
- [8]: أبو سعد م. نجيب ابراهيم، 2000، التلوث البيئي و دور الكائنات الدقيقة ايجابيا و سلبيا دار الفكر العربي_ القاهرة
- [9]: أحمد السروي، الملوثات المائية، دار الكتب العلمية، 2008 ،صفحة من 220 إلى 223
- [10]: محمد محمود الروبي محمد ، الضبط الإداري و دوره في حماية البيئة ، 2014 صفحة 295
- [11]: عفيفي فتحي عبد العزيز، دور السموم والملوثات البيئية في مكونات النظام البيئي ،دار النشر الفجر للنشر والتوزيع، 2000.
- [14]: السعداني عبد الرحمان و السيد عودة ثنائي مليجي ، 2118 م ، مشكلات بنية : طبيعتها أسبابها_ أثارها_ كيفية معالجتها ، دار الكتاب الحديثة ، ص 45-55
- [15]: عباس مصطفى عبد اللطيف ، الطبعة الأولى 2110 ، حماية البيئة من التلوث ، دار الوفاء لدنيا الطباعة و النشر
- [16]: أحمد فيصل أصفري ، إرشادات في تصميم وتشغيل وصيانة محطات معالجة المياه العادمة ، منظمة الصحة العالمية المكتب الإقليمي لشرق المتوسط ، المركز الإقليمي لأنشطة صحة البيئة ، عمان -الأردن
- [41]: إعداد الصيدلاني جحي ؛ دراسة وجود الرصاص في التربة في أماكن مختلفة من محافظتي؛ دمشق وريف دمشق كأحد مؤشرات التلوث البيئي.

[45]: إعداد نخبة من أساتذة الجامعة في العالم العربي، . 6112 الغذاء والتغذية، النسخة الثانية، دار النشر أكاديميا.

[46]: خليفة مصباح خليفة، كتاب الكيمياء الغير عضوية للعناصر الانتقالية، منشورات جامعة سبها، 2008

[51]: منظمة الصحة العالمية

المراجع باللغة الاجنبية:

[1]: Akpan-Idiok et al. 2012, Daghrah 2010, Václavíková et al. 2009.

[5]: Hokkanen, S., A. Bhatnagar, and M. Sillanpää, A review on modification methods to cellulose-based adsorbents to improve adsorption capacity. Water research, 2016. 91: p. 156-173.

[12]:L. Bonavigo, Ma. Zucchetti, H. Mankolli, Water active Pollution and Related Environmental Aspects, J. Int. Environmental Application & Science, 2009, 4 (3), 357-363

[13]: RAMADE FRANÇOIS :1982, éléments d'écologie (écologie appliquée) Mcgraw- Hill , Paris , p372

[17]: SATIN,M.; SELMI,B. 1995 : Guide technique de l'assainissement : Evacuation des eaux usées et pluviales conception et composant des réseaux , épuration des eaux et protection de l'environnement, exploitation et gestion des systèmes d'assainissement. ISBN 2-281-1152-0, Edition le moniteur , Paris , pp75-86

[18]: PENG,X. LUO , and al 2000. Rapid detection of shigella species in environmental sewage by in immuncapture PCR with universal primers. Journal of applied microbiology **68**: pp2580-258

[19]: CARDOT, C . 1999. Génie de l'environnement : les traitements de l'eau . Ellipses Edition Marketins S.A ; Paris . ISBN 2-7298-5981-0 , pp:17,31-34,110-116,121-127,185-188.

[20]:LANGEVIN, J; Lefelvre,R ; Toutant,C . 1997. Histoires d'eaux tout ce que il faut savoir sur l'eau et l'hygiène publique . Editions berger , Montréal . ISBN 2-9214116-13-1 , pp157-159

[21]: R. Aba Aaki Elimination des Métaux Lourds (Cd, Pbn Cr, Zn et As) des Eaux Usées Industrielles et Naturelles par le Procédé

d'Infiltration Percolation, thèse de doctorat, Université Ibnou Zohr, Faculté des Sciences, Agadir, 2012, pp.20-22

[22]: I. Degremont, Water Treatment, Handbook 2volumes set, 7th Ed, Paris: Lavoisier, 2007, 1928 p.

[23]: R. SALGHI, Différents filières de traitement des eaux. Cours. Ecole Nationale des Sciences Appliquées(ENSA) d'AGADIR. Université Iben Zohir., Roaume du Maroc, 2006, 22 p

[24]: C. Bassompierre, Procédé à boues activées pour le traitement d'effluents papetiers : de la conception d'un pilote à la validation de modèles, Thèse de doctorat. Institut National Polytechnique, Grenoble, 2007. p. 25-42.

[25]: Claud Cardot, Les traitements de l'eau : Procédés physico-chimiques et biologiques, Cours et problèmes résolus, 2e édition, Paris: Ellipses Marketing, 2010, 302p

[26]: J.S. BOIS, J. CARRE, P. DUCHENE, B. LEBAUDY, J. LESAVRE, P. LICKEL et all, le lagunage naturel : les leçons tirées de 15 ans de pratique en France, 1997, 59 p., ISBN 2-85362-453-6.

[27]: Cors Marie, Techniques extensives d'épuration des eaux usées domestiques. Le meilleur choix environnemental en zone rurale Dossier IEW Inter-Environnement Wallonie, 2007.

[28]: H. Ghoualem-Saouli , Evaluation de la charge polluante, traitements biologique des eaux urbaines de la commune de Zéralda. Conception d'un pilote. Thèse de Doctorat, 2007, USTHB Algérie.

[29]: L. Mimeche, Etude de faisabilité de l'installation de station d'épuration des rejets urbains par les filtres plantés en milieu aride «Application à la région de Biskra », Thèse Doctorat, , Faculté des Sciences et de la technologie, Université Mohamed Khider, Biskra, 2014.

[30]: C. Gomella, H. Guerre, Les eaux usées dans les agglomérations urbaines ou rurales. Tomes I : La collecte, Edition : Eyrolles. Paris, 1983, 512 pp.

[31]: F. Rejsek, Analyse des eaux, Aspects réglementaires et techniques, 1ere édition, Centre régional de documentation pédagogique d'Aquitaine (CR P), Bordeaux, 2002, 360 p.

[32]: L. Urios, Technique D'épuration des eaux usées. Technique et documentation, Paris, 2005.

[33]: Akbulut and Tuncer 2011

[34]: Belabed Bourhane ; La pollution par les métaux lourds dans la région d'Annaba « Sources de contamination des écosystèmes aquatiques ; Biologie et physiologie des organismes marins ; Université Badji Mokhtar - Annaba - Faculté des sciences Département des Sciences de la Mer Laboratoire d'Ecobiologie des Milieux Marins et Littoraux ; 2010 ; p(6-7).

[35]: Runnels, D.D., Sheperd, T.A. et Angino, E.E., 1992. Metals in water, determining natural background concentrations in mineralized areas. Environmental Science and Technology, 26(12): 2316-2323

[36]: Hammadache Zineb, Guerrache Sama, Saib Samia ; Evaluation du transfert des métaux lourds dans le système sol-plante (Phragmites australis) dans le bassin versant d'oued Nil la région de Jijel ; Université M'hamed bougara ; Années universitaire 2015-2016 ;

[37]: Kadem Dhaou-El-Djabine Ecologue – Pédologue de l'Université de Constantine ; Évaluation et Comportement Des Métaux lourds (Cd – Cr – Cu – Ni – Pb – Zn et Mn) Dans Les sols à vocation agricole et à végétation naturelle soumis à une pollution atmosphérique. (EL-Hadjar – Annaba – est Algérien). Influence De La Végétation sur la Dynamique de Ces métaux ; pour L'obtention du grade de docteur d'état en écologie ; université mentouri De constantine ; 02/07/2005.

[38]: Everaart, J.M.a.N., J., "Heavy metals in surface Sediments and epibenthic Macroinvertebrates from the coastal zone and continental slope of Kenya". Marine poll.Bull, 1995

[39]: Majed, A.M., Mahmoud, A., H and Hassan, M.A., "Heavy metal contents of some Molluscs and Crustaceans Along Al Hodedah Sea ". Bull. Nat. of Oceanography and fish. 2002

[42]: BELITZ H.D.; GROSCH W.; SCHIEBERLE P., 2009- Food Chemistry. 4th revised and extended ed., Springer, Verlag Berlin Heidelberg.

[43]: *H Chakroun N. Hfaiedh, F.Makni-Ayadi, F. Guermazi, A. Kammoun, A Elfeki (2001). Nickel et fertilité chez le rat. p59-60*

[44]: *WHO(World Health Organization)(2005). Nickel in Drinking-water*

[47]: Plumlee, G.S. et Ziegler, T.L., 2003. The medical geochemistry of dust, soils and other earth materials. In: B.S. Lollar (Ed.), Environmental Geochemistry. Treatise on Geochemistry. Elsevier-Pergamon, Oxford.

[48]: Callender, E., 2003. Heavy Metals in the Environment-Historical Trends. In: B.S. Lollar (Ed.), Environmental Geochemistry. Treatise on Geochemistry. Elsevier-Pergamon, Oxford.

[49]: Agency for Toxic Substances and Disease Registry(ATSDR). 1999. Toxicological profile for mercury. Atlanta,GA: U.S. Department of Health and Human Services Public Health Service.

[51]: Mme Slatni Ibtissem ; Etude de la destruction ou la perturbation des espèces végétales par la pollution ; Mémoire de magister, Chimie physique et analytique ; Université De Med Cherif Messaadia Faculté des sciences et technologies ; 2013-2014.

[53]: R. García and A. P. Báez ;Atomic Absorption Spectrometry (AAS) ; Centro de Ciencias de la Atmósfera, Universidad Nacional Autónoma de México, Ciudad Universitaria, Mexico City Mexico.

[54]: Perkin-Elmer Corp., *Recommended Conditions for THGA Furnaces* (1991).

[55]: Perkin-Elmer Corp., *Analytical Methods for Atomic Absorption Spectrometry* (2000).

المسائل

الملحق العلمي للمقال 1:

Measurement of heavy metal concentrations in groundwater

Cite as: AIP Conference Proceedings **2109**, 100001 (2019); <https://doi.org/10.1063/1.5110136>
Published Online: 03 June 2019

Antoneta Deda, Mirela Alushllari and Sivana Mico



View Online



Export Citation

ARTICLES YOU MAY BE INTERESTED IN

[Determination of heavy metals arsenic, cadmium and lead in water, sediments and fish from Al Delmaj Marshes-Iraq](#)

AIP Conference Proceedings **2144**, 020012 (2019); <https://doi.org/10.1063/1.5123069>

[Analysis of water quality parameters of groundwater near Ranebennur Industrial Area, Haveri district, Karnataka, India](#)

AIP Conference Proceedings **2204**, 020025 (2020); <https://doi.org/10.1063/1.5141562>

[The distribution of metals in different parts of the Alyssum murale plant](#)

AIP Conference Proceedings **2109**, 100002 (2019); <https://doi.org/10.1063/1.5110137>

Lock-in Amplifiers
up to 600 MHz



Zurich
Instruments



Measurement of Heavy Metal Concentrations in Groundwater

Antoneta Deda¹, Mirela Alushllari^{2, a)}, and Sivana Mico³

¹*Faculty of Natural Sciences, University of Tirana, Albania*

²*Institute of Applied Nuclear Physics, University of Tirana, Albania*

³*Faculty of Natural Sciences, University of Vlore, Albania*

^{a)}m.alushllari@gmail.com

Abstract. Water pollution is one of the main concerns in the world today. There are three main types of water pollution: chemical, physical, and biological. In this paper, we consider heavy metals as water pollutants. Heavy metals present a serious problem for human health and ecosystems. The purpose of this study is to identify and analyze heavy metals in groundwater (drinking water) in the region of Tapiza, Albania. Capacity of groundwater through wells installed in this area is used for supply and distribution of drinking water to the community of Tapiza. We collected a total of 16 groundwater samples. Analyses of heavy metals arsenic, cadmium, cobalt, copper, and lead in the groundwater were performed at the Institute of Applied Nuclear Physics, University of Tirana, Albania, using graphite furnace atomic absorption spectrometry (GFAAS). The results showed that concentration of heavy metals in groundwater samples are in these ranges: As (2.6–9.2) $\mu\text{g/L}$; Cd (0–0.61) $\mu\text{g/L}$; Co (4.3–17.8) $\mu\text{g/L}$; Cu (7.5–28.4) $\mu\text{g/L}$, and Pb (0.96–5.84) $\mu\text{g/L}$. Also, the concentration of analyzed metals found in groundwater samples is compared with the maximum contaminant level specified by the U.S. Environmental Protection Agency for drinking water.

INTRODUCTION

Approximately 30% of clean water in nature is groundwater, and 53% of the world's populations use groundwater as a source of drinking water. Water is one of the essentials that supports all forms of plant and animal life, and it is generally obtained from two principal natural sources: surface water, such as fresh water lakes, rivers, and streams, and groundwater, such as borehole water and well water [1]. Developments in technology, industry, and agriculture have all affected the natural processes that determine the availability and composition of groundwater.

Groundwater is found in rock formations. Its composition depends on geologic, topographic, meteorological, hydrological, and biological factors. The speed at which the water moves through the rock formations depends on the porosity and permeability of the rock through which it passes.

Demand for water has increased drastically with increasing population in the world [2]. Water is exposed to natural and anthropogenic sources of pollution. The influence of human activity on the environment has grown dramatically in recent decades, and the types and sources of chemicals that pollute groundwater are numerous [3]. In aquifer areas, a particular concern is that industrial waste drains into groundwater. One specific result of human activity is that heavy metals are present in ground- and surface water. Heavy metals are found in water in colloidal, particulate, and dissolved forms [4, 5]. In the natural environment, the concentration of heavy metals is low [6], though they can enter the human body through food, water, and air [7]. Heavy metals can pose a serious problem for human health and life [8]. The presence of heavy metals in surface water causes kidney and heart diseases, damage to the nervous system, and skin cancer [6]. International environmental organizations, such as the U.S. Environmental Protection Agency (USEPA), have recommended specific maximum contaminant levels (MCLs) for the presence of heavy metals in water [9].

The purpose of this paper is to identify the metal content of As, Cd, Co, Cu, and Pb [5], in representative groundwater samples in the region of Tapiza, in Tirana, Albania. This groundwater is used by the state to supply the local population with drinking water. Tapiza is located northwest of Tirana, at latitude 41° 25' 17" and longitude 19° 45' 51".

MATERIALS AND METHODS

We selected eight sampling points of groundwater, ranging in depth from 7 m to 300 m. For each point we collected two parallel samples, for a total of 16 water samples. Table 2 shows our sampling points and corresponding sample code in SAA (label). Groundwater samples were analyzed for their arsenic, cadmium, cobalt, copper, and lead content by using an atomic absorption spectrometer (A Analyst 800, Perkin-Elmer), with the graphite furnace (GFAAS) method (auto sampler: AS-800; graphite tube: THGA-PE; end caps), and Zeeman background correction [10]. Hollow cathode lamps were used as a radiation source to determine levels of metals.

Three applications were carried out, to measure blanks, calibration standards, and samples. The concentration of analyte present in the samples is calculated based on the Beer-Lambert law; absorbance is proportional to the concentration of the analyte absorbed. A calibration curve defined using this function is forced to go through zero absorbance and zero concentration. Table 1 shows instrumental parameters, calculation of detection limit, and the sensitivity control is based on Perkin-Elmer [11]. High-grade acids and chemicals were used to treat the samples and prepare the standard solutions. The glass and Teflon vessels we used were treated with 8% nitric acid (v/v) for 24 hours and then rinsed with double-distilled water. Water samples were collected in 1 L polyethylene bottles. All groundwater samples were filtered and pH measured in the range 6.9–7.8. The samples were acidified with nitric acid until pH 2, after which methyl isobutyl ketone was added. We transferred 200 ml of the water sample into a 400 ml glass, added 4 ml HNO₃ cc, and digested in a hot plate for about 2 hours, until the samples reduced in the volume 2–3 ml. After the samples were cooled to room temperature, we added 1 ml HCl cc, transferred into a 25 ml balloon, and filled with double-distilled water [11].

Reference standard solution AA Test Mix (Perkin-Elmer) was used for the analytical quality control of the analysis. To control interference, we used a matrix modifier, according to the standard conditions by AAS_GF.

RESULTS

The metals were found to be present in nearly all of the samples analyzed; only one sample did not contain cadmium. In all groundwater samples analyzed, we found four or five heavy metals. The mean concentrations of the heavy metals were in these ranges: As, 2.6–9.2 µg/L; Cd, 0–0.61 µg/L; Co, 4.3–17.8 µg/L; Cu, 7.5–28.4 µg/L; and Pb, 1–5.8 µg/L. The mean concentrations of the elements As, Cd, Co, Cu, and Pb in groundwater samples are within the acceptable range that the U.S. Environmental Protection Agency (USEPA) allows for heavy metals in drinking water [9].

Table 1 shows the instrumental conditions and the correlation coefficient of the calibration curves for each analyzed metal. Table 2 shows mean concentrations of the elements As, Cd, Co, Cu, and Pb and their % RSD in groundwater samples. The mean concentration level of heavy metals in groundwater samples is compared with MCL specified by the USEPA [9]. Figure 1 shows the mean concentration of As, Cd, Co, Cu, and Pb elements in all sampling points, while Fig. 2 shows the time series of metals in water samples. Figure 3 shows a probability plot of metals As, Cd, Co, Cu, and Pb in water samples. Figure 4 shows the average concentration of metals As, Cd, Co, Cu, and Pb in water samples. Figure 5 shows a box plot of metals As, Cd, Co, Cu, and Pb in water samples. Figure 6 shows three dendrograms of metals As, Cd, Co, Cu, and Pb contained in water samples. Cluster analysis of metals As, Cd, Co, Cu, and Pb in final partition has resulted in two clusters: cluster 1 is As (µg/L), Co (µg/L), and Cu (µg/L); cluster 2 is Cd (µg/L) and Pb (µg/L).

CONCLUSIONS

The ranking of elements in descending order of their total concentrations found in groundwater samples were as follows: Cu > Co > As > Pb > Cd. The concentration of heavy metals Cd, Co, Cu, and Pb were found present in the groundwater samples. Even so, the concentrations of all five elements studied were low compared with the levels recommended by the USEPA in 2008 for drinking water.

Heavy metals in these groundwater samples are contributed by anthropogenic processes, such as agriculture, transport, construction, and buildings (including housing), in these areas.

TABLE 1. Instrumental Conditions for Measuring As, Cd, Co, Cu, and Pb.

Number	Element	Wavelength (nm)	Characteristic Mass (pg)	Calculated detection limit (µg/L)	Sensitivity control (µg/L)	Correlation coefficient
1	As	193.7	40	0.05	50 µg/l – 0.11 A – s	0.9958
2	Cd	228.8	1.3	0.01	2µg/L – 0.13 A-s	0.9964
2	Co	240.7	17	0.15	20 µg/l - 0.1 A – s	0.9987
3	Cu	324.8	17	0.014	25 µg/l – 0.13 A – s	0.9982
2	Pb	283.3	30	0.21	50µg/L – 0.15 A-s	0.9987

TABLE 2. The Concentrations of As, Cd, Co, Cu, and Pb and Their % Relative Standard Deviation (RSD) in Groundwater Samples.

Sites	Location or depth (m)	Code In SAA	As µg/L	As % RSD	Cd µg/L	Cd % RSD	Co µg/L	Co % RSD	Cu µg/L	Cu % RSD	Pb µg/L	Pb % RSD
Installed well_1	90	S_1	7.3	3.4	0.04	0.1	4.3	1.3	20.9	0.2	5.84	0.02
Installed well_2	300	S_2	2.6	2.8	0.25	0.7	6.8	0.6	7.5	0.1	0.96	1.4
Installed well_3	300	S_3	4.5	12.7	0.16	1.9	13.1	0.1	16.1	0.5	2.13	0.02
Water storage_4*	Tapiza Bridge	S_4	8.1	5.2	0.07	0.2	9.9	0.1	19.2	3.2	1.25	2.3
Water pipeline WS_4*	Consumer	S_5	3.8	0.2	0.19	0.08	5.7	8.4	23.4	2.8	1.45	1.7
Private well probe	8	S_6	5.7	0.4	0.61	1.3	9.4	11.2	14.8	1.7	2.82	1.1
Private well probe	10	S_7	6.3	0.1	0	0.06	17.8	7	28.4	0.8	1.57	0.3
Private well trume	6	S_8	9.2	1.2	0.48	0.5	15.6	0.1	18.6	0.3	1.59	0.1
USEPA 2008			7.3		5		100			1300		15

* Note: The water storage is supplied by 3 installed wells, 1, 2, and 3, while the line (5) is supplied from the water storage.

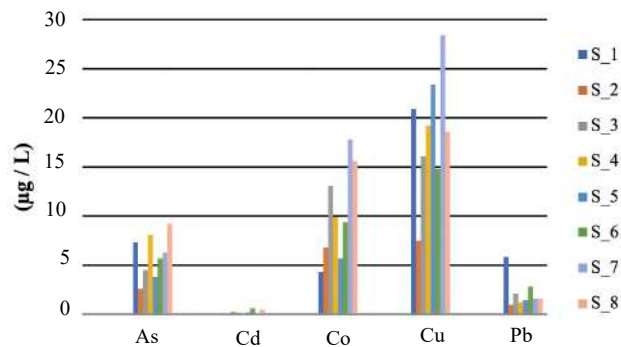


FIGURE 1. Concentration of metals in water (µg/L).

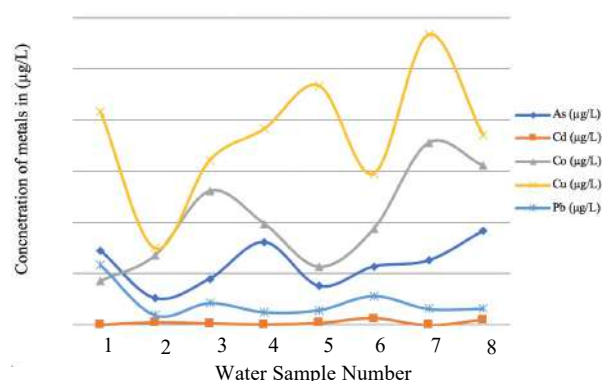


FIGURE 2. Time series plot of metals.

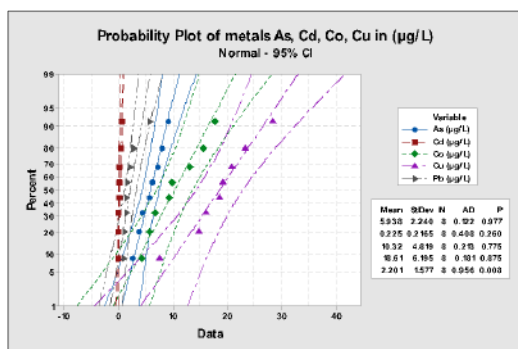


FIGURE 3. Probability plot of metals in water.

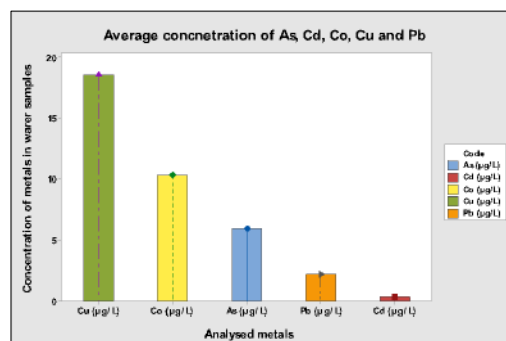


FIGURE 4. Average concentration of metals in water.

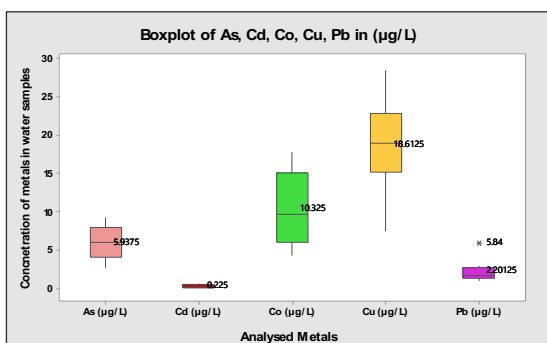


FIGURE 5. Box plot of metals in water.

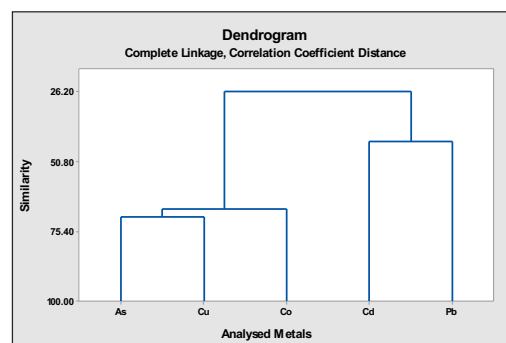


FIGURE 6. Three dendrograms of metals in water.

REFERENCES

1. G. W. Van loon and S.J. Duffy, "The hydrosphere," in *Environmental Chemistry: A Global Perspective*, 2nd ed. (Oxford University, New York, 2005), pp. 197–211.
2. M. Alushllari and N. Civici, "Analyses of lead in water depend the weather, near the ex-factory production of batteries region, Berat, Albania," *App. Sci. Report.* **5**(3), 122–125 (2014), doi:10.15192/PSCP.ASR.2014.1.3.122125.
3. G. Mebrahtu and S. Zerabruk, "Concentration of heavy metals in drinking water from urban areas of the Tigray region, Northern Ethiopia," *Momona Ethiopian Journal of Science*, **3**(1), 105–121 (2011).
4. A. A. Adepoju-Bello and O.M. Alabi, "Heavy metals: A review," *The Nig. J. Pharm.* **37**, 41–45 (2005).
5. W. Bernhard and M. Sperling, *Atomic Absorption Spectrometry*, 3rd ed. (Wiley-VCH, 1999).
6. M. Alushllari, Dissertation, University of Tirana, 2013, <http://www.doktoratura.unitir.edu.al/wp-content/uploads/2013/10/Doktoratura-Mirela-Alushllari-Fakulteti-i-Shkencave-i-Natyrore-Departamenti-i-Kimise-Industriale.pdf>, p. 2.
7. M. Alushllari, N. Civici, and I. Malollari, "Study and verification of the content of arsenic (As), cobalt (Co) and copper (Cu) in surface water in the region of Tirana City, Albania," *J. Int. Environmental Application & Science*, **7**(2), 205–209 (2012).
8. P. Censi, S. E. Spoto, F. Saiano, M. Sprovieri, S. Mazzola, G. Nardone, S. I. Di Geronimo, R. Punturo, D. Ottonello Heavy metals in coastal water system," *Chemosphere* **64**, 1167–1176 (2006).
9. U. S. Environmental Protection Agency, Drinking Water Contaminants – Standards and Regulations, <http://water.epa.gov/drink/contaminants/index.cfm#Inorganic>.
10. Perkin-Elmer Corp., *Recommended Conditions for THGA Furnaces* (1991).
11. Perkin-Elmer Corp., *Analytical Methods for Atomic Absorption Spectrometry* (2000).

الملحق العلمي للمقال 2:

Atomic Absorption Spectroscopy Analysis of Heavy metals in water at Daura Gypsum Mining Site, Yobe State, Nigeria

Miftahu Gambo Idris¹, Dahiru Umaru², Aminu Nuhu Aliyu³, Ibrahim Haruna Musa⁴

^{1,2}Department of Physics, Yobe State University, Damaturu 630101, Yobe, Nigeria

³ Department of Chemistry, Yobe State University, Damaturu 630101, Yobe, Nigeria

⁴Graduate of Physics, Yobe State University, Nigeria

*Corresponding author E-mail: gambomiftahu@gmail.com

(Received 23 November 2021, Accepted 01 January 2022, Published 14 January 2022)

Abstract

This study was designed to detect heavy metals level in water collected from Daura gypsum mining site, Yobe State, Nigeria. Samples were collected and analyzed using Atomic Absorption Spectroscopy. The level of Pb, Ni, Cd, As, Cu and Zn, were assessed. Also the conductivity of the water samples detected using Conductivity meter. The result shows significant level of As at 0.0382 mg/l, Cd at 0.06-0.18 mg/l and 0.9852 mg/l for Ni which exceeded the WHO limit (0.01 mg/l). Cu, Zn, and Pb were detected at 0.95mg/l, 1.77 mg/l and 0.244 mg/l respectively. Cu, Pb, and Zn were found below the WHO, USEPA limits. This may bring kidney related risk to the people over a long period of time, Therefore, incorporation of ion exchange, reverse osmosis or adsorption in water sources will help reduce the heavy metals burden of the public in the area.

Introduction

Water is an indispensable component in our lives, an essential substance to man, animal and all that surrounds them. It has been in existence right from the origin of the universe itself. Water forms greater percentage of human and animal's blood and tissue. The use of water cuts across industrial agricultural and domestic uses (Abba, 2013). The two main sources of water are rain and ground water sources. The ground water can be deep ground water like wells and boreholes, or surface ground water, like rivers, seas, oceans, lakes and streams. This surface water can also be collected, passed through purification processes and channeled through pipes as tap water. This is the most portable source of drinking water in Nigeria. However, water sources are constantly polluted by some human activities and natural phenomena; thus adversely affecting the quality of water. Water pollution arises from

wastes and sewage disposals into rivers and streams from industries, hospitals and rain wash out from fertilizers used for farming (Tasiu, et al., 2019). Atomic Absorption Spectrometry (AAS) is a technique for measuring chemical quantities of elements present in environmental samples by measuring the absorbed radiation by the chemical element of interest. This is done by reading the spectra produced when the sample is excited by radiation. The atoms absorb ultraviolet or visible light and make transitions to higher energy levels. Atomic absorption methods measure the amount of energy in the form of photons of light that are absorbed by the sample. A detector measures the wavelengths of light transmitted by the sample, and compares them to the wavelengths which originally passed through the sample. A signal processor then integrates the changes in wavelength absorbed, which appear in the readout as peaks of energy absorption at discrete wavelengths. The energy required for an electron to leave an atom is known as ionization energy and is specific to each chemical element. When an electron moves from one energy level to another within the atom, a photon is emitted with energy E . Atoms of an element emit a characteristic spectral line (García & Báez, 2013).

Atomic absorption was originally the study of the interaction between radiation and matter as a function of wavelength, λ . Spectroscopic techniques form the largest and most important single group of techniques used in physical sciences. Atomic spectroscopy is the determination of elemental composition by its electromagnetic or mass spectrum. Moreover, spectroscopy is the used of absorption, emission, or scattering of electromagnetic radiation by atoms or molecules (or atomic or molecular ions) to qualitatively or quantitatively study the atoms or molecules, or to study physical properties (Kislaya, 2013). Atomic absorption is so sensitive that it can measure down to parts per billion of a gram in a sample. The technique makes use of the wavelengths of light specifically absorbed by an element. They correspond to the energies needed to promote electrons from one energy level to another, higher energy level (Chasten, 2000). Alternate sample introduction systems such as graphite furnaces are also available but will not be discussed here.

Heavy metals were literally heaven's sent by originating from asteroid impacts. Typically, heavy metals occur in the earth's crust in rather low concentrations between the low ppb ranges (noble metals) and up to 5% (iron); here, heavy metals are mainly found chemically bound in carbonate, sulfate, oxide, or silicate rocks or also occur in their metallic, elemental form. Weathering and erosion resulted in their leaching and mitigation into soil, rivers, and groundwater. About 4–5 billions of years ago, when Earth's mantle was still liquid, heavy metals sank to Earth's center and formed Earth's core, which today predominately consists of the heavy metals iron and nickel (Duffus, 2002).

Heavy metals are usually present in traced amounts in natural water sources such as ponds, lakes along with underground water sources. Some of the heavy metal ions are very toxic even at low concentration for human beings. Heavy metals are widespread pollutants of water. They originate primarily from industrialized regions where streams and rivers flow. Micro-concentrations of heavy

metals in water influence harmfully on the environment gradually by the time they accumulate in certain parts of the animal and plant organism, causing the change in their biochemical balances. Therefore, accurate information about the presence of heavy metals in seawater is of great biological and environmental significance (Filov, 1988). Metals which are reported to be having an adverse effect on human beings are arsenic, lead, cadmium, nickel, mercury, chromium, copper, zinc, and selenium. These metal ions are increasing day by day in the natural resources as currently numbers of industrial complexes are increasing near human population in cities with a goal of improving the quality of human life. These contaminants are increasing in water bodies which are a natural source of drinking waters. The increase in concentrations of contaminants in water bodies is due to their discharge through industrial wastewater, without any proper pre-treatments.

Site Description

The Study locality is at Daura gypsum mining village (Alangafe) Fune L.G.A. of Yobe State and fall into the Southwestern Chad Basin. Fune is located between latitudes $11^{\circ} 29' N$ and $11^{\circ} 41' N$ and longitudes $11^{\circ} 25' E$ and $11^{\circ} 30' E$. Fune Local Government was created in 1976 in Borno State and is one of the oldest LGA in the State. The Local Government headquarter is Damagum which is situated west of the State capital. The LGA share border with Jakusko, Nangere (North west), Potiskum and Fika (West), Tarmuwa, Damaturu and Gujba LGA (South west). Fune has a total population of 355, 240 based on 2006 census. The occurrence of gypsum in Nigeria is generally confined to result from sequence of Cretaceous to Tertiary age and they occur as lenses, seams and vein lets within these argillaceous Formation.

Sample Collection and Preparation

A total of five (5) water samples were collected; three (3) samples from surface and two (2) from wells for the analysis. Since these sources of water are the major water supplies in the study area.

The container (0.75-liter polyethylene (bottle)) used for the collection of water sample was first cleaned by washing with detergent solution and then thoroughly rinsed with distilled water, then finally rinsed with the Acetone. The container was labeled according to the areas where sample water was collected.

Sample preparation is often simple, and the chemical form of the element is usually unimportant. This is because atomization converts the sample into free atoms irrespective of its initial state. The sample is weighed and made into a solution by suitable dilution. Elements in biological fluids such as urine and blood are often measured simply after a dilution of the original sample. The water samples were collected in a clean polyethylene bottles, because glass bottles absorb metals and therefore will cause inaccuracy in analysis. For the digestion, 0.75L of each sample was measured into a clean

digestion flask. 9ml of concentrated HNO₃ and 3ml of concentrated HCl was added into the sample in the digestion flask. The whole sample was heated in a hot plate until all the brownish fumes was expelled out (Nitrogenous Compound) which confirm that the sample is digested and the samples was allowed to cool at room temperature. A few milliliters of distilled water were added and the mixture was filtered into 25ml standard flask and it was transferred into plastic reagent bottle for Atomic Absorption Spectrometry (AAS).

Calibration of Atomic Absorption Spectrometry

A calibration curve is used to determine the unknown concentration of an element – eg lead – in a solution. The instrument is calibrated using several solutions of known concentrations. A calibration curve is produced which is continually rescaled as more concentrated solutions are used; the more concentrated solutions absorb more radiation up to a certain absorbance. The calibration curve shows the concentration against the amount of radiation absorbed.

Sample Characterization

The water sample collected from the study area was characterized using Atomic Absorption Spectroscopy and the conductivity of each water sample was measured using Conductivity Meter. The trace amount of heavy metals was obtained using Atomic Absorption Spectrometer (AAS).

Results and discussion

The results for heavy metal levels in ground water for both the boreholes and hand-dug wells are presented graphically. The figure below shows the measured concentration of As (mg/l) in water sample from the study area.

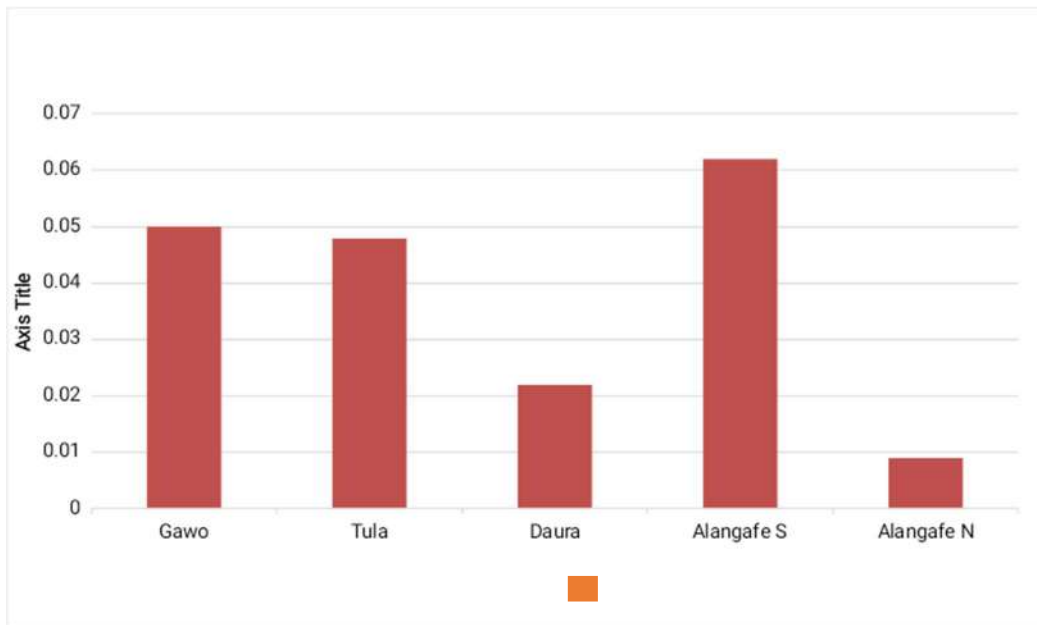


Fig.4.1: Arsenic, As conc. (mg/l)

The figure below shows the measured concentration of Pb (mg/l) in water sample from the study area.

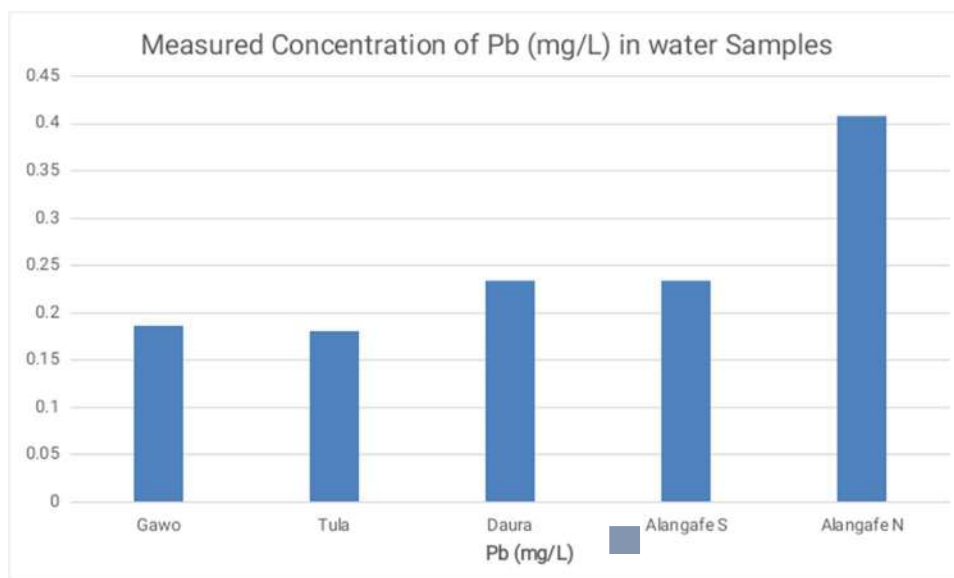


Fig.4.2: Lead, Pb conc. (mg/l)

The figure below shows the measured concentration of Cd (mg/l) in water sample from the study area.

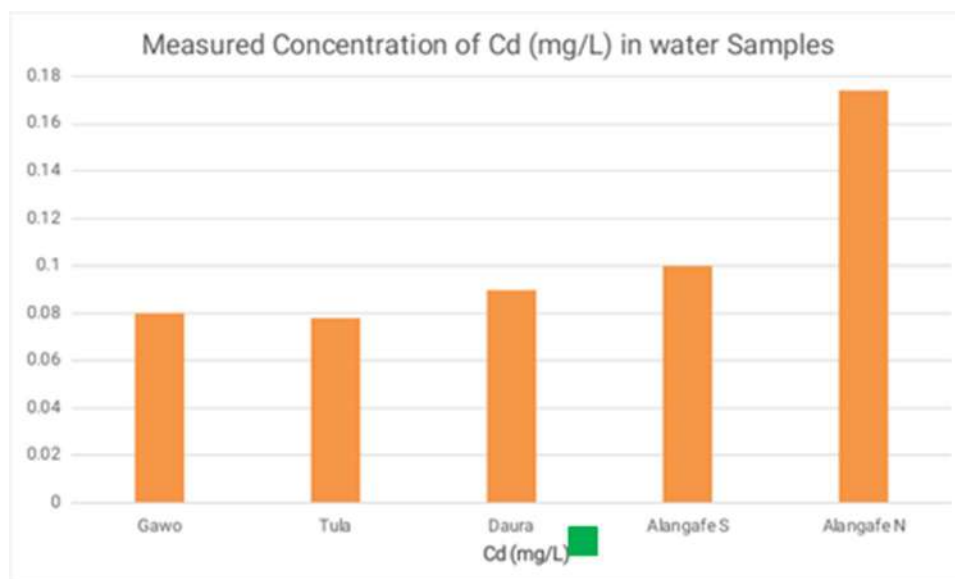


Fig.4.3: Cadmium, Cd conc. (mg/l)

The figure below shows the measured concentration of Zn (mg/l) in water sample from the study area.

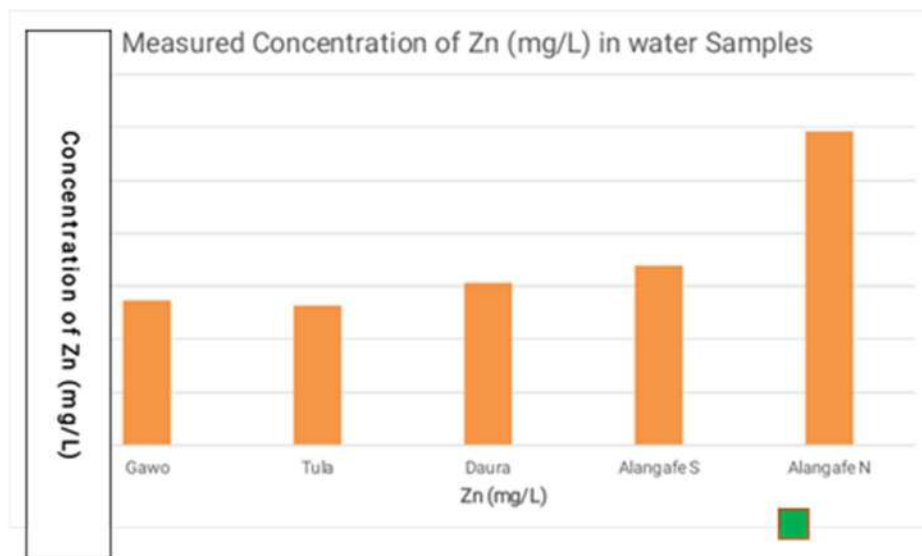


Fig.4.4: Zinc, Zn conc. (mg/l)

The figure below shows the measured concentration of Cu (mg/l) in water sample from the study area.

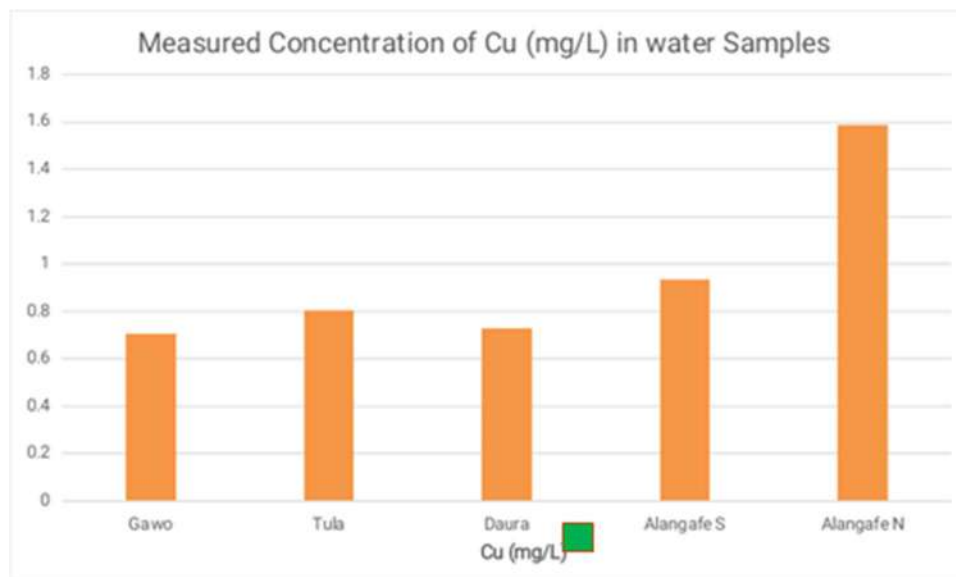


Fig.4.5: Copper, Cu conc. (mg/l).

The figure below shows the measured concentration of Ni (mg/l) in water sample from the study area.

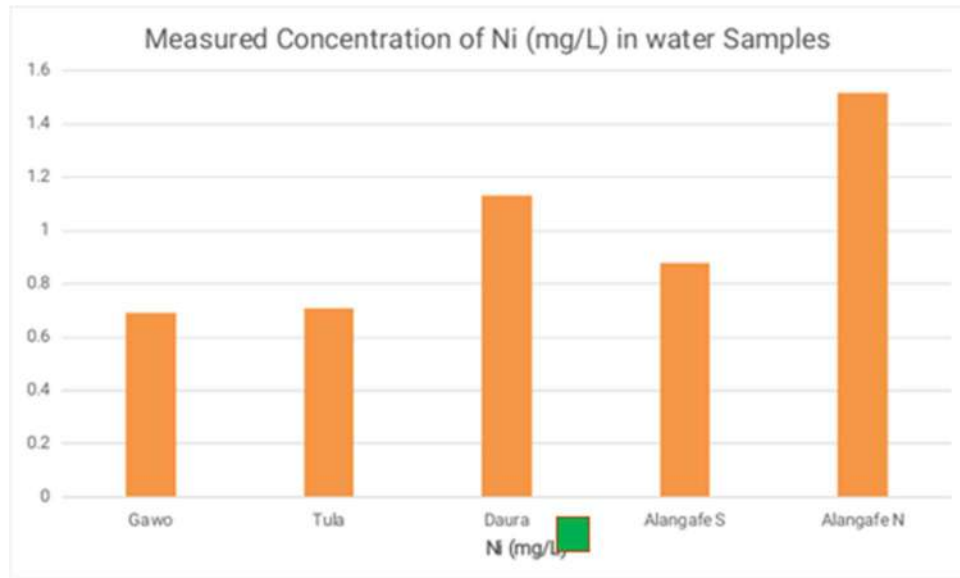


Fig.4.6: Nickel, Ni conc. (mg/l)

The results of the analysis are presented in Figure 1-6 and comparisons with other studies are presented in Tables above. Current drinking water quality guidelines (in mg/L) for the selected heavy metals published by several organizations, committees or agencies throughout the world are given in Table 4.1 and Table 4.2 gives a comparative chart for the results obtained with other analysis.

For Zinc, Zn within the study area, the mean concentrations for Alangafe and neighboring areas water is recorded below the maximum permissible limit set by both national and international bodies. The permissible limit of zinc in water according to WHO standards is 5 mg/l. In all the collected water samples concentration of zinc was recorded below the permissible limit.

Lead, Pb within the study area, the mean concentrations is 0.244 mg/l for the water samples. Lead is a commutative poison and a possible human carcinogen. The concentration of Pb is above the permissible limit in drinking water, so people consuming the water should be worried of its bioaccumulation over time as higher concentrations of Pb can even cause irreversible brain damage (Bakare-Odunola, 2005; WHO, 2008; Lawrence, 2014). In addition, Lead may cause the development of autoimmunity in which a person’s immune system attacks its own cells. This can lead to joint diseases and ailment of the kidneys, circulatory system and neurons (Bakare- Odunola, 2005). Cd in the study area was measured and recorded above the maximum permissible limit although exposure to cadmium leads to kidney damage and hypertension.

It was observed that the Lead, Pb measured in Alangafe was less than that of Pakistan and Maiganga coal mining village but greater than that of Abakaliki. The measured copper was greater than those of Manganga, Abakaliki and Dutse. The result of the study shows that the concentration of the metals determined decreases in the order Cd>As>Ni > Cu >Pd> Zn. The concentrations within the study area are much higher than the concentrations compared with other studies of different study areas. This implies that the concentration of these selected heavy metals is enhanced by the mining activities.

CONCLUSION

The study showed that drinking water from these sources is heavily contaminated with Cd, As and Ni which exceeded the WHO recommended maximum limits specifications for drinking water. The analyzed heavy metals include Cd, Cu, Ni, As, Zn and Pb. The concentrations range from 0.06-0.18 mg/l for Cadmium. The mean concentrations for Cu, Ni, As, Zn, are: 0.95mg/l, 0.9852mg/l, 0.0382mg/l, 1.777mg/l, respectively and, 0.244mg/l for Pb. The most contaminated water was found in the surface water of Alangafe South and Alangafe North (Wells).

REFERENCES

- Bakare-Odunola, M.T. (2005). Determination of some metallic impurities present in soft drinks marketed in Nigeria. *The Nig. J. Pharm.*, 4(1): 51-54.
- Chasten, T. G. (2000). *Atomic Absorbtion Spectroscopy*. Hunstville, Texas, United States.
- Duffus, J. (2002). Heavy Metals: A meaningless term? *International Union of Pure and Applied Chemistry*, 793-807.
- Filov, V. (1988). *Harmful chemical substances*. Leningrad: (in Russian).
- García, R; Báez, A.P. (2013). *Atomic Absorption Spectrometry*. Mexico City: Ciudad Universitaria.
- Habu Tela Abba; (2013): *Measurement of Radioactivity in Water and Sediments in River Yobe, Northeast Nigeria*. Unpublished Msc. Thesis Ahmadu Bello Zaria.
- Kislaya, S. (2013). *Atomic Spectroscopy*. New Delhi: Discovery Publishing House Ltd.
- Lawrence. W. (2014): *Toxic Metals and Detoxification*, The Center for Development Inc. retrieved July 5, 2014 from <http://www.drlwilson.com/articles/TOXIC%20METALS.htm>
- Tasiu, Z., Mahmud I., Lawan M,A., Alhassan M., Ibrahim S., & Ibrahim M,M. (2019),. *Atomic Absorption of Spectroscopy Analysis of Heavy Metal in water at Maiganga Coal Mining Village, Gombe State, Nigeria, FUDAMA Journal of Sciences (FJS Vol 3 No. 4 pp. 497-500)*.
- World Health Organization (WHO) (2008). *Guidelines for drinking-water quality [electronic resource]: incorporating 1st and 2nd addende, 3rd Ed., Recommendations*. Geneva. 1:515

المُلخَص

في هذه الدراسة نهدف الى مقارنة دراستين لتطوير طريقة تحليلية تقليدية أقل دقة الى طريقة أكثر دقة بواسطة مطيافية الامتصاص الذري لتقدير العناصر الثقيلة في المياه الملوثة و التي تكون سامة و قاتلة في حدود وجرعات معينة و ذلك لأخذ الاحتياطات اللازمة للحد من خطورة التراكم العالية للمعادن الثقيلة على صحة الانسان والبيئة و الكائنات الحية.

حيث ثبتت في هاتين الدراستين أنهما اعتمدا على الدقة و الحساسية العالية من الرتبة

10^{-8} g/L , و هذا يعتبر تركيز آمن لصحة الكائن البشري لذا وجب الاهتمام بهذه التقنيات و تطويرها.

الكلمات الدالة: المعادن الثقيلة, الطرق الطيفية, الامتصاص الذري, التلوث البيئي, الكائن الحي.

Summary

In this study, we aim to compare two studies to develop a less accurate traditional analytical method to a more accurate method by atomic absorption spectroscopy for the determination of heavy metals in polluted water, which are toxic and lethal within certain limits and doses, in order to take the necessary precautions to reduce the risk of high concentrations of heavy metals on Human health, the environment and living organisms .

Where it was proven in these two studies that they depended on accuracy and high sensitivity of the order 10^{-8} , and this is considered a safe focus for the health of the human being, so attention should be paid to their techniques and their development.

Key words: heavy metals , spectroscopic methods, atomic absorption, environmental pollution, living organism.

