وزارة التعليم العالي والبحث العلمي
Ministry of Higher Education and Scientific Research
جامعة قاصدي مرباح ورقلة
University of KusdiMerbahOuargla
كلية الرياضيات وعلوم المادة
Faculty of Mathematics and Sciences of matter

قسم الكيمياء

Department of chemistry

مذكرة مقدمة لنيل شهادة ماستر أكاديمي

في الكيمياء

التخصص: كيمياء المحيط

من إعداد الطالبتين : بوزيد فريال نجلاء سنيقره

بعنوان:

دراسة مقارنة بين الطرق الطيفية و الكهروكيميائية للكشف عن نسبة الفلور في مياه الشرب (دراسة ميدانية لمحطة مياه الشرب بتقرت)

نوقشت علنا يوم:31 ماي 2022

أمام لجنة المناقشة المكونة من:

زنخري لويزة	استاذ محاضرأ جامعة قاصدي مرباح	رئيسا
زروقي حياة	استاذ محاضرأ جامعة قاصدي مرباح	مناقشا
بالفار محمد الاخضر	استاذ محاضرأ جامعة قاصدي مرباح	مشرف و مقررا
هادف الدراجي	استاذ محاضرأ جامعة قاصدي مرباح	مشرف ومساعد

الموسم الجامعي: 2022/2021 م

إهداء

كل من كانت ولا تزال دعوتها تملأ الكون نورا

ويضيء لي طريق الحياة صاحبة القلب الكبير

الذي يفيض حبا وحنانا مدرسة الحب والإخلاص

.....أمي الحنونة....

أطال الله عمرها

الى من دفع بي الي منعرج العلم والمعرفة

وكافح من أجل تربيتي وتعليمي

.....أبي العزيز.....

أطال الله عمره

إلى أخواتي ياسمين ومنال ونسرين ودواليا

إلى سبب بسمتي وسعادتي إلى الذي دعمني و

وقف بجانبي إلى نصفي الثاني وقرة عيني خطيبي

.....عبد الحميد.....

إلى أختي العزيزة ورفيقة دربي ومخبأ أسراري

التي وقفت بجانبي ودعمتني

.....ياسمين.....

إلى حبيب قلبي ابن أختي محمد أمير وغاليتي ابنة أختي هداية الرحمان .....

إلى كل أهلي وأقاربي من الأجداد إلى الأحفاد ....

إلى كل من وسعه قلبي ولم يذكره لساني ولم تسعه اسطري وعباراتي

اليكم جميعا أهدي عملي

فريال

الاهداء

إلى أعز الناس و اقربهم الى قلبي والدتي العزيزة و
والدي العزيز الذان كان عونا و سندا لي و كانا
لدعائهما المبارك الأثر في تسيير سفينة البحث حتى
ترسو على هذه الصورة

الى من ساندني و خطى معي خطواتي الصعاب الى
زوجي العزيز

الى ملاذي و سندي بعد الله أخوتي و اخواتي

الى من علمني و لهم الفضل الأكبر بعد الله أساتذتي
الأفاضل

نجلاء

شكر وتقدير

قال تعالى " وما توفيقي الا بالله عليه توكلت واليه أنيب"

صدق الله العظيم

بداية أشكر الله تعالى وأحمده على بلوغي لهذا المستوى

والحمد لله والشكر له بما من علينا به من نعمة والصلاة

والسلام على خير خلقه الأمين نبينا محمد واله الأطهار

وأصحابه عليه أفضل الصلوات وأزكى التسليم

أتقدم بجزيل الشكر والتقدير والامتنان إلى أستاذي

الدكتور (محمد الأخضر بالفار) على ما بذله من جهد

ووقت لغرض الإشراف على بحثي ومتابعته لي بآرائه

القيمة وأفكاره الجميلة فجزاه الله خير الجزاء

كما أتقدم بخالص الشكر والتقدير إلى جميع الأساتذة

المحترمين مني لكلية علوم المادة والرياضيات وخاصة

أساتذة الكيمياء وشكر خالص أعضاء اللجنة

الأستاذ هادف الدراجي- الأستاذة زروقي حياة- الأستاذة

زنخري لويزة.

لقبولهم مناقشة وإثراء هذه المذكرة

وأخيرا اشكر إلى كل من ساهم فى أنجاز هذا العمل من

الفهرس

الاهداء.....I.

شكر وتقدير.....III

الفهرس IV

قائمة الاشكال.....V

قائمة الجداول VI

قائمة الرموز.....VII

الملخص IX

مقدمة العامة 1

المراجع باللغة الأجنبية:.....3

الفصل الاول

عموميات حول الفلوريد

I -1- تعريف الفلوريد : 6

I -2 خصائص الفلوريد :.....7

I -2 -1الخصائص الفيزيائية للفليوريد: 7

I-2 -2 الخصائص الكيميائية للفليوريد: 7

I -3- مخاطر الفلوريد : 8

I -4-ايجابيات الفليورايد : 10

I -4-1 آلية حماية الأسنان من طرف الفلورايد:.....10

I-4-2- الوسائل التى يعمل عليها الفلوريد لزيادة مقاومة الأسنان للنخر: 10

I-4-3- طرق التطبيق الموضوعي للفلورايد:.....11

I-5- تأثيرات الفلورايد: 11

I-5-1-تأثيره على الأسنان: 13

I-5-2-تأثيره على العظام:.....14

I-5-3تسمم الهيكل العظمي:.....15

I-5-4الفلوريد والسرطان:.....15

I-5-5الفلوريد وأثره على الأغشية المخاطية: 15

I-5-6-تأثيرات أخرى:.....16
I-5-7تأثيره على البيئة: 16
المراجع باللغة العربية:.....17

الفصل الثاني

مياه الشرب ومصادرها والنظم القياسية لصلاحيتها عالميا ووطنيا

تمهيد:.....20
II-1 تعريف مياه الشرب :.....20
II - 2 الخصائص الفيزيائية لمياه الشرب :.....20
II –2- الخصائص الكيميائية لمياه الصالحة للشرب: 22
II –3-الخصائص البكترويولوجية للمياه الصالحة للشرب: 26
II –4مصادر المياه الصالحة للشرب : 26
II – 4-1-مياه الأمطار: 26
II –4-2 -المياه السطحية: 26
II – 4-2-1-الخزانات:.....27
II –4-2 - 2-البحيرات:.....27
II – 4 - 2- 3- الأنهار والوديان: 27
II –4- 2- 4- البحار والمحيطات: 27
II – 4– 3-المياه الجوفية: 28
II – 5- معايير المياه الصالحة للشرب:.....29
II – 5- 1- المعايير العالمية للمياه الصالحة للشرب حسب *(OWH)*:.....29
II – 5 -2- المعايير الجزائرية لمياه الشرب : 30
المراجع باللغة العربية:.....32

الفصل الثالث

الطرق المعتمدة لتحليل قيم الفلوريد في مياه الشرب

مقدمة الفصل: 34
III-1- تقنيات تخفيض الفلوريد وطرق معالجته:.....34
III -1-1- الطرق الكلاسيكية (الفيزيو-كيميائية): 34
III-1- 1- 1 المعالجة بالامتزاز: 34

III -1- 2-1 المعالجة الكيميائية بالترسيب: 35
- III -1- 3-1 المعالجة باستعمال طريقة التبادل الأيوني:.....36
III-1-1-4 المعالجة باستعمال طريقة التخثير الكهربائي: 37
III-2- الطرق الحديثة (الطرق الفيزيائية): 37
III-2-1-تقنية الأغشية:.....37
III -2- طرق تحديد كمية الفلوريد في الماء:.....39
III -2-1-طريقة زركونيوم و إروكروم سيانين -R :.....39
III -2-2- طريقة الأليزارين ونترات الانثان: 43
III -2-3- طريقة بالتدفق المستمر 46
III -2- 4 الطريقة الكمونية (طريقة فرق الجهد):.....47
III -2-5- طريقة مطيافية الأشعة فوق البنفسجية 49
III - 3- دراسة مقارنة بين الطرق الطيفية والكهروكيميائية للكشف عن نسب الفلور في الماء :.....49
III - 3-1 التقييم النظري لقدرة و فعالية تحديد الدقة بين الطريقتين الطيفية والكهروكيميائية : 49
المراجع باللغة الاجنبية.....50
خلاصة 52
الملاحق

قائمة الاشكال

الشكل	الصفحة
الشكل (I - 01): الجدول الدوري للعناصر	6
الشكل(I- 02) :آلية تسوس الأسنان	12
الشكل (I-03) :إصابة ابتدائية بمرض"فليوروز الأسنان"	13
الشكل(I-04) :إصابة متوسطة بمرض "فليوروز الأسنان"	13
الشكل(I-05) : إصابة بالغة بمرض "فليوروز الأسنان"	13
الشكل(I-06) : صورة مرض فليوروز الاسنان لاحد سكان ولاية بسكرة	13
الشكل (I-07) طريقة حدوث تسمم العظام بالفليوروز	14
الشكل (I - 08) : مرض الفليوروز في عظام اليد و الأرجل	15
الشكل (I - 09) :عينة من مرض فليوروز العظام في مختلف أعضاء الجسم	15
الشكل(I - 10) : صورة توضح الفرق بين مفصل مصاب بفليوروز العظام و مفصل سليم	15
الشكل(III - 01): يوضح المراحل الأساسية للتناضح العكسي	38
الشكل(III - 02):التمثيل تخطيطي لعملية الديلزة الكهربائية	39
الشكل(III - 03) : يوضح جهاز التقطير	42

قائمة الجداول

الجدول	الصفحة
جدول :(I - 01) أهم الخصائص الفيزيائية للفلوريد	7
الجدول (I - 02) :العلاقة بين تركيز الفليورور في الماء و أعراضه الصحية	12
الجدول (I - 03) : معايير إستهلاك الفليورايد في الولايات المتحدة الأمريكية حسب الأعمار	12
الجدول (II- 1): تصنيف المياه حسب درجة الأملاح الكلية	22
الجدول(II - 2) : مكونات مياه البحر الأساسية و مصدره و طريقة خسارته	28
الجدول رقم (II -3) : المعايير العالمية لمياه الصالحة للشرب حسب [20] (OWH)]	29
الجدول رقم (II -4) :المعايير الكيميائية الجزائرية للمياه الشرب	30
الجدول (III- 01): المحاليل المعيارية للفلوريد باستعمال الزركونيوم والإروكروم-سيانينR	40
الجدول (III -02) : المحاليل المعيارية للفلوريد باستعمال الأليزارين ونترات الانثان.	44

قائمـــة الرمـــوز

Fluoride	**F**
الأس الهيدروجيني	**Ph**
منظمة العالمية للصحة	**WOH**
Nanometr نانومتر	**Nm**
Acide Ethyléne Diammin Tetra Acétique	**EDTA**
Eletrical conductivity الناقلية الكهربائية	**Cond**
Total ionic strength adjustment buffer المحلول المنظم لتعديل القوة الايونية	**TISAB**
Eriochrome Black أسود إريكروم	**EBT**
مقياس الطيف الضوئي	**UV-Vis**
حمض الهيدروكلور المركز	**HCl**
ميكرولتر	**µL**
4,5-Dihydroxy-3-(4-sulfophenylazo)-2,7-naphthalene Disulfonic Acid, Trisodium Salt.	**SPADNS**
سيكلوهكسيلين ثنائي نتريلو رباعي اسيتيك	**CyDTA**
Reverse Osmosis التناضح العكسي	**R.O**
Total dissolved solids مجموع المواد الصلبة	**TDS**
Dissolved Oxygen الأكسجين المذاب	**D.O**
وحدة قياس العكارة	**NTU**

Algerian Water Corporation المؤسسة الجزائرية للمياه	**ADE**
الكهربائي العزل ثابت dielectric constant	**μ**

الملخص

الملخص

سلطنا الضوء في هذه الدراسة على عنصر الفلور(F) والذي يفترض أن يعلن عن تركيزه في مياه الشرب من طرف المؤسسات المخول لها ذلك، لكن خلال الزيارة الميدانية ندرك أن هناك نقص كثيرا جدا في استغلال الأجهزة اللازمة للكشف عن هذه المادة وكانت المحطات المعنية شملت مؤسسة الجزائرية للمياه، وكذلك مخبر المؤسسة الإستشفائية سليمان عميرات، ومخبر تحاليل بولاية ورقلة. وكانت نتائج الدراسة الميدانية غير مشجعة.

الكلمات الدالة : عنصر الفلور، تقنيات الكشف عن الفور، التحليل الطيفي، التحليل الكهروكميائي، مؤسسة الجزائرية للمياه.

Summary

This study is in the fields, and considering it in the fields, and considering it in the fields, and considering it in certain circumstances, and considering it in the appropriate circumstances of the Algerian, as well as Soliman, the laboratory of the Omairat hospital institution, and the laboratory of analyzes in the Wilayat of Ouargla. The results of the study were not encouraging.

Keywords: elemental fluorine, spectroscopy detection techniques, electrochemical analysis, the Algerian Earth Foundation.

مقدمة عامة

مقدمة العامة

تعد اغلب مناطق الجنوب الجزائري غنية بالمياه الجوفية (بسكرة ،الوادي، ورقلة، تقرت ...) إلا أن تراكيز بعض العناصر في المياه لا توافق التراكيز النظامية للمنظمة العالمية لصحة (WHO) مما يجعل هذه المياه في اغلب الأحيان غير صالحة للشرب ومن بين هذه العناصر(F^-) حيث يفوق تركيزه الحد الأقصى المحدد من طرف WHO 1.5 mg/1 [01] مما يسبب تأثيرات على الأسنان [02] وهو ما يعرف بمرض فليوروز الأسنان [03] وهي بقع وخطوط بنية قاتمة تظهر على الأسنان تعرف عند العامة بخط العرجون وفي حالة كان تركيز الفليوريد عالي يمتدد التأثير حتى على العظام إذ يتسبب في كثافتها وتشوهها [04] وحتى في بعض الأحيان يتسبب في الشلل [05] .

الفلوريد (F) هو عنصر مثير للاهتمام، وهو عنصر أساسي للعظام وسلامة الأسنان وله تأثير مهم على صحة الفم والصحة العامة طوال الحياة ومع، ذلك فان الإفراط في تناوله يمكن أن يسبب عددا من الآثار الضارة [6] [7] ولكن عندما يكون تركيز الفليوريد (F) وفق المعايير النظامية أي بين 0.5mg/l إلى 1.5mg/l فانه يساهم في تماسك نسيج العظام والأسنان [08] فقد بينت دراسات سابقة أن سكان منطقة الجنوب الجزائري في عرضة دائمة إلى مرض فليوروز الأسنان وكذلك فليوروز العظام .وتبين أن المسؤول الأساسي على تلك الأمراض هو كمية الفليوريد الموجودة في المياه قبل تلك الموجودة في الشاي و التمر.[09]

يمكن أن يمكن ان تؤدي الزيادة المفرطة في الفلوريد، إلى مشاكل في الجهاز الهضمي و الجهاز العصبي ومشاكل في الكلى والجهاز التنفسي، وضعف نمو الذكاء لدى الأطفال، وانخفاض معدل المواليد، إلى جانب اعتلال عضلي، والحث على تغير الأسنان والهيكل العظمي .تواجه العديد من البلدان الإفريقية فائض الفلورايد في مياه الشرب الخاصة بها، لا سيما موارد المياه الجوفية. تم تحديد عدة مناطق من التسمم بالفلور العظمي المستوطن [10] .

الجزائر، اكبر دولة في إفريقيا، تم الإبلاغ أيضا عن احتوائها على مستويات متوسطة إلى عالية من الفلوريد، لا سيما في المناطق الجنوبية و الصحراء .تم تحديد المشكلة من خلال دراسات مختلفة تتعلق بجودة الفلوريد الزائد في مياه الصحراء الجزائرية.[10]

حددت معايير منظمة الصحة العالمية (WHO) عند 0.8 mg/ l أقصى تركيز للفلور مسموح به لمياه التوزيع العامة في هذه المناطق الدافئة [11] [12] تراوحت مستويات تركيز العينات المأخوذة من مواقع مختلفة في الصحراء الجزائرية من تركيز منخفض لغاية (0.4 mg/l) إلى مستوى مرتفع لغاية (4.32 mg/l) كما هو متوقع تم العثور على معظم مستويات الفلوريدات المرتفعة في مياه التوزيع العامة من ولاية (منطقة) بسكرة وادرار وورقلة .[13]

علاوة على ذلك، اظهر أن تسوس الأسنان يحدث في المنطقة التي تكون فيها مياه الشرب اقل فلورة، في حين أنها غائبة في المناطق التي تحتوي على مياه غنية بالفور . وقد أشارت دراسات أخرى الى أن فلورة الماء مهمة جدا للحفاظ على صحة الأسنان [14] [15] [16].فان على العكس من ذلك، وفق لمنظمة الصحة العالمية (WHO) [17] فان المياه الغنية بالفلورايد تسبب خطر الإصابة بالفلور في الأسنان. بالفعل كمية الفلور المسمات "الجرعة المثلى من الفلورايد في مياه الشرب" والتي تقلل من انتشار تسوس الأسنان مع عدم وجود تسمم بالفلور كبير تتراوح بين 0.7 mg/l و1.2 [18].

أخيرا, أخذنا في الاعتبار درجة الحرارة , فان جميع مياه الإمداد العامة في جنوب الجزائر مفلورة بشكل مفرط . من ناحية أخرى، فان المنهج التجريبي في المختبر يوضح أهمية الفلوريد في مياه الشرب من جنوب الجزائر في الوقاية من تسوس الأسنان .في الواقع تعتبر درجات الحرارة المرتفعة للغاية في الجنوب عاملا رئيسيا يساهم في زيادة الطلب على مياه على الشرب، وبالتالي زيادة التسمم بالفلور في الأسنان . ولتقليل هذه المخاطر في هذه المنطقة يحتاج المستهلكون إلى تصحيح عادتهم الغذائية بما لا يتجاوز احتجيات الجسم من الفلور وبالتالي، فان 0.05 mg إلى 1 من الفلوريد تعتبر جرعة يومية غير سامة على السكان البالغين. [19]

على ضوء هذه المعطيات قمنا بدراسة مقارنة بين الطرق الطيفية و الكهروكيميائية للكشف عن نسب الفلور في مياه الشرب. فما هي التقنيات والطرق المستعملة للكشف عن نسب الفلور في مياه الشرب ؟

للايجابية عن هذه التساؤلات تم القيام بدراسة مقارنة بمياه الشرب لجنوب شرق الجزائر تحديدا ولاية توقرت وقسمت هذه الدراسة إلى :

الفصل الأول :شمل عموميات حول عنصر الفلور(F) يتناول الخصائص الكيميائية و الفيزيائية، أخطاره وايجابياته وتأثيره على المحيط بصفة عامة .

الفصل الثاني :حول مياه الشرب ومصادرها والنظم القياسية لصلاحيتها عالميا ووطنيا .

الفصل الثالث :يضم الطرق المعتمدة لتحليل قيم الفلور المعتمدة علميا ثم دراسة مقارنة وينتهي هذا البحث بدراسة ميدانية لقيم الفلور في مياه الشرب في المنطقة المعنية بالدراسة.

المراجع باللغة الأجنبية:

[01] : Tabouche , Achour : Etude de La Qualité des eaux souterraines de la région orientale du Sahara septentrional Algérien, Larhyss Journal, ISSN 1112-3680. 03, Juin 2004,pp111.

[02]: Warren JJ , Levy SM (2003), Current and future role of fluoride in nutrition. Dent Clin North Am 47: 225-243

[03]: Chavaissieux P, Meuinier PJ (1995), bénéfique et risque des apports fluorés. Arch Pédiatre , 2: 568 – 572

[04]: Onyango MS, Kojima Y, Aoyi O, Berrnardo EC, Matsuda H (2004), Adsorption equilibrium modelling and solution chemistry dependence of fluoride removal from water by trivalent-cation-exchanged zeolite F-9.Colloid Interface Sci, 279: 341 - 350.

[05]: VeressininaY,Trapido M, Ahelik V, Munter R, (2001), Fluoride in drinking water: the probem and its possible solutions. Proc Estonian Acad Sci Chem 50:81-88

[6]: Damle SG. Textbook of Pediatric Dentistry. 3rd ed. India: ARYA (Medi) Publishing House; 2006.

[7]: World Health Organization. Fluoride in Drinkingwater, Background document for development of WHO Guidelines for Drinking-water Quality, 2004.Available at: http://www.who.int/water_sanitation_health/dwq/chemicals/fluoride.pdf.

[08]: Gaciri SJ, Davies TC. (1993). "The occurrence and geochemistry of fluoride in some natural waters of Kenya.". Hydrological sciences journal, vol. 143: pp. 395-412.

[09]: Messaitfa A , Safer M C. (2007) . Fluoride contents in Ground Waters and The

[10]: Mohamed AmineKerdoun , ZinebBechki ,Fluoride concentrations in drinking water and health risk assessment in the south of Algeria ,February 2022, Regulatory Toxicology and Pharmacology,Volume: 128, N:01.

[11] Sekkoum, K., Cheriti, A., Taleb, S., & Belboukhari, N. (2012a). FTIR spectroscopic study of human urinary stones from El Bayadh district (Algeria). *Arabian Journal of Chemistry*, Under Press.

[12] WHO (World Health Organization) (2004). Guidelines for Drinking-Water Quality Recommendations. , 1, Third Edition, Geneva, 494.

[13] WHO (World Health Organization) (2006). Guidelines for Drinking-Water Quality Recommendations. , Geneva.

[14] Dissanayake, C. B. (1991). The fluoride problem in the groundwater of Sri Lanka-environmental management and health. *International Journal of Environmental Studies*, 38, 137-156.

[15] Angelillo, I. F., Torre, I., & Nobile, C. G. (1999). Caries and fluorosis prevalence in communities with different concentrations of fluoride in the water. *Caries Research*, 33(2), 114-122.

[16] Levy, S. M. (2003). An update on fluorides and fluorosis. *J. Can. Dent. Assoc.*, 69(5), 286-291.

[17] WHO (World Health Organization) (2006). Guidelines for Drinking-Water Quality Recommendations. , Geneva.

[18] Emmanuel, E., Fanfan, P. N., Louis, R., & Michel, G. A. (2002). Determining the optimal fluorine dose in the drinking water of the South Center hydrological region of Haiti. *Cahiers Santé*, 12(2), 241-245

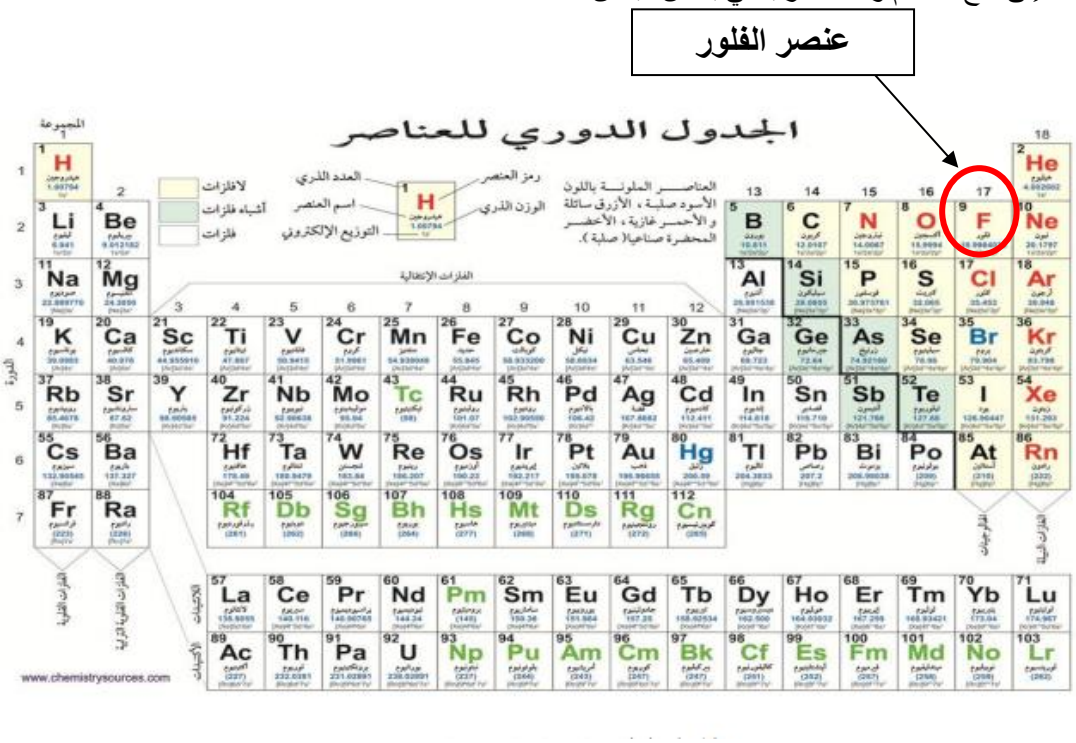
الفصل الأول

عموميات حول الفلورايد

I -1- تعريف الفلوريد :

الفلوريد هو عنصر كيميائي رمزه (F) باللاتينية" fluere" و باليونانية fluein" "،على هيئة غاز ثنائي الذرة F_2 ،" له لون أصفر شاحب في الظروف القياسية من الضغط ودرجة الحرارة ، وهو غاز سام ذو تأثير سلبي على الكائنات الحية ،" عدده الذري 9 توزيعه الالكتروني كما يلي: (1s2, 2s2, 2p5) z=9 بحيث يملأ إلكترونان الغلاف الداخلي"وسبعة الكترونات الغلاف الخارجي للذرة ، أي ينقصها إلكترون واحد لتكمل الغلاف الذري الخارجي ، يقع عنصر الفلوريد على رأس مجموعة الهالوجينات في الجدول الدوري، وهو ذو نشاط كيميائي كبير، إذ أنه أكثر عناصر الجدول الدوري كهرو سلبية ويشّكل مرّكبات كيميائية مع أغلبها، حتى مع بعض الغازات النبيلة، وتسمى أملاح عنصر الفلوريد باسم الفلوريدات [1]

تعتبر الفلوريدات العضوية من المواد الثابتة ضد التحلل الحيوي لذلك تصنف ضمن الغازات الدفيئة التى تسبب الاحتباس الحراري .بالمقابل يفيد أيون الفلوريد في مقاومة نخر الأسنان، لذلك يضاف بكميات قليلة الى تركيب معاجين الأسنان بالإضافة إلى ملح الطعام وماء الشرب في بعض البلدان.



الشكل (I - 01): الجدول الدوري للعناصر

I -2 خصائص الفلوريد :

I -2 -1 الخصائص الفيزيائية للفليوريد:

أهم الخصائص الفيزيائية للفلوريد :

الفلوريد عنصر كيميائي يظهر في الحالة الغازية في درجات الحرارة العادية، لونه أصفر فاتح و له رائحة حادة، وهو سام عند الاستنشاق و الابتلاع، وغاز قابل للاشتعال و التهيج، يوجد في القشرة الأرضية بنسبة 02,0% ، و يعتبر أكثر العناصر كهروسالبية[2] ، أهم الخصائص الفيزيائية للفلوريد مبينة في الجدول التالي:

جدول (I -01): أهم الخصائص الفيزيائية للفلوريد.

الخاصية	القيمة
الذرية الكتلة (g.mol-1)	18,998 g.mol-1
كثافة السائل عند نقطة الغليان(g.cm-3)	1,505 g.cm-3
نقطة الانصهار (C°)	-219,62
نقطة الغليان(C°)	-188,2
الألفة الالكترونية kcl/mol	79,6
كمون التشردev	17,42
طول الرابطة F-F (A°)	1,42
طاقة التفككkcl/mol	38,3
حرارة التبخرkcl/mol	0,755
الضغط الحرج(atm)	55
درجة الحرارة الحرجة(°C)	-196

I-2 -2 الخصائص الكيميائية للفليوريد:

إن ملامسة المياه الباطنية لصخور يؤدي إلى ظهور عنصر الفلوريد [3] فيترسب على شكل CaF_2 (فلوريد الكالسيوم) و MgF_2 (فلوريد المغنزيوم) وهذه الأملاح شحيحة الانحلالية [4] كما يمتاز الفلوريد بفاعلية كميائية كبيرة أي انه نشط كيمائيا ويعود ذلك الى جزيئاته ذات طاقة التفكك المنخفظة وكذالك تركيبته الالكترونية كما أن الرابطة الكيميائية في معظم مركباته قوية وثابتة و يعتبر الفليوريد مؤكسد قويا لذلك يتفاعل مع الزجاج و الماء على الترتيب كما يلي : [5]

$$SiF_2 + O_2 \longrightarrow SiO_2 + 2F_2$$

$$H_2O + F \longrightarrow 2HF + ½\ O_2$$

ويتفاعل الهيدروجين مع الفلوريد في الشروط العادية مع انفجار :

$$H_2 + F_{2(g)} \longrightarrow 2HF_{(l)}$$

يسمى HF بحمض فليوريد الهيدروجين وهو حمض ضعيف عديم اللون والرائحة ويسبب حروق للجلد [6] ويمتاز برابطة هيدروجينية قوية تبقى حتى في الحالة الغازية لذلك يمتلك حمض فليوريد الهيدروجين HF اكبر درجة غليان بين هاليدات الهيدروجين و يمكن أن نتحصل على حمض فليوريد الهيدروجين HF انطلاقا من تفاعل حمض الكبريت وفلوريد الكالسيوم كما يلي: [7]

$$CaF_2 + H_2SO_4 \longrightarrow 2HF + CaSO_4$$

ويتميز المحلول المائي لحمض فليوريد الهيدروجين HF بتفاعله مع الزجاج لذلك هو لا يحفض في أوعية زجاجية بل يحفض في أوعية بلاستيكية ويحدث التفاعل التالي كما يلي:

$$SiO_4 + 4HF \longrightarrow SiF_4 + 2H_2O$$

كما يتفاعل مع الكبريت و الفسفور كما يلي :

$$S + 2F_2 \longrightarrow SF_4$$

$$2P + 3F_2 \longrightarrow 2PF_3$$

ويعد الفليوريد الهالوجين الوحيد الذي يتفاعل مع الكربون وهذا كما يلي:

$$C + 2F_2 \longrightarrow CF_4$$

ويتفاعل الفليوريد مباشرة مع الزينون و لكنه ال يتفاعل مباشرة مع الغازات الخاملة الأخرى:

$$Xe + 2F_2 \longrightarrow XeF_4$$

I -3- مخاطر الفلوريد :

بعد كل ما ذكر: إذا سألت أحدا عن مادة الفلورايد فسيجيبك بأنها مادة مفيدة تتكون من عنصر الفلور المهم جدا لمكافحة التسوس كونها من أهم المواد المستخدمة لتقوية طبقة المينا وجعلها أكثر مناعة ضد اختراقات التسوس. كما يعلم كثيرون أن الأطفال يجب أن يعطوا جرعات كافية من الفلورايد خصوصا أثناء فترة تكون الأسنان حيث إن تناوله عن طريق البلع يساهم في تقوية الأسنان. فنقص الفلورايد قد يسبب تشوهات في تكوين الأسنان اللبنية والدائمة. كما أن معدل التسوس في المناطق التي تشرب ماء غنيا بالفلورايد مثل؛ مياه الآبار أقل بكثير من المناطق التي تشرب مياها عادية. [8]

أهم طرق إيصال الفلورايد إلى الناس هي مياه الشرب المفلورة، وإضافة الفلورايد إلى الملح مما يوصل الفلورايد للأسنان عن طريق البلع، ويساعد بالتالي على تغذية الأسنان بالفلورايد أثناء تكون الأسنان وذلك قبل بزوغها للفم. ويتم ذلك من خلال وصول مادة الفلورايد إلى الدم ومن ثم إلى طبقة المينا المتكونة حيث تتحد مع البلورات المكونة لطبقة المينا والذي ينتج بتشكيل بلورات الفلورو أباتايت المقاومة للأحماض المسببة للتسوس. ومن هنا بنى العلماء اعتقادهم بأهمية تناول الفلورايدت أثناء تكلس الأسنان.[8]

يمكن أيضا إيصال الفلورايد بطرق التطبيق الموضعي للأسنان وذلك بعد تكونها وبعد بزوغها للفم. وتشمل هذه الطرق استخدام معاجين الأسنان وبعض أنواع غسول الفم المحتوية على الفلورايد، إضافة بالطبع إلى التطبيق الاحترافي أثناء زيارة طبيب الأسنان. والتطبيق الموضعي يقوي الطبقات الخارجية لطبقة المينا مما يجعلها أكثر مقاومة لأحماض التسوس، وله تأثير أيضا على البكتيريا المسببه للتسوس.

وقد اختلف العلماء حول أفضل الطرق لتغذية الأسنان بهذه المادة؛ هل هي عن طريق البلع أم التطبيق الموضعي. وكان كثيرون خصوصا في أميركا يعتقدون إلى وقت قريب أن فلورة المياه هي الأفضل، وذلك على عكس أوروبا التي لم تسمح بفلورة المياه على الإطلاق. هذه الحقائق قد يعرفها الجميع وقد أثبتها العلم بما لا يدع مجالا للشك، ولكننا غفلنا عن الوجه الآخر لها الذي تم الكشف عنه مؤخرا.[8]

لقد بدأت معرفة أهمية مادة الفلورايد منذ أكثر من خمسين عاما، وحث علماء الأسنان الحكومات على إضافة الفلورايد إلى ماء الشرب وذلك استنادا إلى الفكرة القائلة إن مادة الفلورايد تكون أكثر فعالية عن طريق بلعها من خلال مياه الشرب.

والواقع الآن يقول غير ذلك، إذ شككت دراسات حديثة كثيرة في مقدار الكمية التي يحصل عليها الناس عند إضافة الفلورايد إلى مياه الشرب.[8]

كما أن لنا في الأوروبيين خير دليل، فما يقارب 97 % من دول أوروبا الغربية تستخدم مياه شرب خالية من الفلورايد، وبعضها يضيف الفلورايد إلى الملح فقط [8]، فمياه الشرب ليست طريقة مثلى لإيصال علاج كيميائي للناس كون هذه الطريقة بالرغم من فوائدها في التقليل من تسوس الأسنان، فإن لها مضار أخرى محتملة حسب ما أثبتته الدراسات الحديثة، فهناك طرقا أخرى أقل تكلفة بكثير وأكثر فعالية وأقل ضررا من إضافة الفلورايد للماء مثل؛ طرق التطبيق الموضعي كمعاجين الأسنان وغسول الفم المحتوية على الفلورايد.

أخطار الفلوريد على صحة الإنسان:

- الأضرار على الدماغ:

فقد صرح مجلس البحث الوطني الأميركي (NRC) بأنه وحسب دراسات أجريت على الحيوانات، فإن الفلورايد له تأثير ضار على الدماغ وخاصة عند إعطائه للرضع بتركيز منخفض مثلما يحدث في مياه الشرب، وتكون هذه الأضرار على شكل فقدان الذاكرة. وبناء على دراسات أخرى أجريت على الإنسان، وجد العلماء أن بلع مادة الفلورايد يقلل من مستوى مؤشر الذكاء لدى الأطفال.

-أضرار على الغدة الدرقية:

فحسب مجلس البحث الوطني أيضا فإن مادة الفلورايد قد تتسبب في خمول في وظائف الغدة الدرقية عند الأشخاص الذين يعانون من نقص في مادة الأيوداید.

-أضرار على العظم والأسنان:

فزيادة مادة الفلورايد في العظم قد تسبب ضعف العظم ما يزيد من قابليته للكسر. وكذلك الحال بالنسبة للأسنان، فزيادة الفلورايد عن نسب معينة يسبب مرض تفلور الأسنان والذي عادة ما يصاحبه ضعف وتصبغ في المادة المكونة للأسنان. وقد أثبتت دراسات حديثة في جامعة هارفارد علاقة بين مادة الفلورايد وسرطان العظم OSTEOSACROMA (وهذه معلومات خطيرة تستوجب الحذر من هذه المادة).

-هناك أضرار أخرى محتملة وذلك لدى الأشخاص الذين يعانون من أمراض الكلى والتي تحصل بسبب عدم قدرة جهاز الإخراج على التخلص من الفلورايد وبالتالي احتباسه في الجسم مما قد يسبب زيادة تركيزه في الجسم وخاصة العظم.[8]

في دراسات مثيرة أيضا توصل العلماء الأميركيون إلى أخطار أخرى محتملة قد تحصل بسبب فلورة المياه الصناعية، حيث إن إضافة المركبات المحتوية على الفلورايد قد تتسبب في إنتاج حامض الفلور والذي قد يتسبب في تحلل الرصاص من أنابيب المياه والذي يعرف بتأثيراته السلبية على صحة الإنسان مثل أمراض صعوبة التعلم ومشاكل نفسية لدى الأطفال. وحسب المعطيات السابقة فإن هناك بعض الإرشادات حول كيفية استخدام الفلورايد:

- بالنسبة للأطفال كن حريصا على عدم تعرضهم لمادة الفلورايد عن طريق البلع سواء أكان عن طريق مياه الشرب المعدنية أو عن طريق معاجين الأسنان ذات النكهات اللذيذة والمحتوية على الفلورايد، فبعض الأطفال يقوم ببلعها باستمرار وهذا خطأ يجب التنبه له.

- أفضل الطرق لاستخدام الفلورايد للأطفال هي طريقة التطبيق الموضعي للفلورايد عند طبيب الأسنان وذلك بإتباع إرشادات معينة.

- أما بالنسبة للكبار فيمكن الاعتماد على معاجين الأسنان وغسول الفم ولكن يجب الحرص على تفادي بلعها، كما أن الاستخدام الموضعي يجب أن يكون تحت إشراف الطبيب خاصة إذا كان لفترات طويلة.[8]

I -4-ايجابيات الفليورايد :

تم توثيق مجموعات الفورايد في تقليل التسوس على نطاق واسع .وثقت مراجعة واحدة لدراسات ان الاطفال الذين عاشوا في مجتمعات مفلورة الروابط لديها 50% الى 60% اقل من الأسنان الدائمة المتحللة. [9]

استنتج فريق العمل المعني بالخدمة الوقائية المجتمعية أن المياه المفلورة قللت من تسوس الأسنان بنسبة 30% الى 50% مقارنة بما يمكن توقعه في اولئك الذين لا يستهلكون المياه المفلورة .[10] يعزى الفرق المتناقص بمرور الوقت في مستويات التسوس بين المجتمعات المفلورة وغير المفلورة إلى التوافر الواسع لمعجون الأسنان المحتوي على الفلورايد و منتجات طب الأسنان الأخرى و انتشار المشروبات المحتوية على الفلورايد في المناطق الخالية من الفلورايد .

خلص تحليل حديث يأخذ في الاعتبار كل من الفوائد المباشرة و المنتشرة للفور إلى أن فعاليتها لا تزال عالية مما يقلل من مخاطر التسوس بنسبة 31% تقريبا بين الاطفال الذين تبلغ اعمارهم 12 عاما في الولايات المتحدة.[11] ركزت معظم الدراسات على تأثير الفلورايد بين الأطفال، ولكن الآن أصبح من الواضح أن التعرض للفلوريد يقلل من تسوس الأسنان التاجية والجذور بنسبة 20% الى 30% بين البالغين. [12]

I -4-1 آلية حماية الأسنان من طرف الفلورايد :

حالما تبدأ الأسنان بفقد عناصرها المعدنية فإن بوسع الفلورايد عند استخدامه أن يعكس العملية ويعيد "معدنة" سطح السن، وبما أن النخر عملية مستمرة فإن تكرار استخدام الفلورايد يصبح ضروريا لضمان توقف النخر في مرحلة مبكرة.

I-4-2- الوسائل التى يعمل عليها الفلوريد لزيادة مقاومة الأسنان للنخر:

-العمل على زيادة صلابة ومناعة ميناء السن وتشكيل مركبات فلورية في طبقات السن السطحية تكون أكثر مقاومة للأحماض المسببة للنخر السني.

-له قدرة مضادة للالتهابات وذلك من خلال تثبيط نمو بعض الجراثيم التي تخمر السكريات لإنتاج الأحماض من ناحية، والعمل على قتل بعضها من ناحية أخرى.

- يعمل على تخفيف إنتاج الأحماض التي تذيب ميناء الأسنان.

-يعمل على إيقاف النخر الأولي البسيط (بداية النخر)، وإعادة ترميم وتكلس منطقة بدء النخر، وإعادة تأهيل طبقة المينا في مراحل التسوس الأولي.[8]

I-4-3- طرق التطبيق الموضوعي للفلورايد:

أولاً: التطبيق الموضوعي للفلورايد:

ويقصد به جعل مادة الفلورايد بتماس مباشر مع سطوح الأسنان البازغة في الفم.

أ: استعمال معاجين الأسنان والتي تحتوي على مركبات الفلورايد:

من الوسائل الفعالة والعملية في إنقاص نسبة نخر الأسنان، وتصل إلى حوالي 30.%

ب: تطبيقات الفلورايد في طب الاسنان:

حيث يكون تركيز الفلورايد عاليا، وعدد مرات التطبيق قليلة (مرتين سنويا) أي كل ستة أشهر، ويتم التطبيق باستعمال طوابع خاصة للأسنان، ويمكن البدء بهذه الطريقة من عمر ستة أشهر، ولكن التطبيق الضروري يكون في سن السادسة إلى الثانية عشرة من العمر، وكذلك في حالة وجود استعداد كبير لحدوث النخر لدى الطفل، وهذه الطريقة تخفض معدل النخر بنسبة تتراوح بين 30- 67.%

ويكون تركيز الفلورايد منخفضا، وعدد مرات التطبيق كثيرة (يوميا أو أسبوعيا).[8]

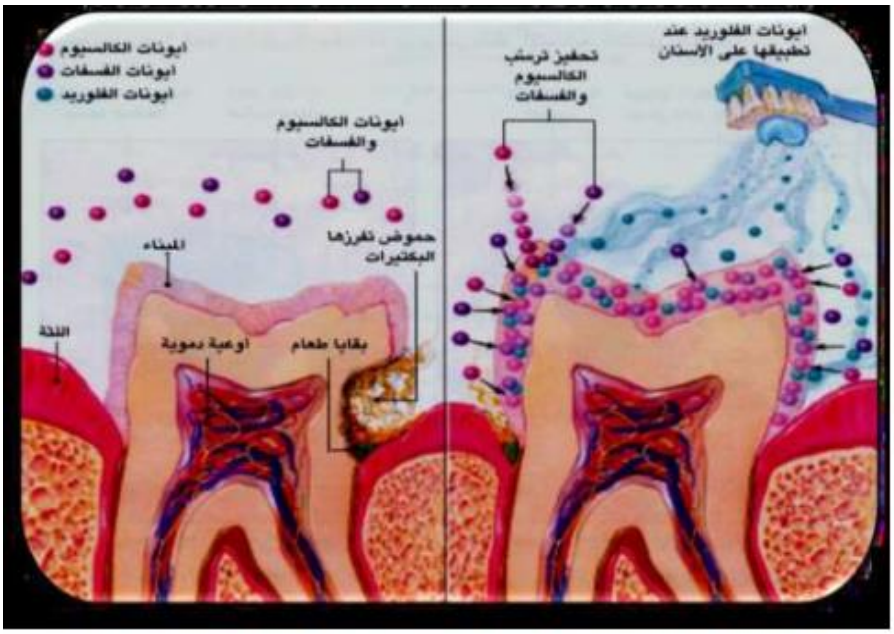
وهي من الطرق السهلة لتطبيق الفلورايد ولا ينصح بها قبل عمر ست سنوات، وتتوفر بتركز مخفف يمكن استخدامها بشكل يومي أو أسبوعي، وطريقة التطبيق تكون بوضع ملء ملعقة كبيرة من المحلول في الفم والتمضمض بها لمدة دقيقة ثم تبصق، وتخفض هذه الطريقة نسبة النخر إلى حوالي 45 % تقريبا.

ثانيا: عن طريق الجهاز الهضمي (حبوب الفلورايد):

وهي عبارة عن أقراص تحتوي على مركبات الفلورايد حيث تتحلل تلك الأقراص في المعدة والأمعاء ويتم امتصاصها في الجسم لتصل إلى المناطق المحيطة ببراعم الأسنان، ما يؤدي إلى تركز الفلورايد في تلك الأسنان أثناء تكونها.[8]

I-5- تأثيرات الفلورايد:

يمكن أن يكون للفلورايد فوائد وأضرار وذلك حسب كمية استهلاكه فإذا كان الاستهلاك وفق المعايير الدولية فهو يساهم في الوقاية من تسوس الأسنان[13] ويبدأ دور الفلوريد في حماية الأسنان بمجرد انتهاء عملية الهضم، حيث تُقسم البكتيريا السكر والنشويات المركبة ما ينتج عنه تكون حمض يُهاجم الكالسيوم والفسفور الموجودين فيها. ويدخل الفلوريد إلى البكتيريا حيث يعمل على وقف إفراز أي حمض يُهاجم الأسنان. ويعمل على إعادة بناء المعادن المتضررة في الأسنان وهو ما يمكنها من استعادة وضعها الصحي ولمعانها كذلك و الشكل التالي يوضح دور الفلورايد في الوقاية من تسوس الأسنان. [14]



الشكل (I - 02) :آلية تسوس الأسنان

كما يبين الجدول التالي العلاقة بين تركيز الفليورور في الماء والأعراض الصحية [15] :

الجدول (I - 02): العلاقة بين تركيز الفليورور في الماء و أعراضه الصحية

mg/l (F^-)	**التاثيرعلى الصحة**
اقل من 0,5	تسوس الأسنان
من 0,5 إلى 1,5	تأثير مثالي على الأسنان
من 1,5 إلى 4	مشاكل في هيكل الأسنان
اكبر من 4	أمراض عظمية

كما وضعت الولايات المتحدة معايير خاصة بالاستهلاك اليومي للفليوراید حسب العمر[16]و الجدول التالي يوضح ذلك

الجدول (I - 03) : معايير إستهلاك الفليوراید في الولايات المتحدة الأمريكية حسب الأعمار .

العمر	**كمية الفليوريد المستهلكة يومياmg**
اقل من 1 year	0.1 إلى 0.5
من 1 إلى 3years	0.5 إلى 0.1
من 4 إلى 6 years	1 إلى 2.5
الأطفال الأكثرمن7years	1.5 إلى 2.5
البالغون	1.5 إلى 4

I-1-5- تأثيره على الأسنان:

إن النقص في الكمية المستهلكة من الفليوريد يؤثر على الأسنان وذلك بتسوسها [17]أما الاستهلاك المفرط يساهم في تسمم الأسنان بالفلور أو التفلور الزائد الألسنان وهي بقع تظهر في ميناء السن أي خلل يظهر في الأسنان بشكل شائع جدا حيث يحدث نقص في معادن مينا الأسنان بسبب حصول الجسم على جرعات زائدة من الفلورايد أثناء تشكيل المينا. ويظهر كمجموعة من التغيرات المرئية في المينا يسبب تغيرا في درجات اللون داخل الأسنان، وفي بعض الحالات يؤدي إلى حدوث تلف للسن. وتعتمد شدة الحالة على جرعة الفلورايد، ومدة وعمر الشخص خلال التعرض لها .أبسط أشكال تفلور الأسنان وهو الأكثر شيوعا يظهر على هيئة خطوط أو بقع بيضاء باهتة . وتتصف الحالات متوسطة الشدة بظهور البقع البيضاء على مينا الأسنان مع وجود التصبغات التي تشوه مظهر السن، في حين تتكون الأسنان في أشد حالات التفلور بلون بني ونقوش متفرقة أو مجتمعة وتغطي التصبغات البنية معظم الأسنان فتبدو بمظهر متآكل و عادة يبدأ هذا المرض بالظهور في القواطع الأمامية.[18]

تبين الصور التالية مرض "فليوروز الأسنان بأشكال مختلفة.

الشكل (I-03) :إصابة ابتدائية بمرض " فليوروز الأسنان "

الشكل(I-04) :إصابة متوسطة بمرض "فليوروز الأسنان"

الشكل(I-05) : إصابة بالغة بمرض "فليوروز الأسنان"

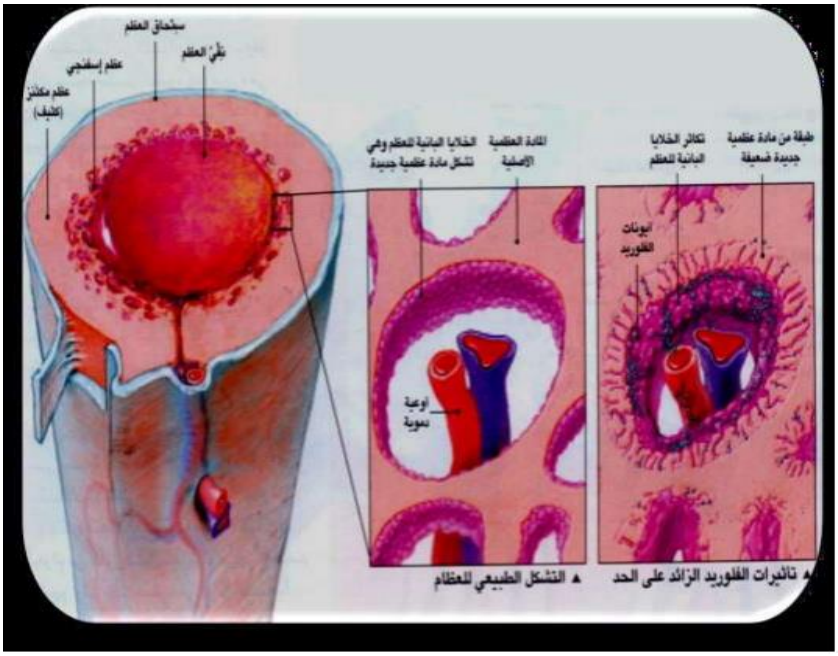
الشكل(I-06) : صورة مرض فليوروز الاسنان لاحد سكان ولاية بسكرة

I-5-2-تأثيره على العظام :

يسبب الاستهلاك المفرط للفليورايد ألما في العظام، ويؤدي تراكمه الى هشاشة العظام و ظهور حدبة عند بعض المرضى فالفليورايد معروف بارتباطه بالكالسيوم في الجسم، مما يؤدي الى إنخفاض كاتيون الكالسيوم، وهذا بدوره يؤدي الى ترا كم مفرط للفلوريد في العظام مما يغير في بنيتها و يجعلها هشة ، مما يسبب تسمم الهيكل العظمي، و يسبب تصلب وألم في المفاصل و تراكم غليكوزأمينو غليكان في الغظروف و يؤدي أشد أشكال تسمم الهيكل العظمي إلى تكلس الأربطة، والجمود.

كما أن العظام لها مكون رئيسي هو هيدروكسيد أباتيت الكالسيوم $Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2$

وفي وجود الفوليورايد بكثرة يحدث تبادل بين شاردتي الهيدرو كسيد OH^- والفليورايد F^- فتزداد الخلايا العظمية مما يزيد في كتلة العظام وكثافته كما تبين الصورة التالية كيفية تسمم العظام بالفليورايد [19] [20]:

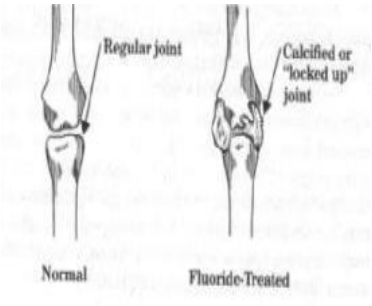


الشكل (I -7) طريقة حدوث تسمم العظام بالفليوروز

كما تبين الصور التالية مرض فليوروز العظام في مختلف أعضاء الجسم:

الشكل (I - 08) : مرض الفليوروز في عظام اليد و الأرجل

الشكل (I - 09) :عينة من مرض الفليوروز العظام في مختلف أعضاء الجسم



الشكل(I - 10) : صورة توضح الفرق بين مفصل مصاب بفليوروز العظام ومفصل سليم

I-5-3تسمم الهيكل العظمي :

يؤدي التراكم المفرط للفلوريد في العظام إلى تغيرات في بنيتها و يجعلها هشة ، مما يسبب تسمم الهيكل العظمي، و يسبب ذلك تصلب وألم في المفاصل، و يؤدي أشد أشكال تسمم الهيكل العظمي إلى تكلس الأربطة، والجمود، وفقدان العضلات ومشاكل عصبية مرتبطة بالضغط على الحبل الشوكي، و قد تصل إلى حد الإعاقة.[21]

I-5-4 الفلوريد والسرطان:

الفلوريد لديه القدرة على بدء أو تعزيز السرطان ، إلى أن لحد الآن إلى توجد أدلة دامغة على ذل ، وكما ذكر أعلاه فان ورم لحم العظم يكون استثنائيا في السرطان بسبب تأثير الفلوريد فتحدث ترسبات في العظام كما يؤثر الفلوريد على خلايا العظام ، لان الفلوريد يحفز انتشار خلية بناء العظام ، وثمة خطر نظري يكمن في توسيع الخلايا الخبيثة وقد أثار ذلك المخاوف من أن التعرض للفلور يد قد يكون عاملا خطيرا مستقبلا لورم لحم العظم.[21]

I-5-5 الفلوريد وأثره على الأغشية المخاطية :

تعد ألام البطن الحادة، والإسهال، والإمساك والدم في البراز، والشعور بالتضخم في المعدة والغثيان والشعور بأعراض تشبه أعراض الأنفلونزا وتقرحا في الفم و فقدان الشهية هي عموما الأعراض الناتجة عن التسمم بالفلوريد، ومن المعروف أن الفلوريد يتحول إلى حامض له قدرة عالية للتآكل، ومنه فان المعدة والأمعاء البطانة (الغشاء المخاطي) قد تتدمر مع فقدان الزغبات الدقيقة جدا (وهي المسئولة عن امتصاص المواد الغذائية المفيدة من الطعام).[21]

I-5-6-تأثيرات أخرى:

وتبين دراسات أن العقم لدى النساء ناتج عن زيادة في فلورة المياه . وانخفاض الخصوبة لدى النساء بين سن 10 و49 سنة، ناتج عن زيادة مستويات الفلوريد في الماء . كما أجريت دراسات على الحيوانات حيث توصلوا إلى أن الفلوريد يؤثر سلبا على خصوبة معظم الحيوانات .إن زيادة تناول الفلوريد يؤثر وبصفة مباشرة على الغدة الدرقية وما ينتج عنها من: أمراض القلب ، زيادة تركيز الكولسترول في الدم، زيادة حالات الاكتئاب، الخلل الوظيفي الإدراكي، انخفاض معدل الذكاء في نسل النساء الحوامل، و التعرض للاستنشاق يحدث عادة في أماكن العمل ومعظم المعلومات المتاحة بشان الآثار السمية للفلور يد والتعرض للاستنشاق يأتي من دراسات التعرض لفلوريد الهيدروجين أو حمض الهيدرو فلوريك ، وهنا عدد محدود من الدراسات المفيدة بشان التعرض للاستنشاق الفلوريد أو جسيمات الغير عضوية من مركبات الفلوريد .إن الاستنشاق الحاد لفلوريد الهيدروجين يحدث بقعا في الوجه، كما يمكن أن يسبب تقرحات بالقصبات الهوائية و يحدث نزيفا، وبالإضافة إلى ذلك تلف الكلى والكبد، وقد يؤدي إلى الوفاة.[22]

I-5-7 تأثيره على البيئة :

يتواجد الفلوريد في التربة و يمكن أن تمتصه النباتات حسب نوعها، ونوع التربة وكمية وشكل الفلوريد الموجود، بالنسبة للنباتات التي تعتبر حساسة للفلوريد، حتى تراكيز منخفضة يمكن أن يسبب الضرر ويعرقل النمو، أما الحيوانات التي تأكل النباتات التي تحتوي على الفلوريد قد تتراكم كميات كبيرة في أجسامها فتعاني من تسوس الأسنان وتدهور العظام .[22]

I-6 الفلوريد في غذاء الإنسان :

يستهلك الفرد من الأسرة حوالي **2** إلى **3g** من الملح، وهو يمثل أكبر مصدر غذائي يحتوي على الفلوريد، وعلى هذا الأساس يحدد تركيز الفلوريد بـ **250 mg/ kg** في شكل فلوريد البوتاسيوم، و بشكل عام يتواجد الفلوريد في الأطعمة خصوصا: الفواكه والخضروات ، التمور، الشاي و مياه الشرب، إضافة إلى الأدوية التي قد يضطر الإنسان إلى تناولها. [23]

المراجع باللغة العربية:

[5] : موفق شخاشير هيام، بيرقدار يحي، قدسي (1991) الكيمياء العامة و اللاعضوية.

[6] : أحمد الحاج سعيد،د-محمد علي المنجد، الكيمياء الاعضوية(مقرر الكيمياء الاعضوية2)1991 ص281

[7] : محمد نصوح علايا، رياض حجازي (1988) الكيمياء اللاعضوية ، ص 399

[8] :الدكتور معين حداد، رئيس اللجنة التثقيفية الإعلامية، نقابة أطباء الأسنان الأردنية

[23] :هيئة سلامة الأغذية الأوروبية .2013 .رأي علمي حول القيم الغذائية المرجعية للفلورايد .مجلة الهيئة العامة للرقابة المالية 2013 .

المراجع باللغة الاجنبية:

[1] : Kirch P(2004).Modern Fluorooganic chemistry.

[2] : L.H. Weinstein and A. Davison, «Fluorides in the Environment, Effects on Plants and Animals"CABI Publishing

[03]: Travi, Y. (1993). "Hydrologie et hydrochimie des aquifères du Sénégal, hydrogéochimie du fluor dans les eaux souterraines." Mémoire N095, institut de géologie, Université Louis Pasteurde Strasbourg et Centre de Géochimie de la surface, CNRS, France .pp. 155.

[4] : Pontié M, Schrotter J C, Lhassani A, Diawara C K. octobre- novembre .(2006) . Traitement des eaux destinées à la consommation humaine, élimination domestique et industrielle du fluor en excès, l'actualité chimique –N°301-302 pp 2 , 4.

[9] : Murray JJ. Efficacy of preventive agents for dental caries. Systemic fluorides: water fluoridation. Caries Res. 1993;27(suppl 1):2–8

[10] : Truman BI, Gooch FH, Evans AC. The guide to preventive services: interventions to prevent dental caries, oral and pharyngeal cancers, and sprots-related craniofacial injuries. Am J Prev Med. 2002;23(1 suppl):21–54

[11] : Griffin SO, Gooch BF, Lockwood SA, Tomar SL. Quantifying the diffused benefit from water fluoridation in the United States. Comm Dent Oral Epidemiol. 2001;29:120–129

[12] : Burt BA FO. Water fluoridation. In: Fejerskov OEJ, Burt BA, eds. Fluoride in Dentistry. Copenhagen, Denmark: Munksgaard; 1996:275–290

[13] : Environment Canada (2001) Canadian Water Quality Guidelines for the Protection of Aquatic Life: Inorganic Fluorides. Scientific Supporting Document. Environmental Quality Branch, National Guidelines and Standards Office, Environment Canada, Ottawa.

[14] : Featherstone, J.D.B. (2000), The science and practice of caries prevention. Journal of the American Dental Association, 131: 887–899.

[15]: N'dao I ,Lagaude A,Travi Y. (1992). Défloration expérimentales des eaux souterraines du Sénégal par le sulfate d'aluminium et le polychlorosulfate basique d'aluminium .sciences et techniques de l'eau, vol 26,pp.243-249.

[16]: Agence française de sécurité sanitaire des produits de santé (2002). Mise au point sur le fluor et la prévention de la carie dentaire.

[17]: Angerville R .(1999).Evaluation de la concentration du fluor dans les ressources en eau de la région hydrographique centre-sud d' Haïti. Mémoire pour l'obtention d'une licence en génie civil option environnement . université Quisquya (UniQ). (FSGA) pp. 08.

[18]: Kidd E.(2005). Essential of dental caries oxford(university Press) Third edition,chapitre 6 ,pp110-112- 113.

[19]: Teotia, S.P.S. and M. Teotia (1992): Endemic Fluoride: Bones And Teeth Update, Fluorosis in India.Manuscript Report-7, Pub. by Inst. of Soc. Sci. pp. 52-61.

[20]: Ayoob S, Gupta AK. (2006), Fluoride in Drinking Water: A Review on the Status Stress Effects. Critical Reviews in Environmental Science & Technology 36:433-487.

[21]:GLS- Memo tec 15- l'élimination du fluor dans l'eau destinées à la consommation humain (E-mail : contact @gls.com)

[22]:BENAROUS Aida, SLIMANI Samah, « défluoruration des eaux de la région d'Ouargla par précipitation ». Etude des paramètres influents, 2008.

الفصل الثاني

مياه الشرب ومصادرها والنظم القياسية لصلاحيتها عالميا ووطنيا

تمهيد:

المياه الصالحة لشرب تحتوي على أملاح معدنية، لها تأثير مفيد على صحة الإنسان حسب درجة تركيزها، و وفقا لمنظمة الصحة العالمية (WHO)، فإن أكثر من 15 مليون شخص يموتون كل عام لأنهم لا يحصلون على المياه الصالحة للشرب بالكمية الكافية أو يتناولون مياه غير صالحة للشرب، مثل بعض المناطق التي تكون فيها مستويات الفلوريد عالية كالسنغال، كينيا، شمال أفريقيا...

قبل التطرق ومعرفة مصادر مياه الشرب والنظم القياسية لصلاحياتها الوطنية و العالمية يجب تحديد مفهوم لها.

II-1 تعريف مياه الشرب :

هي مياه تحتوي على أملاح معدنية و عناصر كيميائية بحيث تكون هذه العناصر محدودة ومعلومة التراكيز وهي ضرورية لبناء جسم الإنسان وضمان حياة النبات و الحيوان ,كما يجب أن لا تكون هذه العناصر مفرطا فيها إلا أنها حتما ستؤدي إلى إحداث أضرار حتى و إن كانت على المدى البعيد بما في ذلك الإنسان و الحيوانات و النباتات .[1]

II - 2 الخصائص الفيزيائية لمياه الشرب :

- **درجة الحرارة : (*Temperature*)**

تعتمد درجة الحرارة على عمق الطبقة الحاملة للمياه و على عرضها الجغرافي وعلى وجود البؤر البركانية . إن كمية الأملاح و الغازات الموجودة في المياه تؤثر على درجة حرارتها وزيادة درجة حرارة المياه الجوفية تقابلها زيادة محتوى كلوريد الصوديوم وكربونات وتتناقص ذوبا نية الكبريتات ومحتوى الغازات في الماء وتتأثر الكثافة العظمى للماء بدرجة الحرارة حيث تكون الكثافة العظمى والتي في الواحد في الماء العذب عند 4 درجات مئوية وتتناقص بنقص درجة الحرارة ,ويرجع ذلك إلى وضع الجزيئات التي تتغير حسب حالة الماء الفيزيائية . [2]

- **الدليل الهيدروجيني : *(pH)***

هو مقياس لدرجة تركيز ايون الهيدروجين في المحلول, وذلك لبيان ما إذا كان المحلول حامضيا أو قلوية, ويتراوح مقدار ما بين (14_0), حيث يمثل العدد (7) درجة التعادل,فما ينقص عن (7) فهو حامض, وأما ما يزيد عن (7) فهو قلوي .[3] وتوضح المعادلات التالية بعض مصادر الحامضية في مياه الشرب :

$$H_2O - \leftrightharpoons H^- + OH^+$$

$$HCO_3 \leftrightharpoons H^- + CO_3^{2-}$$

يؤدي نقص الرقم الهيدروجيني في مياه الشرب إلى تآكل الأسنان, وحموضة المعدة وتساهم في حصول القرحة الاثني عشرية. فيما تؤدي زيادته في مياه الشرب اى عسر الهضم لأنها تعادل الحموضة في المعدة وهذا يؤدي إلى مغص , وإذا تم تحليل تحليل البراز فانه سوف يظهر غير مهضوم .

- **اللون : *(The color)***

يجب أن تكون المياه الصالحة للشرب غير ملونة, يرجع لون الماء إلى وجود الفلزات و المعادن الثقيلة مثل الحديد و المنغنيز , وبعض الكائنات الدقيقة مثل الطحالب وبعض مخلفات المصانع السائلة يؤدي إلى التغير في لون الماء .[4]
يقاس لون الماء عن طريق المقارنة البصرية بين عينة محضرة من محلول معلوم التركيز من مادتي الكوبالت البلاتين وعينة الماء المراد معرفة درجة اللون به[4] .

- **العكارة :*(Turbidity)***

ترتبط العكارة ارتباط وثيق باللون، في مياه الشرب يجب أن لا تكون عكرة كي لا تخلف أضرار مختلفة سواء بالإنسانأوبالمنشـآت، يميز لون العكارة، اللون الرمادي يتسبب في هذا التعكر وجود بعض الأوحال أو بعض المواد الكلسية الكبريتية, يشكل معلق فكلما زادت تعكر المياه كلما نقصت الشقين فيها وقد تعطي المياه المتدفقة من الصنابير المنزلية لونا أبيض فور خروجها ،ويرجع ذلك إلى امتزاج الماء بفقاعات الهواء التي قد تسرب إليه، حيث لا تلبث هذه الفقع ان تتحرر بعد مدة وجيزة من خروج المياه من الصنابير او لسبب اخر وهو تفاعل بعض المعادن التي تحملها المياه مع رصاص الأنابيب وفي هذه الحالة تصبح المياه سامه ويمنع تناولها.[4]

- **الرائحة والطعم :*(Smell and taste)***

انبثاق الرائحة في مياه ربما كان بسبب تفسخ المركبات النيتروجينية والفوسفورية والكبريتية العضوية وغير العضوية أو موت الطحالب والأحياء المجهرية وتفتتها أو إنتاج بعض الغازات أو المواد مثل الأمونيا والكلور والكبريتات، ومن أهم مخاطر استمرار الروائح الكريهة: الإحباط النفسي، الإجهاد النفسي، الصداع، الإغماء، الأرق وصعوبة التنفس.
أما الطعم فما تدركه حاسة الذوق من مياه الشرب كالحلاوة والمرارة والحموضة يؤثر الطعم في ماء الشرب على الاستساغة والقبول من الجمهور المستهلك، وينتج الطعم بسبب وجود مواد عضوية أو غير عضوية في المياه. من مواصفات الماء العذب انعدام اللون والرائحة والطعم.[5]

- **الناقلية الكهربائية :*(Eletrical conductivity)***

هو قابلية المحلول المائي لحمل تيار كهربائي، ولجميع المياه خاصية التوصيل الكهربائي، وتفيد درجه التوصيل الكهربائي في تقدير درجه الملوحة الكلية في الماء، حيث أن الأملاح موصل جد للكهرباء، كيميائية الماء النقي له توصيل كهربائي ضعيف ويعتبر عازلا جيدا، ويعتبر التوصيل الكهربائي دليلا على مدى وجود أملاح ذائبة في المياه، فهناك علاقة طرديه بين التوصيل الكهربائي وملوحة مياه الشرب.[6]

II –2- الخصائص الكيميائية لمياه الصالحة للشرب:

- **مجموع المواد الصلبة الذائبة :** ***(Total dissolved solids)***

تتكون المواد الصلبة ذائبه (TDS) بشكل أساسي من الأملاح غير العضوية (الكالسيوم - المغنزيوم – البوتاسيوم – الصوديوم – البيكربونات - الكلوريدات - الكبريتات) وكميات صغيرة من المواد العضوية المذابة في المياه، وهي مقياس لملوحة المياه.تركيز (TDS) في الماء تختلف إلى حد كبير في المناطق الجيولوجية المختلفة بسبب الاختلاف في درجه ذوبان المعادن. وتستخدم المواد الصلبة الذائبة كمقياس أو مؤشر لملوحة المياه. ويتم قياسه بواسطة الجهاز نفسه المستخدم لتقدير التوصيل الكهربائي ومن حيث الأملاح الكلية الذاتية يمكن تصنيف المياه إلى ستة أنواع كما هو مبين في الجدول رقم ....

الجدول :(II - 1) تصنيف المياه حسب درجة الأملاح الكلية

نسبة الأملاح في الماء (mg/l)	نوع المياه
2~1	مياه مقطرة
1500~50	مياه عذبة
10000~1500	مياه قليلة الملوحة
25000~10000	مياه متوسطة الملوحة
0<5000~25000	مياه مالحة
أكثر من >50000	مياه شديدة الملوحة

- **الأكسجين المذاب :** ***(Dissolved Oxygen)***

يتأثر محتوى الأكسجين المذاب في المياه بدرجة حرارة الماء الخام والتركيب والمعالجة،بأي من العمليات الكيميائية أو البيولوجية التي تحدث داخل نظام التوزيع. ويمكن أن يشجع نفاذ الأكسجين المذاب في إمدادات المياه على الاختزال الميكروبي للنترات إلى نستريتوالسلفات إلى سلفيد، مما يثير مشاكل تتعلق بالرائحة كما يمكنه أن يتسبب في زيادة تركيز حديد الحديدوز في المحلول.[7]

- **الكلوريد Cl^- :** ***(Chloride)***

يعد ايون الكلوريد من أكثر العناصر شيوعا في الطبيعة، ويكون الشق الايوني السالب للكلوريد الصوديوم (NaCl) والذي ينتشر تقريبا في جميع صخور القشرة الأرضية، وتعد مياه البحار والمحيطات بمثابة مخزون هائل له، ومعظم مركبات الكلوريد لها قابليه كبيره للذوبان في الماء، ويؤدي ذلك بطبيعة الحال إلى الانتشار الواسع في جميع أنواع المياه السطحية والجوفية ويعتبر زحف المياه المالحة على المياه الجوفية خاصه في المناطق الساحلية من أهم مصادر الكلور . وكلما ابتعدنا عن الشاطئ يأخذ الكلوريد في المياه الجوفية بالتناقص.

وجود الكلوريد في مياه الشرب مؤشر على الملوحة لأنه يرتبط بالدرجة الأولى مع الصوديوم (Na) والبوتاسيوم (K) بل بالدرجة الثانية.

زيادته: تؤدي زيادة الكلوريد في المياه انه يعطي طعم غير مستساغ، كما يؤثر على الأنابيب المدنية ويؤدي إلى ارتفاع ضغط الدم، كما يؤثر على وظائف الكلى مما يؤدي إلى الإصابة بالفشل الكلوي.[8]

- **شوارد النترات NO_3^- : *(Nitate ions)***

تعد النترات **(NO_3)** من الصور الطبيعية المركبات النيتروجين في الطبيعة و النترات ليست مثل الأملاح المعدنية الأخرى في المياه الجوفية التي تصدرها الصخور المكونة للخزان، لكن النترات تدخل الى المياه الجوفية عن طريق السماد والمياه العادمة، فوجود المياه الجوفية في مناطق سكنيه وزراعيه أدى بدوره إلى زياده النترات فيها وله مخاطر على صحة الإنسان إذا تجاوز الحد المسموح به في مياه الشرب. زيادته تؤدي الى خلل في الدماغ في الحالات الحادة، وذلك يمكن خطر- **NO_2** في جسم الإنسان عندما يتحول إلى مركبات ازوتية فهي ضاره جدا تؤدي إلى تعطل عمل الكلى، وكذلك زيادة النترات في المياه يؤدي إلى مرض فقر الدم الأنيميا" لدى الأطفال. **[9]**

- **شوارد النتريت NO_2^- : *(Nitrite ions)***

تمثل شوارد النيتريت **(NO_2^-)** مرحله انتقاليه بين شوارد النترات وشوارد الامونيوم ضمن عمليه الأكسدة والإرجاع لهما، ولهذا فان شوارد النتريت الموجودة في الوسط المائي ناتجة اما عن إرجاع شوارد النترات أو عن أكسدة شوارد الامونيوم. **[10]**

- **شوارد الكبريت SO_4^{-2} : *(Sulfur ions)***

تتواجد ايونات الكبريتات **(SO_4^{-2})** في المياه بتركيز مختلفة تعتمد على التكوينات الجيولوجية التي مرت بها هذه المياه وعلى التجاوزات في طرح كافه الفضلات المدنية والصناعية والزراعية إلى مياه الأنهار، مما ينعكس على تركيزها في مياه الإسالة تركيزها في ارتفاع تركيزها يسبب الإسهال والطعام المر .

ترتبط شوارد الكبريت بشوارد الموجودة في المياه كالكالسيوم والبوتاسيوم والصوديوم، إن أهم مصدر لها هو انحلال الجبس وأكسدة الكبريت إلى كبريتات بواسطة الهواء في الوسط المائي. **[11]**

- **شوارد الفوسفات PO_4^{-3} : *(phosphate ions)***

ومعظم مركبات الفوسفور**(PO_4^{-3})** ثابته من الناحية الكيميائية بنسبه كبيرة، أي انها لا تتفكك بسرعة، بل تبقى في التربة والمياه زمنا طويلا . كما تتصف مركبات الفوسفور لكل من الانسان والحيوان، إذا وصل تركيزها في الجسم إلى حد معين. تنشأ الفوسفات المنحلة في المياه السطحية من مصدر طبيعي (تفكك المواد الحية، ذوبان الأملاح الفوسفاتية في المياه الجارية) تكون شوارد الفوسفات في الماء بصيغ مختلفة تبعا لقيم pH الوسط، فالمياه الطبيعي (pH=5) ، ويؤلف الفوسفات المنحل في المياه السطحية والقادم من مياه الصرف الحضرية نحو 60% من الفوسفات الكلي المنحل 30% فقط قادمه مع مياه الصرف الصناعية، والنسبة المتبقية والبالغة 10% مصدرها الأسمدة المستعملة في الزراعه.**[11]**

- **شوارد الصوديوم Na^+ : *(Sodium ions)***

يحتل الصوديوم**(Na^+)** سادس مرتبه بين المعادن بالنسبة لتواجده، حيث يتواجد في معظم المياه الطبيعية، و يتواجد بتركيز عالي في المياه المالحة والعسرة التي تتم معالجتها باستخدام محلول كلوريد الصوديوم وتعتبر مياه البحار من أكثر المياه احتواء على الصوديوم.[12]

تؤدي زياده الصوديوم في مياه الشرب إلى ارتفاع ضغط الدم واضطرابات في القلب.

- **شوارد البوتاسيوم k^+ : *(Potassium ions)***

يحتل البوتاسيوم **(k^+)**المرتبة السابعة بين المعادن بالنسبة لتواجده لذلك فان تركيز **(k^+)** في المياه الجوفية يكون اقل من تركيز الصوديوم .[10] ،لأنه قليل الذوبان في المياه ويوجد في الصخور النارية والرسوبية .

البوتاسيوم له دورهام في عمل غدد المصاب، ويدخل في تركيب (2) fibrinogène المسؤولين على تجلط الدم أم زيادته فتؤدي إلى المساهمة في زياده سيوله الدم.

- **شوارد الكالسيوم Ca^{2+} : *(Calcium ions)***

يعتبر الكالسيوم **(Ca^{2+})** من اهم الايونات الأساسية موجبه الشحنة (الكاتيونات الموجودة في المياه الجوفية)، ويؤدي نقص الكالسيوم في مياه الشرب الى لين العظام عند الاطفال ،وهشاشه العظام عند كبار السن ،وتسوس الاسنان بصفه عامه، فيما يؤدي زياده الكالسيوم في مياه الشرب الى ترسبات كلسيه حول المفاصل تساعد على تكوين الحصاوي و يؤدي الى مشاكل في الجهاز البولي.

يعتبر أيون الكالسيوم ذا اهمية كبيرة في المياه بسبب اعتماد العسرة ونوعيه المياه على تركيزه فيها، ويعد من العناصر المهمة للجسم فهو ضروري لمراحل النمو الجنيني والحمل والرضاعة فضلا عن اهميته في تكوين العظام والاسنان وتخثر الدم وعمل الجهاز العصبي. **[13]**

- **شوارد المغنزيوم Mg^{2+}: *(Magnesium ions)***

يأتي المغنيزيوم**(Mg^{2+})** بعد الكالسيوم من حيث كونه من أهم الايونات الأساسية الموجبة الموجودة في المياه الجوفية**.[14]**، ويعد ذوبان الصخور الجيرية المصدر الأساسي له في الماء، وهو من العناصر الضرورية لنمو النبات ويلعب دورا مهما في التفاعلات الأنزيمية وبناء البروتين والاحماض النووية ورد الفعل العصبي العضلي والتقلص العضلي وإذا زاد المغنيزيوم عن الحد المسموح به في مياه الشرب يعتبر ضار اللانسان . **[12]**

- **شوارد الامونيوم NH_4^+ : *(Ammonium ions)***

يشمل مصطلح الامونيا**(NH_4^+)** الأنواع غير الايونيه (NH_3) والأيونية(NH_4^+) . وتنشأ الامونيا في البيئة من العمليات الاستقلالية ،والصناعية ،والزراعية ،من التطهير بالكلورأمين. وتكون المستويات الطبيعية في الارض ومياه الابار في العادة دون 2 mg/l ، ويمكن ان تصل في مياه الابار اللاحيوائية 3mg/l ،ويمكن ان ينشا التلوث بالأمونيا ايضا عن بطانات

الانابيب المصنوعة من الملاط الاسمنتي. ويعد وجود الامونيا في المياه مؤشرا على تلوث ممكن بالجراثيم او مياه المجاري او الفضلات الحيوانية.

لا تلاحظ الاثار السمية الا في حالات التعرض الذي يتجاوز حوالي 200 mg /kg من وزن الجسم.ان وجود الامونيا في مياه الشرب ليس له صله وثيقة مباشره بالصحة ولذلك، لم تقترح قيمه دلالية من اجل الصحة. وعلى أي حال يمكن للامونيا أن تقلل من فعالية التطهير وكما تؤدي إلى تشكل النتريت في نظم التوزيع، ويتسبب في قصور مرشحات ازاله المنغنيز، بالإضافة إلى انه يسبب مشاكل تتصل بالطعم والرائحة. **[15]**

- **شوارد الحديد:** Fe^{+2} ***(iron ions) :***

الحديد(Fe^{+2}) من أكثر المعادن وفره في القشرة الأرضية، ويوجد الحديد في كثير من الصخور البركانية والمعادن .في غياب الأكسجين يذوب الحديد بسهوله في الحالة المختزلة،وعندما يتأكسد في وسط هيدروجيني ذو 7 (pH) إلى 8.5 ،فان الحديد في هذه الحالة عادة ما يكون عديم الإذابة.**[12]**

يتوفر الحديد في مياه الشرب نتيجة لاستخدام مخثرات الحديد ونتيجة ليتآكل الفولاذ و الحديد الصلب أثناء توزع المياه .

- **شوارد الكربونات والكربونات الحمضية :*(Carbonate and acid carbonate ions)***

HCO_3^- .CO_3^{-2}

يتعلق تركيز الكربونات(CO_3^{-2}) في الماء بشروط التوازن القائمة بين الوسط المائي من جهة، والطورين المحيطين به (الطور الصلب و الطور الغازي) من جهة أخرى. ينشا ذلك التوازن بين أطوار ثلاثة تتمثل بالصخور الصلبة المحيطية بالماء وغاز ثاني أكسيد الكربون في الهواء والماء.

إن وجود تركيز مرتفع من غاز ثاني أكسيد الكربون الحمضية في مياه الشرب لا يشكل خطورة على المستهلك لتلك المياه مباشرة، غير أن ارتفاع نسبه غاز ثاني أكسيد الكربون النقي في الماء، يؤدي إلى زيادة ملموسة في انحلاليه النحاس والرصاص في حاله كانت أنابيب النقل تحتوي تلك العناصر، مما يسبب عند ذلك خطرا على الصحة.[13]

- **الفلوريد** ***F : (Fluoride)***

عنصر الفلوريد من العناصر الشائعة في الطبيعة ،حيث يتواجد على هيئه ايون الفلوريد في معادن طبيعية كثيرة، لنا من الطبيعي أن يتواجد عنصر الفلوريد في جميع أنواع المياه الجوفية، و بتراكيز تتناسب مع نوعية و تركيز المعادن المتلامسة معها ،حيث يوجد في المياه الجوفية بكميه قليله . تتوقف الحدود المقترحة لتركيز الفلوريد في الماء على درجات الحرارة السائدة في المنطقة، لان استهلاك المياه اكبر في المناطق الحارة. **[12]**

- **نقصه:** يؤدي نقصه إلى تسوس الأسنان ومن الممكن ان يؤدي إلى هشاشة العظام.
- **زيادته:** مرض فلوروسويز يبدأ بفقدان الأسنان لشفافيتها ثم يأخذ اللون الطباشيري ثم الأصفر ثم التبقع البني في الحالات الحادة، ويساهم في تفشي مرض الفشل الكلوي.

II –3-الخصائص البكترويولوجية للمياه الصالحة للشرب:

إن الصفات الفيزيوكيميائية للمياه الصالحة للشرب بالإضافة إلى عوامل جوية او كميات غازي الأوكسجين وثاني أكسيد الكربون المنحلين في هذه المياه، كل هذه الشروط الملائمة للكائنات الحية للتكاثر في الوسط المائي .

مياه الشرب يجب أن لا تحتوي على بكتيريا ممرضة لان الماء وسط مهم لتكاثر و انتقال العديد من المكروبات ونظرا لان استعمال الماء يزداد يوما بعد يوم من طرف الإنسان فقد أصبح من الضروري الكشف عن كثافة البكتيريا الممرضة ومحاربتها في الوسط الذي تتواجد فيه كما انه هناك أنواع من البكتيريا يحويها الماء تلعب دورا هاما و ايجابيا في حياة الإنسان ،هذه البكتيريا يجب أن يتوفر لها وسط ملائم كي تضمن عيشها. وهذه الخلايا الحية تبحث دائما عن مواد ضرورية لضمان استمراريتها وحياتها ونشاطها ،البعض من هذه الخلايا تقوم بعملية صنع ذاتي لغذائها وتسمى ذاتية التغذية وتعتمد في تغذيتها على العناصر المعدنية وغاز ثاني أكسيد الكربون و الماء بعد تحويلها إلى جزيئات معقدة تحصل على الطاقة اللازمة لهذه العملية من محيطها الخارجي على شكل طاقة ضوئية أو كيميائية . النوع الأخر يسمى شاذة التغذية تعتمد على المواد المعدنية حيث تقوم بشطرها وأكسدتها ليتغذى عليها وتستعمل الطاقة الناتجة عن ذلك في نموها وحركتها وتكاثرها .[16]

II –4مصادر المياه الصالحة للشرب :

تنقسم مصادر المياه إلى ثلاث أقسام وهي :

II – 4-1- مياه الأمطار:

تعد مياه الأمطار والثلوج المصدر الرئيسي لكل الموارد المائية العذبة، وتختلف معدلاتها من فصلا لأخر ومن منطقة لأخرى. ويمكن استعمال هذه المياه بطريقه صحية بعد تنقيتها من الأتربة والمعلقات ومعالجتها. ويحتاج الاستعمال المباشر لهذه المياه إلى سدود وأحواض لاستقبالها وتخزينها بطريقه ملائمة تحافظ عليها من التدفق ومن مصادر التلوث. وتتم دراسة معدلات سقوط مياه الأمطار على مدار السنة لكل منطقه ودراسة تكاليف تجميعها ومعالجتها ومقارنه ذلك بتكاليف الإمدادات من مصادر أخرى.

تحتوي مياه الأمطار على تراكيز قليله من عناصر عديدة مستمدة من إذابة الجسيمات المنتشرة في الهواء والتي تنتج من اتزان مياه الأمطار مع الغازات الجوية. تبلغ كميه المواد المذابة في مياه الأمطار المتكونة من كتل هوائية فوق البحار أكثر من 10 جزء من المليون واقل من واحد جزء في المليون في مياه الأمطار الساقطة داخل القارات.**[17]**

II –4-2 -المياه السطحية:

يطلق مصطلح المياه السطحية على المياه التي تجري على سطح الأرض و التي تشمل مياه الوديان والأنهار والمحيطات والبحار والبحيرات والخزانات والبرك ،ومقارنه مع المياه الجوفية فان المياه السطحية أكثر عرضه للتلوث,فالجريان السطحي للمياه يأخذ معه كل الملوثات السطحية بالإضافة إلى التفريغ المباشر للملوثات في المسطحات المائية.[17]

II – 4-2-1-الخزانات:

هي ابنيه اصطناعية ،عادة ما تبنى من الأحجار والاسمنت بغرض تخزين كميات كبيره من المياه، ويلعب مجرى السيل دورا مهما في وجود المياه المجمعة بهذه الطريقة لذلك لا بد من نظافتها وإبعاد حظائر تربيه المواشي عنها. **[17]**

II –4-2 - 2-البحيرات:

كما في حاله الخزانات فهي عرضه للتلوث بسبب ما تجرفه السيول من ملوثات سطحيه من ناحية ومن ناحية أخرى فان المياه في كليهما تتعرض لعمليات تنقيه طبيعية بفعل الترسيب، الترويب و التلبيد و أشعه الشمس. لكن عندما يكون حجم التلوث عاليا يصبح من غير الممكن حدوث التنقية الطبيعية لدرجة المطلوبة وتظهر عندئذ مشكلات أخرى تتمثل في مشكله الإثراء الغذائي *eutrophication* ووجود طبقات من المسطحات المائية مرتفعة في درجات الحرارة *stratification thermal* بسبب التلوث الحراري ما ينجم عنه حرمان الكائنات الحية بالطبقات الدنيا للمسطح المائي من الحصول على الكميات المطلوبة من الأوكسجين الذائب. **[17]**

II – 4 - 2- 3- الأنهار والوديان:

هي مصادر لا يتوقع الاعتماد عليها في الشرب مباشره دون فحصها، فمختلف أنواع الملوثات من مواد صلبه ذائبة و عالقة والجراثيم بما فيها من القولونيات من مخلفات الإنسان والحيوانات قد تكون مرتفع في نسبها، لذلك فان سرعه التلوث يجعل عمليه المعالجة أمر حتمي. [17]

II –4- 2- 4- البحار والمحيطات:

تعد البحار والمحيطات بمثابة احد الأغلفة الأربعة التي تغلف كوكبنا الأرض وربما يتضح من ذلك من أنها تشغل حوالي ثلاثة أرباع

(أو ما يوازي 71 %)، وبالتحديد حوالي 369 مليون كيلومترا مربعا من مساحة سطح كوكب الأرض بينما نجد أن مساحة قاراتنا السبع حوالي 146مليون كيلومتر مربعا فقط من مساحة سطح كوكب الأرض .

تتميز مياه البحر و المحيطات بمثابة أحد الأغلفة الأربعة الذي يدعم بكلوريد الصوديوم، علما أن هذا الأخير لا يعتبر إلا عنصرا واحدا ضمن مجموعة كبيرة من العناصر التي تتشكل منها مياه المحيطات . في الحقيقة تتواجد أغلبية العناصر الكيميائية المتوافرة على الكرة الأرضية بكميات كبيرة أو صغيرة في مياه البحر على شكل أملاح أو غازات ذائبة .

في الواقع ، تحدد كمية الأملاح في المياه درجة الملوحة، وتقاس بعدد غرامات الأملاح الذائبة في كيلوغرام، تبلغ نسبة ملوحة ماء البحر حوالي 3.5% في المتوسط أي أن كل كيلوغرام من ماء البحر (ما يقرب من لتر واحد من حيث الحجم) يحتوي على 35g من الأملاح الذائبة. ويقال أن بعض الأملاح تتواجد بكميات كبيرة في حين يتواجد الأخر بكميات اقل .[18]

الجدول (II -2): مكونات مياه البحر الأساسية و مصدره و طريقة خسارته

العنصر	تركيزه g/Kg	مصدره	طريقة خسارته
كلور	19	أنهار و براكين	ترسبات على شكل ملح (Na Cl)
صوديوم	10.6	براكين	ترسبات على شكل ملح (Na Cl)
سلفات	2.7	براكين	تغوص إلى أعماق البحار
مغنيزيوم	1.3	أنهار	تمتصها الرواسب الصلصالية
كالسيوم	0.4	أنهار و براكين	تتموج في هياكل الكائنات الدقيقة البحرية (ترسيبات على شكل كاليست)
بوتاسيوم	0.4	أنهار	تمتصها الرواسب الصلصالية

II – 4– 3-المياه الجوفية:

تتشكل المياه الجوفية من خلال رشح، الهطول المطري وذوبان الثلوج وانسياب الجداول والبحيرات والخزانات. يخلف تغلغل الماء شاقوليا نحو الأسفل عبر التربة من السطح، وراء طبقه رقيقه من الماء فيها تغلف حبيبات التربة يشار إليها بمصطلح رطوبة التربة ومن المحتمل دخول الماء إلى نطاق الإشباع حيث تمتلئ مسامات التربة أو الصخر المشقق بالماء. يدعى سطح نطاق الإشباع منسوب الماء ويوصف عمقه بمنسوب الماء الحر الموجود في بئر مراقبه يمتد ضمن نطاق الإشباع، يمكن منسوب الماء أن يتأرجح صعودا وهبوطا بتأثير الإمداد الموسمي بالماء والاحتياج إلى المياه الجوفية. يتحكم التدرج الهيدروليكي بالحركة الأفقية للمياه حيث تنساب إلى الأسفل مع قليل من الاختلاط الشاقولي.

تعرف الحوامل المائية بانها طبقات جيولوجية نفوذه تنقل المياه الجوفية. وتتصرف كحوامل مائية، يصرف الماء منها بتأثيرالثقالة أو بالضخ البري، وتغذى برشح الماء، و من الحوامل الشائعة ركام الوديان المكون من رمل وحصى وسلت مجاورة للجداول، و من توضعات حُبيبيه على امتداد السهول الساحلية، ومن رسوبات طميه و طفيليه في السهول الداخلية، ومن توضعات منقولة مائية ناتجه عن ذوبان الجليديات، ومن اراض ذات منشأ بركاني، ومن حجر كلسي ودولوميتي مشقق وحجر رملي غير متماسك الملاط، يمكن ان تكون الحوامل المائية محصورة او غير محصورة. ان الحد العلوية لحامل مائي غير محصور، هو مستوى الماء فيه والذي يكون حزب الحركة الى الاعلى والأسفل مغيرا بالتالي من نطاق الإشباع و يشار إلى بئرفي حامل مائي غير محصور باسم بئر منسوب الماء. ومنسوب الماء المعلق هو حاله خاصة لحامل مائي غير محظور تكون فيها المياه الجوفية متموضعة فوق طبقه كتيمة نسبيا بامتداد مساحي صغير يعلو الجسم الرئيس للمياه الجوفية. **[19]**

II – 5- معايير المياه الصالحة للشرب:

II – 5- 1- المعايير العالمية للمياه الصالحة للشرب حسب *(OWH)*:

تخضع مياه الشرب لمعايير دولية، تحددها منظمة الصحة العالمية *(OWH)* يمكن التعرف على بعضها بواسطة الحواس (اللون، الرائحة، المذاق، المظهر) أما بقية المعايير الأخرى فهي فيزيائية وكيميائية وميكروبيولوجية .تهدف معايير صلاحية المياه للشرب لحماية الإنسان من الأمراض والمواد السامة التي تنتشر عن طريقها مباشرة عند الاستهلاك أو على المدى البعيد، ولضمان هذه الصلاحية يجب التأكد من حماية مصادر المياه من التلوث، واستخدام مواد مطابقة للمواصفات القياسية في معالجة المياه، وكشف أي خطر يهدد سلامة المياه وصحة الإنسان واتخاذ الإجراءات اللازمة حينها .ويمثل الجدول رقم (II -3) بعض هذه المعايير الأساسية .[16]

الجدول رقم (II -3) : المعايير العالمية لمياه الصالحة للشرب حسب (*OWH*) [11] [20]

العنصر	الوحدات المستعملة	المعايير العالمية
دليل الهيدروجين	PH	6.5 – 8.5
الناقلية	µs/s	160 – 1600
العكارة	NTU	5
البقايا الجافة	mg/l	1200
القساوة	/	100 – 250
الكالسيوم Ca^{+2}	mg/l	100 – 150
المغنزيوم Mg^{+2}	mg/l	100
الصوديوم Na^{+2}	mg/l	250
البوتاسيوم K^{+}	mg/l	10 – 15
الالمينيوم Al^{+3}	mg/l	0.2
الكبريتات SO_4	mg/l	300 - 400
الكلوريد Cl^{-}	mg/l	600 - 200
النترات NO_3^{-}	mg/l	44
النتريت NO^{-}_2	mg/l	0.2
الازوت الكلي N	mg/l	0.5
الفضة Ag^{+}	mg/l	0.05
الباريوم Ba^{+2}	mg/l	1
الكروم Cr^{+2}	mg/l	50
النحاس Cu^{+2}	mg/l	0.6 – 1.20
الفلور F^{-}	mg/l	0.3 - 1
الحديد Fe^{+2}	mg/l	1.03

الزئبق Hg^{+2}	mg/l	0.001
الفسفات PO^{-3}	mg/l	0.5
الرصاص Pb^{+2}	mg/l	
الزنك Zn^{+2}	mg/l	5
المنغنيز Mn^{+2}	mg/l	0.05 – 0.1
الامينوم NH^{+}_{4}	mg/l	5 – 0.05
الاكسجين المحل O_2	mg/l	8

II – 5 -2- المعايير الجزائرية لمياه الشرب :

وفقا للجريدة الرسمية 2011، تم تحديد معايير للمياه الصالحة للشرب في الجزائر و تختلف هذه المعايير عن نظيرتها الدولية في بعض النقاط و الهدف الرئيسي لمعايير جودة مياه الشرب هو حماية الصحة العمومية هذه المعايير تميز القاعدية لتهيئة المقاييس الوطنية، هذه الأخيرة تؤكد صلاحية ماء الشرب بمكونات معلومة وذلك بإنقاص التراكيز إلى حد أدنى، و لأجل تعريف محدودية قيمة العناصر، يجب الأخذ بعين الاعتبار القيم المشروطة في البيئة و المجتمع و الاقتصاد و الزراعة المحلية و الوطنية. ويوضح الجدول رقم (II - 4) بعض المعايير الكيميائية للمياه الصالحة للشرب في الجزائر .[16]

الجدول رقم (II - 4) :المعايير الكيميائية الجزائرية للمياه الشرب [21]

مجموعة المعايير	المعيار	الوحدة	القيمة القصوى
المعايير الكيميائية	الألمنيوم	mg/l	0.2
	أملاح النشادر	mg/l	0.5
	الباريوم	mg/l	0.7
	البور	mg/l	1
	الحديد الإجمالي	mg/l	0.3
	الفلودود	mg/l	0.5
	المنغنيز	µg/l	50
	النترات	mg/l	0.2
	النتريت	mg/l	5
	الأكسدة	µg/l	5
	الفوسفور	mg/l	0.5
	انتيمون	µg/l	100
	الزرنيخ	µg/l	10
	الكدميون	µg/l	3
	الكروم الإجمالي	µg/l	50
	النحاس	mg/l	2

	السيانوني	µg/l	70
	الزئبق	µg/l	6
	النيكل	µg/l	70
	الرصاص	µg/l	10
	سسلنيوم	µg/l	10
	الزنك	mg/l	5

المراجع باللغة العربية:

[1] : ت . سعيد م، تطبيقات في طرائق تحليل المياه2007

[2] :الدكتور محمد سعد المصري، الكيميائية هدى عساف، مصادرتلوث المياه الجوفية، تقرير عن دراسة علمية مكتبية، هيئة الطاقة الذرية سنة 2017 ص 12، 16 .

[3] :عصام محمد عبد الماجد الدرديري 2001، الماء، الدار السودانية للكتب والنشر والتوزيع ص222 .

[4] : د.احمد فيصل الاصفري 1981، الهندسة الصحية والبلديات، مدرية الكتب البيئية المطبوعات الجامعية حلب سوريا، ص 24 .

[5] :محمد دياب علوان 2017، ماجيستير جغرافيا، خصائص مياه الشرب في محافظة خان يوسف ص 24 .

[6] :محمد امين السيد خليل المياه2003، الجوفية والابار، دار الكتاب العلمية للنشر و التوزيع، ص 83

[7] :دلائل جودة مياه الشرب الجزء الاول، منظمة الصحة العالمية 1999 ص 130 .

: هالة عبد كامل مدوخ 2012، مرضى الفشل الكلوي المزمن في محافظات غزة، دار النشر الجامعة الاسلامية ص77 .

[8]

:سمير حافظ عوة المنهراوى المياه العذبة 1997، مصادرها وجودتها، الدار العربية للطباعة و النشر و التوزيع ص 16 .

[9]

[10] :شرير 2015، خصائص مياه الشرب في محافظة شمال قطاع غزة ص 4 .

[11] : د.نصر الحايك 2017، مدخل الى كيمياء المياه (تلوث معالجة تحليل) ، من منشورات المعهد العالي للعلوم التطبيقية و التكنولوجيا .الجمهورية العربية السورية ص 120 111.

[12] :حسين الرودي 2001، الماء ايتراك للنشر و التوزيع الطبعة الاولى، مصر الجديدة ص 10 .

:رزوقي والراوي، دراسة بعض الخصائص الفيزيوكيميائية و المايكروبية للمياه المعبأة الأولى مصر الجديدة ص 10 .

[13]

[14] :خليفة دراكة 1999، هيدرولوجية المياه الجوفية دار وائل للطباعة والنشر و التوزيع ص 400.

[15] :دلائل جودة مياه الشرب الجزء الاول منظمة الصحة العالمية 1999، ص 130

[16] :بن ناي عزيزة ،سليماني لطيفة، مذكرة تخرج نيل شهادة الدراسات التطبيقية الجامعية، (دراسة نوعية مياه طبقة السينونيان

(منطقة ورقلة) دفعة 2005.

[17] :د.محمد عثمان على محمد عبده د. جودة مياه الشرب، دار جامعة الخرطوم للطباعة والنشر ص18 .

[18] :د.احمد طلعت عبده د.دكتورة حورية محمد حسن جاد الله، جغرافية البحار والمحطات دار المعرفة الجامعية ص 15

[19] :مارك ج ماهر، الماء تنقية مياه الصرف، المنظمة العربية للترجمة ص 292 .

[20] : منظمة الصحة العالمية (WHO) 2008.

[21] : الجريدة الرسمية العدد 18 سنة 2011.

الفصل الثالث

الطرق المعتمدة لتحليل قيم الفلوريد في مياه الشرب

مقدمة الفصل:

للفلوريد تأثير على صلاحية مياه الشرب إيجابا او سلبا حسب التركيز، وهو مفيد و ضروري للجسم بنسب محدودة، عند تجاوز هذه النسب يصبح من العناصر السامة التي لها تأثير خطير على صحة الانسان، مع الاخذ في الاعتبار النظام الغذائي و الظروف المناخية، و لهذا فإن نزع أيون الفلوريد من المحاليل المائية المختلفة من المسائل المهمة.

سنتطرق في هذا الفصل لبعض الطرق المعالجة وتقنيات تخفيض الفلوريد واهم الطرق المتبعة لتحديد كمية الفلوريد في الماء.

III-1- تقنيات تخفيض الفلوريد وطرق معالجته:

III -1-1- الطرق الكلاسيكية (الفيزيو-كيميائية):

III-1- 1-1 المعالجة بالامتزاز:

هو ظاهرة تجمع مادة غازية او سائلة بشكل جزيئات أو ذرات او ايونات لمادة معينة يطلق عليها المادة الممتزة مثل الفلوريد على سطح مادة اخرى صلبة مسامية يطلق عليها المادة المازة مثل الألومين ، والكربون المنشط وكذلك الشب و الأباتيت

(Ca3(PO4)2,CaCO 3) [1] ويكون الارتباط بين المادة الممتزة و المادة المازة في المواقع الفعالة للسطح الماز وهذا الارتباط يكون إما بقوى فاندر فالس (vander vaals) فيسمى إمتزازا فيزيائيا أو من خلال تكون روابط كميائية مع المواقع الفعالة فيسمى إمتزازا كميائيا.

- **الامتزاز على الكربون المنشط:**

ينتج الكربون المنشط من عدة مواد مثل الخشب و نواة التمر أو نواة الزيتون و قشور جوز الهند [2]ونحصل على الكربون المنشط بإتباع إحدى الطريقتين إما التنشيط الفزيائي (التفحيم) أو التنشيط الكميائي (إستعمال وسيط كيميائي مثل بعض الأحماض). يقوم الكربون المنشط بامتزاز الملوثات من خلال المجموعات المنتشرة على السطح(بخاصية الامتزاز الكيميائي) وهنا تتكون رابطة بين المادة المازة (الكربون المنشط) والمادة الممتزة (الملوثات) أو من خلال الفراغات والفجوات الموجودة (بخاصية الامتزاز الفيزيائي) حيث تنتقل المادة الممتزة بين الفراغات حتى تصل إلى السطوح الداخلية للفجوات، وفي هذه الحالة نجد أن القوة الامتزازية تعتمد على نوع الفجوات والمساحة السطحية المتاحة لعملية الامتزاز بالإضافة إلى حجم الجزيئات الممتزة (الملوثات) ويستعمل الكربون المنشط في تخفيض الفلوريد في الماء الشروب بعملية الامتزاز و التي تعتمد اعتمادا كبيرا على الرقم الهيدروجيني.[3]

- **الامتزاز على الألومين المنشط:**

الالومين المنشط غالبيته يتكون من Al2O3 وهي عبارة عن كريات صغيرة كما انها فعالة في تخفيض تركيز الفلوريدفي الماء عليها ولكن يوجد شرط مهم جدا لكي تكون المعالجة جيدة وهي ان تكون قيمة pH محصورة بين 6 و7 ويفسر ذلك بدخول شوارد الهيدروكسيد OH^- في منافسة مع شوارد الفلوريد وهي عبارة وهذا عندما يكون pH>7 أي يكون الوسط قاعدي اما في الحالة العكسية أي عندما يكون pH>6 أي ان الوسط حمضي فان الالومين المنشط في ينحل ويصبح غير فعال.

- **الامتزاز على الشب *(KAl(SO4)212(H2O) (L'alun)*:**

يتميز الشب بلون أبيض شفاف ويسمى علميا كبريتات الألمنيوم المضاعفة البوتاسيومية ولها قدرة كبيرة في إزالة شوارد الفليوريد من الماء إذ تصل نسبة نزعه للفليوريد إلى أكثر من 70 ٪ كما أن نسبة نزعه للفليوريد تتعلق بكميته المظافة للماء أثناء المعالجة [4] و رغم ذلك يبقى الألومين المنشط الأحسن من حيث المعالجة.[5]

III -1- 2-1 المعالجة الكيميائية بالترسيب :

نستعمل في هذه الطريقة أحد أملاح الكالسيوم أو الألمينيوم فيترسب ملح شحيح الذوبان يفصل بالترشيح ولكن يجب عدم إستخدام هذه الأملاح بكمية كبيرة لأنها تؤثر على عملية المعالجة.[6]

- **الترسيب باستعمال أملاح الكلسيوم** [7]:

نستعمل في هذه الحالة أحد أملاح الكالسيوم وهي **$Ca(OH)_2$ او $CaCl_2$او $CaSO_4$** فيترسب في كل حالة ملح شحيح الذوبان هو هو فلوريد الكالسيوم **CaF_2** و يحدث الترسيب كما يلي:

$$2\ F^- + Ca(OH)_2 \longrightarrow CaF_{2\ (s)} + 2\ OH^-$$
$$2\ F^- + CaCl_2 \longrightarrow CaF_{2\ (s)} + 2\ Cl^-$$
$$2\ F^- + CaSO_4 \longrightarrow CaF_{2\ (s)} + SO_4^{-2}$$

من مساوئ هذه الطريقة أن ذوبانية هيدروكسيد الكالسيوم ضعيفة وبتالي يجب إضافة كمية معتبرة منها.

- **التخثير الد مجي: (تقنية *Nalgonda*) [8]**

في هذه الطريقة نبدأ أولا بعملية التخذير أي الترويب **(Coagulation)** ونقصد بها ترسيب المواد الغروية و هذا بإظافة عوامل التخثير وهي أملاح معدنية مثل:

$Al_2(SO_4)_3, 18\ H_2O$كبريتات الألمنيوم

$Fe_2(SO_4)_3, 9\ H_2O$.كبريتات الحديد

$FeCl_3, 6\ H_2O$.كلوريد الحديد الثلاثي

$Fe(SO_4), 7\ H_2O$.كبريتات الحديد الثنائي

أليمينات الصوديوم $NaAlO_2$

فمثلا عند إظافة كيبريتات الألمنيوم يحدث التخثير كما يلي :

يحدث إنحلال

$$Al_2(SO_4)_3 .18H_2O \rightleftharpoons 2Al3+ + 3SO_4^{2-} + 18H2O$$

ثم ترسب لهيدروكسيد الألمنيوم

$$2Al_3+ + 6H_2O \rightleftharpoons 2Al(OH)_3 + 6H^+$$

ثم الترسيب لشوارد الفليوريد:

$$F^- + 6Al(OH)_3 \rightleftharpoons [5Al(OH)_3.Al(OH)_2F] + OH^-$$

وفي الأخير تأتي عملية التجميع أي التلبيد ***(Floculation)*** أي نقوم بتجميع الجسيمات الغروية وذلك بإظافة مادة مدمجة وهو بوليمار عضوي أو معدني كما نقوم بلخلط لكي يتشكل الندف مما يعطي كتلة كافية للغرويات يسمح بفصلها.

هذه الطريقة ككل الطرق لاتخلو من بعض السلبيات فهي تتطلب كمية معتبرة من كبريتات الألمنيوم كما أنها تخلف كمية معتبرة من الألمنيوم في الماء المعالج.

- III -1- 1-3 المعالجة باستعمال طريقة التبادل الأيوني:

التبادل الأيوني أو الشاردي عملية كيميائية يحدث خلالها تبادل أيونات بين الراتنج و المحلول المتواجد فيه هذا الراتنج و يعتمد التبادل الأيوني على أن شدة إرتباط الأيونات بالمبادل الأيوني تتزايد بتزايد شحنة الأيون فعلى سبيل المثال يتراوح ايون الصوديوم Na^+ في المبادل الايوني بواسطة ايون الكالسيوم Ca^{+2} ، وعندما نضيف أيونات الألمينيوم Al^{+3} فهي تحل محل ايونات الكاليسيوم وتزيحها وبهذا نقول أن الايون الذي يرتبط بشدة يزيح الأيون ضعيف الارتباط بمادة المبادل الأيوني أي علينا اختيار الأيون الذي نريد استبعاده من المحلول له ارتباط أشد من رباط أيون مرتبط بالمبادل الأيوني . كما تلعب أيضا تأثيرات أخرى دورا هاما مثل قيمةpH في المحلول ، وعدد الروابط في مادة المبادل الايوني ونوعها ، وكذالك تركيز المواد في المحلول .

في حالة أردنا التخلص من أيون الفليوريد في الماء نستعمل راتنجات التي تحوي مجموعة وظيفية أمونيومية مرتبطة بلكلوريد -Cl في المبادل الايوني بواسطة ايون الفلوريد F^- كما يلي :

$$Matrix\text{-}NR_3^+ Cl^- + F^- \longrightarrow Matrix\text{-}NR_3^+F^- + Cl^-$$

من أجل إعادة تجديد الراتينج بعد الاستعمال أي طرح كل أنيونات الفلوريد يتم غسله بمحلول مشبع من ملح الطعام [9] ويبقى أهم شيء في المعالجة بالتبادل الأيوني هو إمتصاص الأيونات غير المرغوب فيها و تبادلها مع أيونات أخرى مرغوب فيها.

- **التبادل الأيوني على الفوسفات ثلاثي الكالسيوم: [10]**

يزيح الفليوريد في الماء أيون الكربونات في الاباتيت(مادة فوسفات ثلاثية الكالسيوم)و يترسب فلورو اباتيت وذلك وفق التفاع التالي:

$$3Ca_3(PO_4)_2.CaCO_3 + 2NaF \longrightarrow Ca_3(PO_4)_2.CaF_2 + Na_2CO_3$$

الأباتيت فلورو اباتيت

وبنفس الطريقة يزيح الفليورايد في الماء أيون الهيدروكسيد في هيدروكسي الأباتيت $(Ca10(PO_4)10(OH)2)$ ولكن هذه المرة يستبدل الهيدروكسيد بالفليورايد.

- **التبادل الأيوني على الراتنجات الاصطناعية:**

في هذا المثال نستعمل الراتنجات الكاتيونية H2Z و الانيونية R3N فالأول يزيل كاتيونات الصوديوم كما يلي:

$$2NaF + H_2Z \longrightarrow H_2F_2 + Na_2Z$$

أما الثاني يزيل مخلفات الأول و بتالي الفليورايد وذلك كما يلي:

$$2R_3N + H_2F_2 \longrightarrow 2R_3NHF$$

III-1-1-4 المعالجة باستعمال طريقة التخثير الكهربائي:

يعتمد مبدأ هذه الطريقة على أنود الألمنيوم لإنتاج أيونات Al^{+3} وبوجود شوارد الفليورايد بكثرة يتشكل المركب $^{-3}$ Al(F)6 و في و جود أيو نات الصوديوم Na^+ يتشكل مر كب شحيح ا لذوبان و هو Na3AlF6 وفق المعادلات التالية . [5]

$$Al \longrightarrow Al^{+3} + 3é$$

$$Al^{+3} + 6F \longrightarrow AlF6$$

$$AlF_6^{-3} + 3Na \longrightarrow NaAlF_6$$

وهذه طريقة كهروكيميائية أستعملت على مياه الجنوب الجزائري.[11]

III-2- الطرق الحديثة (الطرق الفيزيائية):

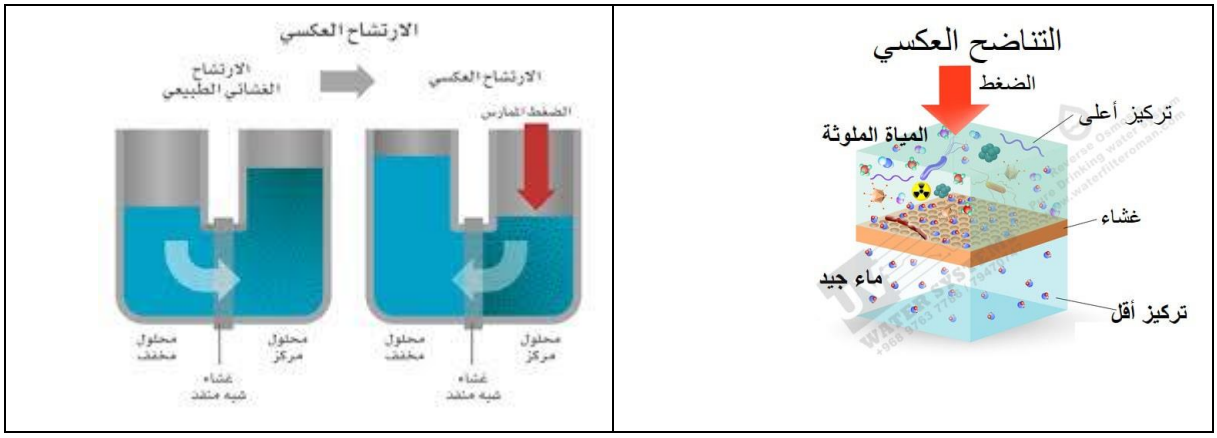
تستخدم هذه الطرق لمعالجة مياه الشرب.[12]

III-1-2- تقنية الأغشية :

يفصل الملح عن الماء باستعمال الأغشية بطريقة عالية الجودة وتوجد طريقتان هما التناضح العكسي و الديلزة الكهربائية.[13]

- **التناضح العكسي:(R everse Osmosis R.O)**

من المعرروف أنه عند وجود محلولين ماءيين مختلفي التركيز يفصلهما غشاء شبه نفاذ أن الماء سينتقل من المحلول الأقل تركيز إلى المحلول الأعلى تركيز و يستمر ذلك لإحداث التوازن في التركيزبين المحلولين ويسمى ذلك بعملية التناضح ويحدث ذلك لوجود ظغط يسمى بالضغط الإسموزي أما عملية التناضح العكسي (Reverse Osmotic Process)هي عملية معاكسة للظاهرة الطبيعية المسماة بالتناضح العكسي .في التناضح العكسي ينتقل الماء من المحلول الأعلى تركيزا نحو الأدنى تركيز عبرغشاء شبه نفاذ باستخدام الضغط على المحلول الأعلى تركيز ويضغط هذا الأخير بضغط أعلى من الضغط الأسموزي.[14] و الشكل التالي يوضح مراحل التناضح العكسي :



الشكل(III -01): يوضح المراحل الأساسية للتناضح العكسي

و تتكون أغشية التناضح العكسي من مواد خاصة مثل أسيتات السيليلوز أو بولي أميد.[6]

- **الديلزة(الفصل أوالفرز)الكهربائية *(Electro-Dialysis)*:**

تعتمد تقنية الديلزة الكهربائية على أن أغلب الأملاح الذائبة في الماء متأينة إيجابيا (CATHODIC) أو سلبيا (IONIC) و هذه الأيونات تنجذب نحو القطب الكهربائي (ELECTRO) حسب ما تحمله من شحنة كهربائية (ELETRIC CHARGE)

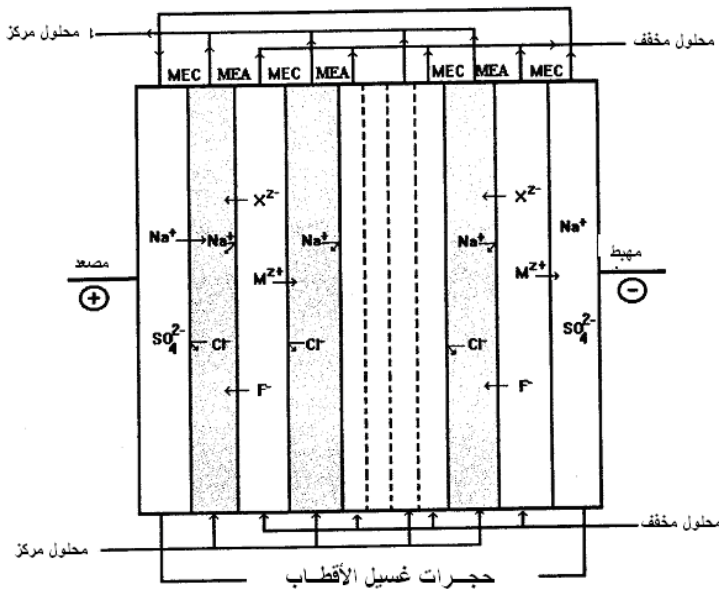
و يمكن إنشاء أغشية تسمح انتقائياً بمرور الأيونات حسب شحنتها الكهربائية (سالبة أو موجبة) كما أن محتويات الأيونات الذائبة في الماء تظل منتشرة لتتولى معادلة شحناتها الخاصة

عند توصيل الأقطاب الكهربائية إلى مصدر تيار خارجي ، مثل البطارية المتصلة بالماء ، فإن الأيونات تتجه نحو الشحنات المعاكسة لشحناتها والموجودة في المحلول ، وذلك من خلال التيار الكهربائي الساري في المحلول سعياً وراء التحييد(NEUTRALIZATION) ولتتم معالجة المياه من خلال هذه الظواهر فإن الأغشية التي تسمح بمرور أيونات من نوع واحد فقط (وليس النوعين) توضع بين قطبين كهربائيين ، على أن يتم وضع هذه الأغشية بطريقة متعاقبة ،أي غشاء واحد لانتقاء الأيونات ذات الشحنة الموجبة ثم غشاء أخر لانتقاء الأيونات ذات الشحنة السالبة ، مع وضع لوح فاصل بين كل غشاءين يسمح بانسياب الماء بينهما ويشكل أحد اللوحين الفاصلين قناة تحمل مياه التغذية والمياه المنتجة بينهما يشكل اللوح الفاصل الأخر قناة تحمل مياه الترجيع .

حيث أن الأقطاب الكهربائية مشحونة وتناسب مياه التغذية عبر اللوح الفاصل بزاوية مستقيمة على القطب ، فإن الأيونات تنجذب وتتجه للقطب الإيجابي . وهذا يؤدي نقص تركيزها في الماء المنتج . وتمر الأيونات ذات الشحنة السالبة خلال الغشاء الانتقائي لها ولكنها لا تستطيع أن تمر خلال الغشاء الخاص بالأيونات الموجبة والذي يقفل خطها وتبقي للأيونات السالبة في الماء المالح (الرجيع) .وبالمثل فإن الأيونات الموجبة تحت تأثير القطب السلبي تتحرك في الاتجاه المعاكس من خلال الغشاء المنتقي للأيونات الموجبة إلى القناة ذات الماء المركز في الجانب الآخر ،وهنا يتم اصطياد الأيونات الموجبة حيث أن الغشاء التالي ينتقي الأيونات السالبة ويمنع أي تحرك نحو القطب . وبهذا الأسلوب يتم إيجاد محلولين أحدهما مُركز والآخر قليل التركيز بين الغشاءين المتعاقبين المتجاورين .وهذان الفراغان المحتويان من قبل الغشاءين(واحد للأيونات السالبة ولآخر للموجبة) يسميان خلية . ويتكون زوج الخلية من خليتين حيث يهاجر من إحداهما الأيونات(الخلية المخففة للمياه المنتجة) وفي الأخرى تتركز الأيونات (الخلية المركزة لمياه الرجيع).

تتكون وحدة الديلزة الكهربائية من عدة مئات من أزواج الخلايا مربوطة مع بعضها البعض بأقطاب كهربائية تسمى مجمع الأغشية . وتمر مياه التغذية متحاذية في آن واحد عبر ممرات من خلال الخلايا لتوفير انسياب المياه المنتجة المحلاة كما يمر الماء المركز من المجمع. واستناداً على تصميم النظام فإنه يمكن إضافة المواد الكيمائية في المجمع لتخفيف الجهد الكهربائي ومنع تكوين القشور.

والشكل (02) التالي يوضح عملية الديلز الكهربائية .[15]



الشكل(III -02):التمثيل تخطيطي لعملية الديلزة الكهربائية

III -2- طرق تحديد كمية الفلوريد في الماء:

III -2-1- طريقة زركونيوم و إروكروم سيانين -R :[16]

أ - تقنية دون تقطير:

-المبدأ:

أيونات الفلوريد تشكل مع زركونيوم و بوجود الإروكروم سيانين R - ، معقد حساس لمعايرة قياس الشدة النسبية لاجزاء الطيف غير المباشرة.

-الكواشف:

ماء نقي جدا، يحفظ في قارورة من متعدد الإثيلين(بولي إثيلين.)

حمض كلور الماء(كثافة =1.19 -)

محلول مائي من إروكروم سيانين -R 1 g/l في ماء جد نقي. هذا المحلول يحفظ في قارورة من الزجاج بنية (قاتمة) ويجب تجديدها كل شهر.

- محلول زركونيوم:

.$ZrOCl_2$..... $8H_2O$ .0,265g أوكسي كلورير الزركونيوم

ماء جد نقي..... 50 ml.

حمض كلور الماء (كثافة= 1,19)..... 700 ml .

ماء جد نقي..... 1000 ml.

نذيب أوكسي كلورير الزركونيوم في 50ml ماء جد نقي ،نضيف حمض كلور الماء ثم نضبط الحجم حتى 1000 ml.

_ المحلول المرجعي (الشاهد):

.....R..10ml . محلول الإروكروم-سيانين

. حمض كلور الماء.....5ml.

.ماء جد نقي .....10ml .

محلول الأب المعياري للفلوريد ذا 100mg:

. فلورير الصوديوم .....221 mg .

.ماء جد نقي .....حتى 1000 ml.

هذا المحلول يحفظ في قارورة من متعدد ثلاثي فلولر الإثيلين ويتجدد كل شهرين.

محلول الإبن المعيار ذا 2 mg/l، يحضر في فترة الاستخدام، نمدد 20 ml من محلول الأب في 1000ml ماء جد نقي.

الجدول (III -01): المحاليل المعيارية للفلوريد باستعمال الزركونيوم والإروكروم-سيانينR

رقم الحوجلة	T	I	II	III
محلول المعياري للفلوريد ذا 2 mg/l (ml)	0	1	2	3
محلول الزركونيوم (ml)	1	1	1	1
محلول الإروكروم-سيانين-R(ml) .	1	1	1	1
ماء جد نقي (ml)	10	10	10	10
توافق ب mg للفليور	0	0.2	0.4	0.6

يرج ويترك من 10 إلى 15 دقيقة، أجر القراءة لقياس الشدة لنسبية لأجزاء الطيف بطول 540 nm.

طريقة العمل:-

ضع في حوجلة عيارية ذات سعة 10ml. 5ml ملل من ماء التحليل. حضر الشاهد مع 5ml ماء جد نقي، أضف لكل حوجلة :

محلول الزركونيوم .....1 ml.

محلول الإروكروم-سيانين.....1 ml.

ماء جد نقي.....10 ml .

رج واتركه يهدأ من 10 إلى 15 دقيقة، أجر القراءة لقياس الشدة النسبية لأجزاء الطيف بطول 540 nm نانومتر، وخذ بالحساب القيمة المقروءة من أجل الشاهد الرجوع لمنحنى المعايرة.

التعبير عن النتائج:-

لعينة من 5ml، الرقم المقروء من المنحنى يضرب في 2 ليعطي قيمة الفلوريد، معبر عنه mg/l من ماء.

ب- تقنية بالتقطير:

هذه الطريقة يجب أن تطبق في وجود أيونات مزعجة وجديرة بالذكر وعالية جدا.

المبدأ:-

التقطير يتم في وجود حمض قوي، يغلي في درجة حرارة عالية، تسمح بفصل الفلوريد وتحويله إلى حمض فلوريد الهيدروجين أو فلورو-سيليسيك عناصر غير طيارة، التقطير يتم في درجة حرارة مراقبة(مضبوطة).

-الكواشف:

- الكواشف نفسها على النحو المذكور أعلاه.

- حمض البركلوريك (فوق الكلوريك) كثافة = 1.61.

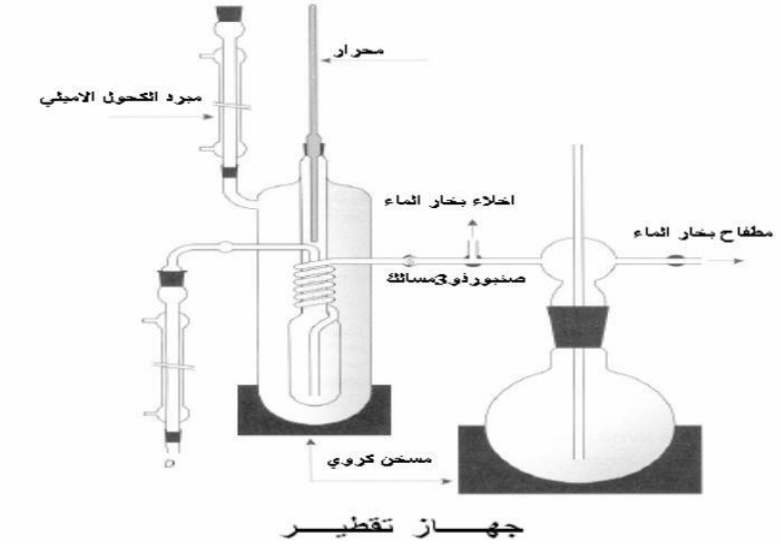
- محلول فينول فتالين ذا 1g/l في الإيثانول 95%.

- كحول إزوأميليك.

- الصوف الزجاجي يغسل على الساخن بحمض كلور الماء، وحمض الكبريتيك وحمض النتريك (الأزوت) مشطوف بالماء ومجفف لمدة ساعتين عند 150%.

- معدات خاصة:

جهاز التقطير عند درجة حرارة ثابتة (شكل03).



الشكل(III -03) : يوضح جهاز التقطير.

- طريقة العمل:

شروط تطبيق هذه الطريقة هي أن حجم عينة الاختبار تعتمد على الكمية المعتبرة لأيونات الفلوريد في الماء:

- 1000 ml إذا كانت الكمية المتضمنة بين 20 µg/l إلى 100.

- 500 ml- 1 إذا كانت الكمية المتضمنة بين 100 µg/l إلى 400.

- 100 ml إذا كانت الكمية المتضمنة بين 400 µg/l الى 3000.

- 15 ml إذا كانت الكمية أكبر من 3000 µg/l.

في معظم الحالات، حجم عينة الاختبار هي أكبر من 15ml ، ننفذ إذا التراكيز السابقة، نجعل عينة الاختبار قلوية ونضيف كلا من الفينول-فتالين و هيدروكسيد الصوديوم، ثم نبخر ببطء على لوح تسخين في كبسولة من البلاتين أو النيكل،نخفف الحجم إلى 15 ml تقريبا، ونتركه يبرد.

اسكب هذا المحلول المركز أوعينة الاختبار في دورق جهاز التقطير حمض بخفة (قليلا) قطرة فقطرة بحمض فوق-الكلوريك، حتى انحراف الكاشف ض ف 1g من صوف الزجاج و 25ml من حمض فوق الكلوريك، وسخن الإطار (السور) ملأ لنصف الارتفاع بالكحول إزو أميليك، عندما تكون درجة الحرارة في الجزء العلوي من قارورة وصلت 127°C ، عدل إدخال البخار بكيفية نحصل بها على تدفق 4min/ml.

(procédant) جمع ناتج التقطير في حوجلات معيارية ذات سعة 50 ml أو 100 وضعه في حمام ثلجي بالكيفية التالية:

من أجل قيم أكبر من 100 µg/l ، جمع جزء التقطير ب 100ml، وحتى الحصول على تقطير خال من الفلوريد، يجب الجمع جزءا جزء من نتائج التقطير بدلالة كتلة من الفلوريد محصورة بين 1 µg و6 أسكب في حوجلة عيارية ذات سعة 10 ml وعاير الفلوريد بطريقة دون التقطير.

. التعبير عن النتائج:

إضافة كميات مختلفة من الفلوريد الموجودة في كل جزء من التقطير، عبر عن النتائج ب ml من الفلوريد لكل l، دون أن ننسى أن نأخذ حساب الحجم لعينة الاختبار البدائية.

III -2-2- طريقة الأليزارين ونترات الانثان:[17]

- المبدأ:

الفلوريد يعطي مع الأليزارين ومع نترات الانثان معقد ثلاثي حساس لمعايرة الشدة النسبية لأجزاء الطيف.

- معدات خاصة:

جهاز التقطير (حسب الرسم أعلاه).

- الكواشف:

- ماء جد نقي ،يحفظ في قارورة من متعدد الإثيلين (بولي إثيلين).

- حمض فوق الكلوريك (كثافة=1.615).

- محلول هيدرو كسيد الصوديوم، في حدود 1 نظامي تقريبا (40 g/l) محضرة بماء جد نقي.

0,1% .-محلول كحولي من الفينول فتالين ذا-

- كحول إزو أميليك (تقطير 129-131 °C).

- محلول الأليزارين 0.0164 M(compexon)

أذب 0,643g من الأليزارين في50ml من ماء جد نقي ،أضف الأمونياك حي يكون الأس الهيدروجيني مساوي 7l، هذا الكاشف يتجدد كل 15 يوم.

-محلول نترات الاثنان 0,0167M:

نترات الاثنان.....3,616 g.

ماء جد نقي..... 500 g.

محلول موقي الاس الهيدروجيني له يساوي 4:-

أسيتات الصوديوم مميه بثلاث جزيئات ماء(ثلاثي الماء).....g 60.

ماء جد نقي .....g 500.

حمض الخل.....ml 15 .

ماء جد نقي.....نكمل حتىml 1000.

- الكاشف:

أسيتون.....60ml.

ماء جد نقي.....100ml.

محلول موقي الاس الهيدروجيني له =7.....136ml.

محلول الأليزالرين M 0,0167.....20ml.

محلول نترات الاثنان M 0,0167.....20ml.

ماء جد نقي.....نكمل حتى ml 1000.

هذا الكاشف يتجدد كل 5 أيام.

- محلول الأب المعياري للفلوريد ذا ml 100:

. فلورير الصوديوم.....mg 221.

. ماء جد نقي.....حتى ml 1000.

هذا المحلول يحفظ في قارورة من متعدد ثلاثي فلور الإثيلين ويتجدد كل شهرين.

محلول الإبن المعياري ذا mg/l ، يحضر في فترة الاستخدام، نمدد ml 50 من محلول الأب في ml 1000ماء جد نقي.

-إنشاء منحنى المعايرة:

في سلسلة من الحوجلات المعيارية ذات ml 50، ندخل بتتابع:

الجدول (III-02) : **المحاليل المعيارية للفلوريد باستعمال الأليزارين ونترات الانثان.**

رقم القارورة	T	I	II	III	IV	V
محلول عياري للفلوريد ذا mg/l 5 (ml).	0	1	2	3	4	5
الكاشف (ml)	15	15	15	15	15	15
ماء جد نقي	50	50	50	50	50	50
توافق µg من الفلوريد	0	5	10	15	15	20

اتركه يهدأ 20 دقيقة، أجر القراءة لقياس الشدة النسبية لأجزاء الطيف بطول 620 nm. ثم أنشئ منحنى المعايرة

. طريقة العمل:

شروط تطبيق هذه الطريقة هي أن حجم عينة الاختبار تعتمد على الكمية المعتبرة لأيونات الفلوريد في الماء:

. 1000 mlإذا كانت الكمية المتضمنة بين 20 µg/l إلى 100.

. 500 ml إذا كانت الكمية المتضمنة بين 100 µg/l إلى 400.

. 100 mlإذا كانت الكمية المتضمنة بين 400 µg/l إلى 3000.

. 15 mlإذا كانت الكمية أكبر من3000 µg/l.

في الحالة الأكثر تكرار، حيث حجم عينة الاختيار أكبر من 15 ml ، لذلك من الضروري تنفيذ أحد التراكيز السابقة ،جعل عينة الاختبار قلوية بالفينول –فتالين، نضيف هيدروكسيد الصوديوم، تبخير ببطء في كبسولة من البلاتين أو النيكل، بكيفية تخفض الحجم حتى 15 ml، تركه يبرد.

اسكب هذا المحلول المركز أو عينة الاختبار في دورق جهاز التقطير حمض بخفة (قليلا) قطرة فقطرة بحمض فوق-الكلوريك(بروكليك)،ضف قطرة فقطرة حتى انحراف الكاشف، ضف في حدود 1 g من الصوف الزجاجي و25 ml (lenceinte)من حمض فوق الكلوريك، سخن النطاق.

ملأ لنصف الارتفاع بالكحول إزو أميليك، عندما تكون درجة الحرارة في الجزء العلوي من قارورة وصلت 127 درجة مئوية، عدل إدخال البخار بكيفية نحصل بها على تدفق 4 ml /min، جمع ناتج التقطير في حوجلات معيارية ذات سعة ml 50 أو 100 وضعه في حمام ثلجي.

إذا كانت كمية الفلوريد محصورة بين 20 µg/l و100 جمع نتائج التقطير بأجزاء من 100 ml، حتى الحصول على ناتج التقطير خالي من الفلوريد، ضع في حوجلة عيارية ذات حجم 50 ml كمية من ناتج التقطير ،خذ من كل جزء كتل متماثلة من الفلوريد محصورة بين 1 و 25 µg/l، نفذ بعد ذلك نفس الأسلوب الذي من أجله أنشئ منحنى المعايرة، أجري القراءة لشدة النسبة لأجزاء الطيف على طول موجة 620 nm، خذ بالحساب القيمة المقروءة من أجل الشاهد، الرجوع إلى منحنى المعايرة.

. التعبير عن النتائج:

إضافة كميات مختلفة من الفلوريد الموجودة في كل جزء من التقطير ،عبر عن النتائج mg من الفلوريد لكل l ، دون أ، ننسى أن نأخذ حساب حجم عينة الاختبار.

III -2-3- طريقة بالتدفق المستمر:[18]

- المبدأ:

أيونات الفلوريد تفصل بالتقطير عند 127 °C في وجود حمض قوي، تشكل راب خلابي سيروم-أليزارين معقد، في وسط موقي الأس الهيدروجيني له= 4,3 معقد بلون أزرق حساس للمعايرة بمقياس الشدة النسبية لأجزاء الطيف.

- معدات خاصة :

حمام ماري (حمام مائي) ضبط عند 127C° مزود بفاصل الطور.

-الكواشف:

ph=4: - محلول موقي

أسيتات (خلات) الصوديوم.....180g.

حمض الأسيتيك (الخل).....345g.

ماء مبدل.....حتى 1000g.

) ورنيش، أليزارين-سيروم: laque -لك (

. محلول مائي من نترات السيروم ذا % 0,036 .....450ml

. محلول موقي للأليزارين ذ ا% 0,032 .....450ml

. محلول موقي الاس الهيدروجيني له=4.....25 ml

أثناء العمل نحضر لك (ورنيش) نخفف ثلاث حجوم من المحاليل التي في الأعلى بحجم من الماء المتبادل، الكاشف مستقر لمدة ست ساعات.

-محلول حمض الكبريتيك 3 نظامي

-محلول الأسيتون% 10

حضر المحلول مع السهر على استبعاد الفقعات الصغيرة، أو مرر على مرشح 0,4 µm

.-محلول معياري من الفلوريد 0,1g:

فلورير الصوديوم.....0,22g.

ماء مبدل.....حتى1000 ml.

.طريقة العمل:

ارجع إلى المخطط المستعمل في الصفحة التالية، المعدل للاستعمال هو 15 عينة في الساعة، السبب الشفط ل (s) 180 ثانية من أجل أخذ عينات من (s) 60 ، شغل الجهاز بالكواشف والماء المبدل حتى الاستقرار، أجري القراءة 605 nm.

III -2- 4 الطريقة الكمونية (طريقة فرق الجهد):[19]

.المبدأ:

قياس الفعالية الأيونية للفلوريد في ظل الظروف التجريبية تحدد بصورة جيدة تركيز الأيونات، الاس الهيدروجيني والتعقيد يسمح بتحديد التركيز لهذا العنصر في الماء بمساعدة قطب نوعي.

.معدات خاصة:

جهاز قياس فرق الجهد مزود بقطب كهربائي نوعي وقطب مرجعي يتكون من بلورات فلورير اللنثان.

.الكواشف:

. 10 %-حمض كاور الماء
-محلول هيدروكسيد الصوديوم في حدود 1N.
-محلول مركز من هيدروكسيد الصوديوم
-محلول كحولي لأزرق البروموتيمول:

. أزرق البروموتيمول.....0,1g.

. إيثانول.....حتى 100 ml .

: (CyDTA)محلول ملح ثنائي الصوديوم لحمض سيكلو هكسيلسن ثنائي نتريلو رباعي أسيتيك

. حمض سيكلو هكسيلسن ثنائي نتريلو رباعي أسيتيك .....36g.

محاول هيدروكسيد الصوديوم 1N..... 200 ml .

-محلول موقي:

. حمض الخل 99% 57ml

.كلورير الصوديوم (ملح الطعام).....58g

.محلول CyDTA 20ml

. محلول مركز من هيدروكسيد الصوديوم.

ضع في 500 ml من الماء المبدل،57 ml حمض الخل ثم ضف 58 من كلورير الصوديوم، بعد الانحلال، أضف 20 ml من محلول ،أضبط الأس الهيدروجيني بين 5- 5,5 ، باستعمال محلول مركز لهيدروكسيد، أكمل الحجم حتى 1l بالماء المبدل.

حفظ المحلول في قارورة من متعدد الإثيلين.

-المحلول الأب المعياري لأيون الفلوريد 1g/l:

. فلوريد الصوديوم لا مائي.....0,221g.

. ماء مبدل.....حتى100ml .

يحفظ في قارورة من متعدد رباعي فلورو إيثيلين ويتجدد كل شهرين.

-محلول الابن المعياري للفلوريد ذا 100 mg/l:

. خفف إلى 10/1 المحلول المعياري الأب.

. إنشاء منحنى المعايرة:

في سلسلة من الحوجلات المعيارية ذات 100 ml، حضر التمديدات التالية:

الجدول (III-03) : المحاليل المعيارية للفلوريد باستعمال الطريقة الكمونية.

رقم الحوجلة	T	I	II	III	IV
محلول معياري ذا 100 (ml)	0	0,5	1	5	10
ماء مبدل (ml)	100	99,5	99	95	90
من الفلوريد mg/l ب مايقابله	0	0,5	1	5	10

ضع في سلسلة من الكؤوس بيشر ذات سعة 150ملل، تحوي كل منها قضيب مغناطيسي، 50 ml من كل تمديد، ضف 50 ml من المحلول الموقي، ضع الكؤوس في خلاط مغناطيسي وقم بالخلط، في حدود 3 دقائق، نبدأ أولا بالمحلول الأقل تركيز لتجنب تأثير الذاكرة، أم قراءة الجهد ب mv ، أشطف وامسح الخلية بين كل قياس، أرسم منحنى المعايرة، الأفضلية ، تجري القياسات عند درجة الحرارة 25°C، ميل المنحنى الشاهد يتغير بدرجة الحرارة بحوالي 1 ملي فولط لكل 5°C.

. طريقة العمل:

على حجم 50 ml من الماء أضف قطرة من محلول أزرق البروموتيمول عدل بحمض كلور الماء أو هيدروكسيد الصوديوم حتى انقلاب لون الكاشف، أضف 50 ml من المحلول الموقي، أغمس القطبين، حرك بسرعة متوسطة بالخلاط الكهربائي ثم قم بالقياس عند 3 min، أو بعد الاستقرار، أرجع الى المنحنى المعياري (الشاهد).

. التعبير عن النتائج:

من أجل عينة اختبار حجمها 50 ml، المنحنى يعطي مقدار (كمية) الفلوريد معبر عنها ب mg لكل l ماء.

III -2-5- طريقة مطيافية الأشعة فوق البنفسجية [19]:

يعتمد مبدأ هذه الطريقة على تشكل معقد ذو لون معين حسب المعقد المستعمل (مثلا يكون أحمر بين أيون الفليوريد و كاشف) SPADNS هذا اللون يكون متفاوت حسب تركيز الفليوريد فكلما كان تركيز الفليوريد كبير كان اللون أغمق أكثر وباستعمال جهاز UV جهاز الأشعة الفوق بنفسجية يحدد تركيز شوارد الفليوريد في العينة المطلوبة.

III - 3- دراسة مقارنة بين الطرق الطيفية والكهروكيميائية للكشف عن نسب الفلور في الماء :

III - 3-1 التقييم النظري لقدرة و فعالية تحديد الدقة بين الطريقتين الطيفية والكهروكيميائية :

للقيام بهذه الدراسة التحليلية اخترنا بعض العينات من المقالات العلمية الحديثة النشر للتعرف أكثر على مختلف الأنظمة والطريقة الأدق لتحديد نسبة الفلور في مياه الشرب :

المقالتين (01) ، (02) حديثي النشر (انظر الملحق).

المراجع باللغة الاجنبية

[1]: Tahaikt M., El Habbani R., Ait Haddou A., Achary I., Amor Z., Takya M., Alami A.Boughriba A, Hafsi M., Elmidaoui, A., Fluoride removal from groundwater bynanofiltration.Desalination 2007, p46–53

[2]: Pontié M, Schrotter J C, Lhassani A, Diawara C K. octobre- novembre .(2006) Traitement des eaux destinées à la consommation humaine, élimination domestique et industrielle du fluor en excès, l'actualité chimique –N°301-302 pp 2 , 4.

[3]: Srimurali M., Pragathi A. Karthikeyan J., A study on removal of fluorides from drinking water by adsorption onto low-cost materials. Environmental Pollution 99, 1998, p. 285-289

[4]: Raymond Desjardins, Le traitement des eaux ,2ém Eddition de l'école polytechnique de Montréal,(1997) Chapitre 11, Fluoruration et dé fluoruration des eaux, ,p.182-239.

[5]: Maxime P. , Michel R. , Mariama N. , Codou M**. ,** Synthèse sur le problème de la fluorose bilan des connaissances et présentation d'une nouvelle méthode de défluoruration des eaux de boisson, Cahiers Santé 6, 1996, p. 27-36.

[6]: Taves DR)1983(, Dietary intake of fluoride ashed (total fluoride) .unashed (inorganic fluoride) analysis of individual foods.Br J Nutr 49 : 295-301

[7]: Raymond Desjardins, Le traitement des eaux ,2ém Eddition de l'école polytechnique de Montréal,(1997) Chapitre 11, Fluoruration et dé fluoruration des eaux, ,p.182-239.

[8]: G.Karthikeyan and A. Shunmuga sundarraj **.** DEFLUORIDATION PROCESSES Department of Chemistry, Gandhigram Rural Institute - Deemed University Gandhigram - 624- 302, Tamil Nadu.p2

[9]: Meenakshi , R.C. Maheshwari, Fluoride in drinking water and its removal, Journal of Hazardous Materials B137, 2006, p. 456–463.

[10]: Raymond Desjardins, Le traitement des eaux ,2ém Eddition de l'école polytechnique de Montréal,(1997) Chapitre 11, Fluoruration et dé fluoruration des eaux, ,p.182-239.

[11]: Mameri N., Yeddou A.R., Lounicim H., Belhocinem D., Grib H. et Bariou B., Defluoridation of Septentrional Sahara of North Africa by electrocoagulation process using bipolar aluminium electrodes Wat. Res. Vol. 32, NO. 5, 1998, p. 1604-1612.

[12]: Yang C.L., Dluhy R., Electrochemical generation of aluminum sorbent for fluoride adsorption, J. of Hazardous Materials, 2002, 94(3), p. 239.

[13]: Farcy M, Doucouré A, Diawara C.K, Perrier L. M. (2008) Systèmes membranaires de potabilisation de l'eau dans les villages et centres non viabilisés. Journal des Sciences et Technologies . Vol. 7 n° 2 pp. 51.

[14]: Pierre M**.**, Les eaux souterraines riches en fluor dans le monde, Maison de science de l'eaux de Montpellier UMR 5569 HYDROSCIENCES CNRS-UMII- IRD, 2002.

[15]: Hichour. M, Persin. F, Sandeaux. J, Molénat et Gavach .C , Défluoruration des eaux par dialyse de Donnan et électrodialyse. revue des sciences de l'eaux 12/4, 1999, p.671-686.

[16]:Ervin. Bellack and P. J. Schouboe. Rapid Photometric Determination of Fluoride in Water. Use of Sodium 2-(p-Sulfophenylazo)-1,8-dihydroxynaphthalene-3,6-disulfonate-Zirconium Lake. *Analytical Chemistry* **1958,** *30* (12) , 2032-2034.

[17]: Hans-Samuel Bien, Josef Stawitz, Klaus Wunderlich "Anthraquinone Dyes and Intermediates" in Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry 2005 Wiley-VCH, Weinheim: 2005.

[18]: Leone, Gerard؛ Rahn, Richard D (2003)، *Fundamentals of Flow Manufacturing* ، Boulder, Colo: Flow Pub.

[19]: jean rodier, l'analyse de l'eau (8e édition), Paris1996,pa 307-310

خلاصة

مما سبق في هذه الدراسة نلاحظ أن هناك انعدام الجدية في أخذ تراكيز عينات الفلور في كثير من محطات المياه وحتى إن وجدت فهي لسنوات ماضية.

إن الخطر الذي يسببه زيادة أو نقصان قيم الفلور حسب القياسات الدولية والوطنية كبير جدا. و من خلال الدراسة والتحليل للمقالين حديثي النشر (2020) اتضح أن القياس الذي تم إجراءه بطريقتين الطيفية والكهروكيميائية مناسب وتم الحصول على نتائج دقيقة وجد واعدة في عينات المياه. فالقياس الذي يتم إجراءه بواسطة قياس الجهد باستخدام قطب كهربائي الانتقائي للفلوريد بسيط وغير مكلف، ويتميز بالسرعة في استخدامه وقدرته على الاستجابة، إلا انه تم إثبات إمكانية التحليل الطيفي للفلور بواسطة كاشف (EBT) يأخذ مدة زمنية طويلة من 20h إلى 24h وكثير التكلفة، إلا أنه يعطي نتائج جد عالية الدقة.

مما ينبغي اخذ الحيطة في كل المحطات التي تزود الأحياء السكانية بمياه الشرب واخذ عينات لقياس تراكيز الفلور مثله مثل أي قياسات دورية، كما ينبغي لذالك توفير أجهزة عالية الدقة للقيام بهذه القياسات، وكتوصيات أخيرة لابد من معرفة قيم تراكيز الفلور في محطات التزود بماء الشرب وبناءا على هاته الزيادة أو النقصان تأخذ الترتيبات اللازمة لتفادي المشاكل الصحية.

الملاحق

الملحق (01) : تحليل مقالات علمية حديثة النشر توضح مختلف الأنظمة لتحديد الفلور في مياه الشرب .

تحليل المقال 01

Determination of Fluoride in Various Samples Using a Fluoride Selective Electrode

الجدول (III-04) :

العنوان	*Determination of Fluoride in Various Samples Using a Fluoride Selective Electrode*
المؤلف	*Kamal Shaiyad Miya, Vinay Kumar Jha*
إسم المجلة	*Journal of Analytical Sciences, Methods and Instrumentation, 10, 97-103*
received date	*2020 October 15*
Acceptance date	*20 December 2020*
date of publication	*23 December 2020*
النموذج التجريبي والطريقة العلمية المطبقة (الطرق والادوات المستعملة)	➢ تم استخدام قطب فلوريد مركب لتحديد محتوى في مياه الشرب والمياه المعبئة. ➢ تم خلط المحلول الذي يحتوي على 25ml من العينة و 25ml من محلول TISAB باستخدام محرض مغناطيسي لمدة 3 دقائق. ➢ يتم قياس جهد القطب الكهربائي للمحلول العينة بشكل مباشر مع امكانات محلول الفلوريد القياسي. ➢ تمت اضافة 1ml من محلول الفلوريد القياسي 0.1M الى محلول النص ووضعه في محرض مغناطيسي. ➢ ثم تم قياس القطب الجديد والمثل تم تنفيذ هذه العملية حتى 5ml. ➢ تم تحديد متوسط لتركيز الفلور.
	➢ تم تحديد مستوى الفلوريد في عينات مياه الشرب الماخوذة التي تم جمعها من مدينة ماتماندو وعن طريق القياس المباشر وطريقة الاظافة القياسية .

النتائج و المناقشة	➢ يتم جمع 4 عينات مياه مختلفة في مياه الشرب من جميع مواقع العينة ،كان محتوى الفلورايد اقل من 0.40mg /l .كما يتضح من الجدول لوحظ اعلى مستوى فلوريد في مياه الصنبور حوالي 0.399mg/l. ➢ يعتمد التركيز الطبيعي للفلورايد في المياه الجوفية ➢ على عامل مثل الخصائص الجيولوجية والكميائية والفيزيائية لمنطقة امداد المياه واتساق التربة ومسامية الصخور، ودرجة الحموضة ودرجة الحرارة. ➢ تشير النتيجة التى تم الحصول عليها الى ان مستوى الفلورايد في مياه الشرب والمياه المعباءة منخفض بشكل عام فيما يتعلق بمعايير مياه الشرب.
النتائج	➢ القياس الذي يتم اجراءه بطريقة قياس الجهد باستخدام قطب كهربائي انتقائي للفلورايد بسيط وغير مكلف ➢ اكتسب القطب الكهربائي الانتقائي للفلورايد مكانة بارزة على الطريقة الكيميائية و اللونية التقليدية بسبب حساسيته ونوعيته وسرعة استخدامه وقدرته على الاستجابة لنطاق واسع من التركيز. ➢ يمكن القضاء على تاثير المصفوفة المحتمل بسهولة عن طريق اضافة TISAB. ➢ يمكن تحديد اثار الفلوريد مباشرة من الوسائط السائلة المدروسة (لا يلزم اجراء عملية شاقة وتستغرق وقت اطول لتحضير العينة مثل التخصيب التحليلي). ➢ وفق للمنظمة الصحة العالمية (WHO) ،يتراوح تناول الفلورايد الامثل للانسان من 2الى4 mg في اليوم .المقدار الاجمالي اليومي من الفلوريد

	الذي يسبب التسمم بالفلور لدى الباليغين يزيد عن 13.0 الى 14.5 mg في اليوم.
الخلاصة	➢ ينتشر الفلوريد على نطاق واسع في البيئة والمياه والهواء والنباتات وقشرة الأرض التى يمكن ان تدخل المياه الجوفية والسطحية من خلال عملية طبيعية . ➢ الكميات الدقيقة للفلورايد هي عنصر أساسي لصحة الانسان وتساعد في تمعدن العظام وتشكيل مينا الاسنان. ➢ تم اجراء تحديد الفلوريد الانتقائي للايونات عن طريق القياس المباشر وطريقة الاضافة القياسية. ➢ تم تحديد تركيزايون الفلوريد في مياه الشرب (من اماكن مختلفة في كاتماندو) ،ومعجون الاسنان وانواع مختلفة من الشاي والقهوة . ➢ تراوح نطاق تركيز الفلوريد في عينة الماء 0.16الى 0.39mg ، وكانت عينات الشاي والقهوة من 0.011 الى 0.084 mg/lوكانت قيمة معجون الاسنان من 0.026 الى 0.75 mg/l . ➢ تمت مقارنة تركيز ايون الفلوريد الذي تم الحصول عليه من عينة مختلفة مع القيمة المشروعة التي قدمتها منظمة الصحة العالمية (WHO).

تحليل المقال 02

Spectroscopic Determination of Fluoride Using: Eriochrome Black T (EBT) as a Spectrophotometric Reagent from Groundwate

الجدول (III-05) :

العنوان	*Spectroscopic Determination of Fluoride Using: Eriochrome Black T (EBT) as a Spectrophotometric Reagent from Groundwater*
المؤلف	*Spas D. Kolev*
اسم المجلة	*International Journal of Analytical Chemistry*
received date	*21 August 2021*
Acceptance date	10 December 2021
date of publication	*28 December 2021*
النموذج التجريبي والطريقة العلمية المطبقة (الطرق والادوات المستعملة)	➢ تشمل المواد الكيميائية المستخدمة 99.0% NaF وحمض الخليك الجليدي ومخزن اسيتينات، 3% HCl،الصوديوم ،محلول الامونيا، كلوريد الصوديوم ،69%HNO نترات الالمينيوم المائي $Al(NO_3)_3.9H_2O$ كبريتات الصوديوم ،HCl ➢ وكلوريد الألمونيوم المائي ($AlCl_3.6H_2O$) أثناء الدراسة. ➢ تم استخدام Eriochrome Black T (EBT) أيضا في تحديد الصلابة الكلية بالإضافة إلى استخدامه كرابطة في تحديد الفلوريد . ➢ تم استخدام طريقة 1,10-phenanthroline لتحديد الحديد في مياه الآبار التي تستخدم

	للاختبار الطريقة في تحليل المياه الجوفية الحقيقية. ➢ تم قياس النترات باستخدام مقياس الطيف الضوئي UV-Vis . ➢ تم استخدام حمض، HCl الهيدروكلور المركز، هيدروكسيل أمين، محلول اسيتينات 1,10-phenanthroline. ➢ تم استخدام مؤشرات (H_2SO_4 (titrant ، الفينول فيثالين ،البرومكسيمول الخضراء، ومؤشرcalcium لتحديد صلابة الكالسيوم. ➢ تم استخدام مطياف مزدوج الحزمة لقياس امتصاص العينة. ➢ تم استخدام مقياس الأس الهيدروجيني pH المجهز بالالكترود لقياس قيم الأس الهيدروجيني لمحاليل العينة. ➢ تم استخدام Quartz cuvette (1cm) الماصات الدقيقة ➢ (10–100 µL and 100–1000 µL) . ➢ تم استخدام ورق الترشيح أثناء التجربة. ➢ 1000 mg/L من محلول مخزون الفلوريد تم تحضيره بإذابة 2.21g من فلوريد الصوديوم المجفف في 1 L من الماء منزوع الايونات، يحفظ في الثلاجة حتى يتم استخدامه. ➢ تحضير المعقد (Al-EBT) عن طريق خلط نسبة 1:1 من الألمنيوم إلى (EBT) 1.0 M 10−3×من الألمنيوم و 1.0 M 10−3× من (EBT) في 250 ml من الماء منزوع الايونات ويتم تخفيفه إلى 5.0 M 10−5× للقياسات الطيفية .
النتائج والمناقشة	➢ أظهرت أطياف (EBT) وحدها الاقصى امتصاص عند535 nm، في حين لوحظت الخلائط الثلاثية (Al-EBT-F) كما هو موضح

	في الشكل 01 عن 544 nm، وهو طول موجي في تحديد الفلوريد. ➢ أظهرت أطياف الامتصاص لتفاعل الفلوريد مع مركب (Al-EBT) زيادة في شدة لون المركب مع زيادة تركيز الفلوريد . ➢ تم اثبات إمكانية تحليل الفلوريد من 20 h إلى h24 ➢ تم رسم منحنى المعايرة باستخدام سلسلة من تركيزات الفلوريد مدة التفاعل 24 h وتم الحصول على معادلة الانحدار y= 0.2339x + 0.2264 و R2= 0.9991 وهو أمر مرض لتحليل الكمي. ➢ تأثير الرقم الهيدروجيني. ➢ تم التحقق من طريقة القياس الطيفي المقترحة من حيث الدقة بين اليوم (التكاثر داخل المخبر). ➢ التحقق من صحة الطريقة (وحدة الكشف، وحدة التحديد الكمي، الدقة، دراسات الدقة، الخطية). ➢ دراسة التداخل. ➢ تقدير الفلوريد في عينة حقيقية من المياه الجوفية.
النتائج	➢ كان (EBT) مناسب تماما للكاشف الطيفي لتحليل الفلوريد. ➢ تم الحصول على نتائج واعدة بنسبة 1:1لمركب Al وEBT . ➢ تم استخدام هذا المركب ككاشف طيفي في نطاق 0.3–5.0 mg/L. ➢ أظهرت النتائج التي تم الحصول عليها ان الطريقة المطورة كانت تعمل بكامل طاقتها بحد اكتشاف 0.19 mg/L وحد تقدير كمي 0.64 mg/L . ➢ أظهرت الطريقة الالكترونية تطبيقات واعدة في واقع عينات المياه الجوفية، وتوفير 98.18 الى 111.40% الاسترداد.

الخلاصة	➢ تعد مشكلة الفلوريد الصحية مصدر قلق كبير في جميع أنحاء العالم، وغالبا ماتكون النتيجة تناول المياه الجوفية. ➢ تحديد الفلورايد أمر حيوي لاتخاذ التدابير المناسبة بشان تلوث المياه بالفلورايد. ➢ طريقة تحليل الجهد موثوقة لتقدير الفلورايد في عينات مختلفة. بالإضافة إلى ذلك، تم العثور على الطرق الطيفية مهمة لتحديد الفلوريد، ومع ذلك هناك عدة عوامل تعرقل تحديدها بشكل أسهل. ➢ من بين الاختناقات واستخدام المواد الكيميائية السامة و الخطوات الشاقة في تحضير المواد الكيميائية مثل طريقة SPADNS. ➢ تم استخدام طريقة استخدام طريقة القياس الطيفي، حيث تم تطويره لتقدير الفلوريد من المياه الجوفية باستخدام Eriochrome Black T (EBT) ككاشف طيفي. ➢ تم التقدم بطلب للحصول على قررات الفلوريد في عينات المياه الجوفية، يمكن استخدامه كبديل جداب لتقدير الفلوريد من المياه الجوفية.

الملحق (02) :مصدور قرار وزاري مشترك يحدد نسب العناصر التي تحتويها المياه المعدنية و الطبيعية ومياه المنبع وكذا شروط معالجتها أو الإضافات المسموح بها.

قرارات، مقرّرات، آراء

وزارة الموارد المائية

قرار وزاريّ مشترك مؤرّخ في 22 ذي الحجّة عام 1426 الموافق 22 يناير سنة 2006 ، يحدّد نسب العناصر التي تحتويها المياه المعدنية الطبيعية ومياه المنبع و كذا شروط معالجتها أو الإضافات المسموح بها.

إنّ وزير الموارد المائيّة،

و وزير الصّحة و السّكان وإصلاح المستشفيات،

و وزير التجارة،

و وزير الصناعة،

– بمقتضى المرسوم الرّئاسي رقم 05 - 161 المؤرّخ في 22 ربيع الأوّل عام 1426 الموافق أوّل مايو سنة 2005 والمتضمّن تعيين أعضاء الحكومة،

– و بمقتضى المرسوم التّنفيذي رقم 04 - 196 المؤرخ في 27 جمادى الأولى عام 1425 الموافق 15 يوليو سنة 2004 والمتعلّق باستغلال المياه المعدنية الطّبيعية ومياه المنبع وحمايتها،

– و بمقتضى القرار المؤرّخ في 24 ربيع الثاني عام 1421 الموافق 26 يوليو سنة 2000 والمتعلّق بمواصفات مياه الشّرب الموضبة مسبقا و كيفيات عرضها،

يقرّرون ما يأتي :

المادّة الأولى : تطبيقا لأحكام المادتين 4 و 5 من المرسوم التّنفيذي رقم 04 – 196 المؤرّخ في 27 جمادى الأولى عام 1425 الموافق 15 يوليو سنة 2004 والمذكور أعلاه، يهدف هذا القرار إلى تحديد نسب العناصر التي تحتويها المياه المعدنية الطبيعية ومياه المنبع و كذا شروط معالجتها أو الإضافات المسموح بها.

المادّة 2 : يجب أن تطابق المياه المعدنية الطبيعية ومياه المنبع مميزات النّوعية المحدّدة في الملحق الأول والثاني والثالث بهذا القرار.

المادّة 3 : تستند التحاليل على العينات المقتطعة من نقطة الاتبثّاق وتخص العناصر الفيزيائية والفيزيائية – الكيميائية و الميكروبيولوجية.

المادّة 4 : يجب أن تتضمن الفحوصات الفيزيائية و الفيزيائية – الكيميائية ما يأتي :

– متسوبي مصدر الماء،

– درجة حرارة المياه عند اتبثّاقها و الحرارة السائدة،

– العلاقات الموجودة بين طبيعة الأراضي و طبيعة و نوع المعدنة،

– المتبقيات اليافة 180° و260°،

– التوصيلية أو المقاومة الكهربائية و درجة حرارة القياس التي يجب أن تحدّد،

– التركيز بأيون الهيدروجين،

– الأيون و الكاتيون،

– العناصر غير المؤيتة،

– المواد الضرورية،

– تسمّم بعض العناصر المكونة للمياه نظرا للقيم المحدّدة في الملحق الأوّل.

المادّة 5 : يجب أن تتضمن الفحوصات المتعلقة بالعناصر الميكروبيولوجية ما يأتي :

– غياب الطفيليات و الميكرو – جزيئات المسببة للمرض،

– التعديد الكمي للميكروجزيئات القابلة لإعادة الإحياء والمتسببة في عدوى غائطية،

– غياب الشريطية – كولي و جراثيم أخرى في 250 مل بدرجة 37° و44,5° ،

– غياب جراثيم المكورات العقدية الغائطية في 250 مل،

– غياب الجراثيم اللاهوائية المخفضة للسلفيت في 50 مل،

– غياب بسودوموناس إيروجينوسا في 250 مل،

– تحديد الكمية الكاملة من الميكروجزيئات القابلة لإعادة الإحياء في ملليلتر واحد من الماء حسب الكيفيات المحدّدة في الملحق الثّالث.

المادّة 6 : يجب أن توافق التحاليل و الارتدادات ومواقع أخذ العينات المراحل الآتية :

– **مرحلة التّعرف :** تخص التحاليل كل العناصر الفيزيائية و الفيزيائية – الكيميائية والميكروبيولوجية المذكورة في المادّتين 4 و 5 أعلاه.

يجب القيام بتحليلين خلال حملة في فترتين مختلفتين الأولى في أبريل و مايو والأخرى في سبتمبر و أكتوبر.

– **مرحلة الاستيناف :** تهدف التّحاليل للتّحقق من استقرار مكونات الماء المعدني الطبيعي فيما يخص مركباته الأساسية ومميزاته النّوعية طبقا لخصوصيات الملحق الأوّل و مميزات نوعية مياه المنبع طبقا لخصوصيات الملحقين الثّاني و الثّالث من هذا القرار.

المادّة 7 : لا يمكن أن تكون المياه المعدنية الطّبيعية ومياه المنبع موضوع أي معالجة غير ما يأتي :

– فصل العناصر غير المستقرة مثل مكونات الحديد و المنغنيز و الكبريت أو الزرنيخ عن طريق الترسيب و/أو التّرشيح و عند الاقتضاء، معجّلة بتهوية مسبقة،

– يجب أن تكون الإزالة الجزئية أو الكلية لغاز الكربون الحر بطرق فيزيائية فقط.

المادّة 8 : يجب أن تستجيب معالجة المياه المعدنية الطّبيعية ومياه المنبع بالتّهوية لجمل الشّروط الآتية :

– يجب أن لا يتغيّر الاحتواء الفيزيائي – الكيميائي للمياه المعدنية الطّبيعية و مياه المنبع لمركباتها وخصائصها بالمعالجة،

– يجب أن تحترم المعايير الميكروبيولوجية للمياه المعدنية الطّبيعية ومياه المنبع قبل المعالجة المذكورة في المادّة 5 أعلاه.

المادّة 9 : لا يمكن أن تكون المياه المعدنية الطّبيعية ومياه المنبع كما تبدو عند الانبثاق، موضوع أي إضافة غير مزج أو إعادة مزج غاز الكربون ضمن الشّروط المنصوص عليها في المادّة 4 من المرسوم التّنفيذي رقم 04 – 196 المؤرّخ في 27 جمادى الأولى عام 1425 الموافق 15 يوليو سنة 2004 والمذكور أعلاه.

المادّة 10 : زيادة على الأحكام المحدّدة في التشريع والتّنظيم المعمول بهما، يجب أن تتضمن الملصقات الإشهارية على قارورات المياه المعدنية الطّبيعية و/أو مياه المنبع الإشارات الآتية :

– تحتوي النترات و النتريت و البوتاسيوم والكالسيوم والمغنزيوم و الصوديوم و الكبريتات والكلور و PH والبقايا الجافة التي تحويها المياه المعنية.

– إذا كان المنتوج يحتوي على أكثر من 1مغ/ل من الفلورور يجب وضع الإشارة : "هذا المنتوج لا يناسب الرّضع و الأطفال الأقل من سبع (7) سنوات" من أجل استهلاك منتظم.

المادّة 11 : تلغى أحكام القرار المؤرّخ في 24 ربيع الثّاني عام 1421 الموافق 26 يوليو سنة 2000 والمذكور أعلاه.

المادّة 12 : ينشر هذا القرار في الجريدة الرّسميّة للجمهوريّة الجزائريّة الدّيمقراطيّة الشّعبيّة.

حرّر بالجزائر في 22 ذي الحجّة عام 1426 الموافق 22 يناير سنة 2006.

وزير الموارد المائية
عبد المالك سلال

وزير الصحة والسكان وإصلاح المستشفيات
عمار تو

وزير الشبارة
الهاشمي جعبوب

وزير الصناعة
محمود خذري

الملحق الأوّل

مميزات ترمية المياه المعدنية الطبيعية

أولا : يجب ألا يتجاوز تركيز المواد المذكورة أدناه القيم الآتية :

أنتيمون	0,005 مغ /ل
زرنيخ	0,05 مغ/ل معبر عنه بمجموع As
باريوم	1 مغ/ل
بورات	5 مغ/ل معبر عنه بـ B
كادميوم	0,003 مغ/ل
كروم	0,05 مغ/ل معبر عنه بمجموع Cr
نحاس	1 مغ/ل
سيانور	0,07 مغ/ل
فلورور	5 مغ/ل معبر عنه بـ F
رصاص	0,01 مغ/ل
منغنيز	0,1 مغ/ل
زئبق	0,001 مغ/ل
نيكل	0,02 مغ/ل
نترات	50 مغ/ل معبر عنه بـ NO_3
نتريت	0,02 مغ/ل كنتريت
سيلنيوم	0,05 مغ/ل

ثانيا : وجود الملوثات الآتية يجب ألا يكون محسوسا :

– عوامل مقياس تشيط،

– مبيدات الطّفيليات النّباتية،

– دفينيل متعدد الكلور،

– زيت معدني،

– هيدرو كربور معطر متعدد الأطوار.

الملحق الثاني
مميزات نوعية مياه المنبع

المميزات	الوحدة	التركيز
1 . المميزات الذوقية :		
– اللون	مغ/ل من البلاتين – بالرجوع إلى سلم البلاتين/الكوبالت	25 كحد أقصى
– الرائحة – الحد الأدنى للإدراك الحسي في 25° م	–	4 كحد أقصى
– المذاق – الحد الأدنى للإدراك الحسي في 25°م	–	4 كحد أقصى
عتبة الكدر	وحدة جاكسون	2 كحد أدنى
2 . الفحوص الفيزيائية – الكيميائية المرتبطة بالتركيبة الطبيعية للماء :		
– PH	وحدة PH	6,5 إلى 8,5
– الناقلية في 20° م	م س /سم	2.800 كحد أقصى
– القساوة	مغ/ل من $CaCO_3$	100 إلى500
– الكلورور	مغ/ل (Cl)	200 إلى500
– السولفات	مغ/ل من (So_4)	200 إلى 400
– الكالسيوم	مغ/ل (Ca)	75 إلى 200
– المنزيوم	مغ/ل (Mg)	150
– الصوديوم	مغ/ل (Na)	200
– البوتاسيوم	مغ/ل (K)	20
– الألمنيوم الإجمالي	مغ/ل	0.2
– القابلية للأكسدة بيرمنغنات البوتاسيوم	مغ/ل من الأكسجين	3 كحد أقصى
– بقايا جافة بعد التبخير في 180°م	مغ/ل	1.500 إلى 2.000
3 . المميزات الخاصة بالمواد غير المرغوب فيها :		
– النترات	مغ/ل من No_3	50 كحد أقصى
– النتريت	مغ/ل من No_2	0,1 كحد أقصى
– أموتيوم	مغ/ل من Nh_4	0,5 كحد أقصى
– أزوت جلداهل	مغ/ل من N (1)	1 كحد أقصى
– الفليور	مغ/ل من F	0,2 إلى 2
– هيدروجين سلفوري		يجب ألا يكون محسوسا نوقيا
– الحديد	مغ/ل من (Fe)	0,3 كحد أقصى
– المنغنيز	مغ/ل (Mn)	0,5 كحد أقصى
– النحاس	مغ/ل (Cu)	1,5 كحد أقصى
– الزنك	مغ/ل (Zn)	5 كحد أقصى
– الفضة	مغ/ل (Ag)	0,05 كحد أقصى

(1) N من No_3 و No_2 مستبعدة