

ينتج عن عمل المصانع المختلفة، خاصة الكيماوية، والتي أغلبها في أمريكا وأوروبا، كميات كبيرة من المخلفات معظمها سام، وحتى يمكن الإقلال من كمياتها فإنه يتم حرقها في أفران خاصة وغير ملوثة للبيئة، ولكن ينتج عنها كميات كبيرة أيضًا من المخلفات السامة، حيث تقدر التكاليف لمعالجتها بحوالي ١٦٠-١٠٠٠ دولار لكل طن منها، وهذه تكلفة كبيرة وترفضها الشركات الصناعية الباحثة عن الربح.

لكن العرض الذي قدم إلى بعض الدول مثل الصين والهند أن يتم تصديرها إليها وأن تأخذ مقابل ذلك رسمًا أو مصروفات قدرها ٤٠ دولار للطن، وفي ذلك مكسب لتلك الشركات في الدول الصناعية، والحادث حاليًا، أن الصين تقوم باستخدام هذه المخلفات كخامات، ورغم ما بها من معادن ومركبات سامة وإن كانت ذات قيمة، وعادة يتم تصنيعها وتديرها وإدخالها في أنواع أخرى من السلع، حيث ثبت وجودها في لعب الأطفال، عرائس باربي، الحلي بأنواعها المختلفة، المنسوجات وغيرها من السلع الجيدة والتي تنافس بها الصين السوق العالمي، وتمتاز برخص أثمانها، ولكن مع احتوائها على السموم، فإنها تصبح ذات خطر كبير على من يستخدمها.

ومن المفارقات حدوث اشتعال لعدد من البيجامات القادمة من الصين في أحد دول أوروبا وكان اشتعالًا ذاتيًا، وبالتحليل وجد أن نسيج هذه البيجامات يحتوي على مكونات من الكيماويات (الفرومالدهيد)، والخطير أن التلوث عندما يصل إلى الأفراد فإنه قد يبقى بداخلهم، ويتم تخزينه في الكبد لعشرات من السنين وقبل أن يحدث ويتم خروجه من الكبد ويلوث الدم وقد يصل إلى الجهاز العصبي والمخ؛ مما دفع بعض الدول إلى عدم الاستيراد لأي من السلع الصينية.

كما أن كثيرًا من الدول الصناعية لا تقبل الواردات من الصين، إلا بعد التحليل الكيماوي وثبوت خلوها من أي مخلفات سامة.

وحفظ المخلفات السامة، والمشعة في حاويات معدة لذلك، ومهما كانت تلك الحاويات قوية وسميكة، فإنها لا تستمر لفترات طويلة؛ ذلك أن عمر المخلفات أطول بكثير من عمر الحاويات أو العبوات، مع الوقت، فإنها سوف تتسرب إلى الهواء أو إلى التربة، ومن ثم إلى النظام المائي، ويمكن أن تدخل إلى النظام الغذائي عبر النباتات والمزروعات وإلى الحيوانات؛ خاصة التي توفر اللحوم والألبان للآدميين أو إلى خزانات المياه؛ ومنها إلى المنازل والاستخدامات البشرية.

والمشكلة الكبرى عند تصديرها إلى العالم الثالث، هو أن الوعي البيئي لازال منعدماً عند واضعي السياسات في دول العالم الثالث، وكذلك لا توجد قوانين تنظم التعامل مع النفايات بكل أنواعها، ولا تقوم أي جهات مسؤولة ببذل الجهود لرصد عملية التخزين أو كيفية التخلص منها أو التصرف ضدها.

١-٧ التلوث بالمركبات المعدنية العضوية:

تدخل المركبات المعدنية العضوية إلى البيئة من خلال عديد من الطرق والوسائل، والتي تشمل الآتي:

- ١- وجودها في أحد السلع أو المستحضرات.
- ٢- تكوينها من المركبات الموجودة في البيئة، مثال: مركب ميثيل الزئبق (Mercury Methylation).
- ٣- استخدامها في تركيبات المبيدات.
- ٤- استخدامها في أنواع من البويات.
- ٥- استخدامها في المنتجات البترولية كإضافات.
- ٦- وجودها في مركبات البلاستيك مثال استخدامها كمثبتات في مركبات البولي فينيل كلوريد.

وإجمالاً، فإن خطورة هذه المركبات ترجع - بالأساس - إلى أن الشق العضوي عادة ما يكون أكثر سمية من المعادن الداخلة معه في التركيب.

ومن اللازم ليس فقط تحديد درجة السمية لهذه المركبات، بل أيضاً السمية عما ينتج من تفاعلها مع المكونات الموجودة في البيئة، وتكوينها لمركبات تختلف عما كانت عليه في البداية.

لذلك، فإنه من المهم دراسة ما يحدث من هذه المركبات، وإيضاح دورة حياتها وانتقالها في البيئة.

من أهم المركبات المؤثرة على البيئة، تشمل: معادن القصدير، الرصاص، الزئبق، ومن اللازم إيضاح تأثير تغير تركيزاتها على النواحي البيئية، واستخداماتها التجارية واليومية، وما تحدثه من تأثيرات سامة، إضافة إلى حدود مدى استمراريتها، وبقائها وتفاعلها مع مركبات المثيلين (كحول الميثانول) مكونة شقاً معدنياً عضوياً.

١-٧-١ المصادر من المواد:

هذا، وقد أصدرت منظمة الصحة العالمية نشرات متتابعة عن المخاطر الصحية للمعادن العضوية، كما تناولت مطبوعات جمعية الكيمياء الأمريكية، خواصًا عن معادن الرصاص والزرنيق، ومدى خطورتها على البيئة.

هذا وتدخل المعادن العضوية في عديد من الاستخدامات، مثال: صناعة الأدوية، والبويات، والمبيدات، وغيرها.

من الاستخدامات الرئيسية لمركبات القصدير العضوية الاستعمال كمواد حافظة ومثبتة لبلاستيك البولي فينيل كلوريد، وكذلك كمبيد بيولوجي، وكلا الاستخدامين يتحان دخول القصدير إلى البيئة؛ ونتيجة لذلك، فإن حدود التأثيرات السامة ومدى أهمية أخذها في الاعتبار من الأمور البيئية المهمة.

تستخدم المركبات العضوية للقصدير الثنائية (Dialkyl) كمركبات حافظة ومثبتة، بينما الثلاثية (Trialkyl) لها خواص الاستخدام كمبيدات بيولوجية. ويقدر الإنتاج السنوي العالمي لهذه المركبات بحدود ٤٠ ألف طن.

ومع التوسع في استخدامها ووصولها إلى البيئة، فقد أصبح من الأهداف المهمة للبحوث دراسة كيفية تحللها وإحداثها للسمية. والتي تصل إلى أكبر مدى في المركبات الثلاثية ذات التركيب R_3SnX ، حيث ترمز R إلى مجموعة ميثيل، برويل، بيوتيل وترمز مجموعة X إلى كلور، ملور، نيتروجين، COOH، ميثاكريلات، وغيرها، وحكم اختيار مجموعة X مرتبط بإيجاد التوازن الناتج عن مجموعة R، بين أن تكون ذات سمية عالية للنباتات في وجود R ذات مجموعة صغيرة، أو أن تكون ذات سمية محدودة (غير كافية)، إذا ما كانت R مجموعة كبيرة.

ويحدث التحلل للمركبات في البيئة تحت تأثير امتصاص الأشعة فوق البنفسجية، ثم الحادث من تأثير بيولوجي أو كيميائي لها، والذي يتتبع في خطوات لفقد المجموعة العضوية ويتبقى في النهاية الناتج كمركب ثنائي الأكسدة غير سام. وبصفة عامة، فإن ذلك التحلل السريع إلى مركبات غير سامة يشكل خاصية بيئية جيدة لمركبات القصدير العضوية. وعلى نحو مماثل، فإن بعض الدراسات تقترح أن التحلل راجع بالأساس بسبب الأكسيدات، لكن حينما يحدث التحلل بيولوجيًا، أو بسبب تأثير الضوء، فإن التحلل الناتج يحدث طبقًا لنموذج بيئي متزن، ولكن عادة غير مكتمل، ومما يترك نسبة مركبات من القصدير العضوي متبقية، ويمكن التثبت من ذلك بتحديد مجموعات الميثيل والبيوتيل المتحددة مع القصدير والمتبقية بتركيزات

٢-٢ مركبات القصدير

العضوية:

ضئيلة للغاية وقد تكون منتشرة، مثال أن تصل إلى الأنهار أو تتساقط مع مياه الأمطار، وغيرها من أوساط الانتشار، وذلك ما يجعلها أكثر ثباتًا في البيئة مقارنة بالنتائج التي يحصل عليها من الاختبارات العملية عندما تجري على مركبات عالية النقاوة، ونتج عن التحلل لهذه المركبات بتأثير الأشعة فوق البنفسجية (ضوء الشمس) تكون مركبات قصدير غير عضوية، ومما يلزم معه أخذ ذلك التحول في الاعتبار.

ويحدث التأثير البيولوجي لمركبات القصدير العضوية على العمليات المتصلة ببناء الخلايا الحية، ورجوعًا إلى ما يحدث في كبد الفئران، باتحادها مع مجموعة الأوكسجين، من خلال اتحاد مجموعة (OH) مع ذرات الكربون، الواقعة في تركيب مركب القصدير العضوي، وبذلك يتكون تحلل هذه العمليات في الخلايا، من خلال أن مركب ثنائي ألكيلات القصدير يحدث تكسرًا للرابطة القصدير مع الكربون، ومما يزيد من اتحاد الكربون مع مجموع (OH) ثم لتكون القصدير (رابع التكافؤ) مع الأوكسجين مكونًا أوكسيد القصدير، وعلى نحو مماثل يحدث في البيئة تفاعلات الأوكسدة البيولوجية لتحلل ألكيلات القصدير الثلاثية الأخرى، إلى مركبات غير عضوية للقصدير ومن خلال فقدان المتزايد لمجموعات ألكيلات الهيدروكسيل، ربما قد يكون ميكانيزم ذلك التحول أكثر تعقيدًا عما هو مفترض.

ويؤثر ثلاثي ألكيلات القصدير على العمليات المتصلة ببناء الخلايا الحية، ولكن ليس من خلال تفاعلات الهيدرو أوكسدة، حيث إن ثلاثي ألكيلات القصدير يتحلل من خلال تكسر روابط القصدير مع الكربون لمركب Ph_2SnO ، عند تعرضها للضوء، هذا ولا يوجد في تحاليل المركبات الناتجة أي من مركبات أحادي ألكيلات أو مركبات القصدير غير العضوية، بل فقط بلمرات القصدير العضوية الذائبة في الماء مكونه لمجموعة $(\text{PhSnOXHy})_N$.

على نحو مماثل يلاحظ توزيع للمركبات الناتجة عن تحلل سوائل أحادي وثنائي ألكيلات القصدير، ويشتمل الجدولان (١٧) & (١٨) على بعض استخدامات كل من المركبات ثلاثي وثنائي ألكيلات القصدير، حيث نجد أنها تتركز في الاستخدامات الآتية:

- مثبت لبلاستيك PVC.
- عامل مساعد لإنتاج بعض البلمرات والمركبات.
- مقوي للزجاج.

- عامل تشكيل لبعض مركبات القصدير.
- مبيد للحشرات والفطريات والأعشاب، وكذلك عامل طارد لتغذية الحشرات.
- بويات طاردة للحشرات.
- مطهر ومعقم.

جدول (١٧)

بعض استخدامات مركبات ثلاثي ألكيلات القصدير

الاستخدامات	المركب
مبيد للفطريات، وبوية، طاردة للحشرات	Ph_2SnOH
بوية، طاردة للحشرات	Ph_3SnCl
بوية طاردة للحشرات	Ph_3SnF
بوية طاردة للحشرات	$\text{Ph}_3\text{SnSCSnNMe}$
بوية طاردة للحشرات	$\text{Ph}_3\text{SnOCCH}_2\text{Cl}$
بوية طاردة للحشرات	$\text{Ph}_5\text{SnOCOC}_5\text{H}_4\text{N}_3$
بوية طاردة للحشرات	Bu_3SnOAC
مطهر ومعقم	$\text{Bu}_3\text{SnOCOPh}$
بوية طاردة للحشرات	Bu_3SnCL
بوية طاردة للحشرات	Bu_3SnF
بوية طاردة للحشرات	$\text{Bu}_3\text{Snadipate}$
مبيد للجراثيم	$\text{Bu}_3\text{Snbenzoate}$
بوية طاردة للحشرات	Copolymer $\text{Bu}_3\text{Snmethacrylate}$
حافظ للأخشاب ومضاد للبكتريا	$\text{BU}_3\text{Sn(naphthenote)}$
حافظ للأخشاب ومضاد للبكتريا	$(\text{Bu}_3\text{Sn})_3 \text{PO}_4$
بوية طاردة للحشرات بوية طاردة للحشرات	$(\text{C}_6\text{H}_{11})_3 \text{Sn-n} \begin{cases} \text{N}=\text{C} \\ \text{C}=\text{N} \end{cases}$
بوية طاردة للحشرات	$[(\text{PhClMe})_2\text{CH}_2]\text{Sn}]\text{O}$
مبيد للديدان	$\text{Et}_3\text{Sn}(p\text{-OC}_6\text{H}_4\text{B}^2\text{T})$
مبيد للأعشاب	$(\text{CH}_2=\text{CH})_2\text{SnCl}$
مبيد للحشرات	M_6Sn_2

جدول (١٨)

بعض استخدامات مركبات ثاني ألكيلات القصدير

الاستخدامات	المركب
مثبت لبلاستيك PVC بما في ذلك الاستخدامات الغذائية	Malcate polymer $[n\text{-OCT}_2\text{Sn}(\text{C}_4\text{H}_2\text{O}_4)]_n$
مثبت لبلاستيك PVC بما في ذلك الاستخدامات الغذائية	$[n\text{-OCT}_2\text{Sn}(\text{SCH}_2\text{COO}i\text{-OCT})]_n$
عامل مساعد لإنتاج البولي يورثيان وبلمرة السيلكون	$\text{Bu}_2\text{Sn}(\text{OAc})_2$
عامل مساعد لإنتاج البولي يورثيان وبلمرة السيلكون (على البارد)	$\text{Bu}_2\text{Sn}(\text{OCO}_1\text{-OCT})_2$
مثبت لبلاستيك PVC، عامل مساعد	$\text{Bu}_2\text{Sn}(\text{OCOC}_{11}\text{H}_{23})_2$
مثبت لبلاستيك PVC	$\text{Bu}_2\text{Sn}(\text{SCH}_2\text{COO}i\text{-OCT})_2$
مثبت لبلاستيك PVC	$n\text{-Bu}_3\text{Sn}(\text{C}_4\text{H}_2\text{O}_4)_n$
مثبت لبلاستيك PVC	$\text{Bu}_2\text{Sn}(\text{OCOCH}=\text{CHOOct})_2$
مثبت لبلاستيك PVC	$\text{Bu}_2\text{Sn}(\text{SC}_{12}\text{H}_{25})_2$
عامل مساعد	$\text{Bu}_2\text{Sn}(\text{OCOC}_{12}\text{H}_{25})_2$
عامل مساعد	$(\text{Bu}_2\text{SnO})_n$
مقوي للزجاج وعامل تشكيل لمركب SNO_2	Bu_2SnCl_2
مقوي للزجاج وعامل تشكيل لمركب SNO_2	Me_2SnCl_2
مثبت لبلاستيك PVC	$(\text{BuOCOCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2)_2\text{Sn}(\text{SCH}_2\text{OCT})_2$
مبيد للحشرات ومانع للتغذية في الحشرات	Me_6Sn_2

كذلك توجد مركبات قليلة قائمة على ألكيلات الأحادية للقصدير، ويشتمل

الجدول (١٩) على بعض استخدامات هذه المركبات.

جدول (١٩)

بعض استخدامات مركبات أحادي ألكيلات القصدير

الاستخدامات	المركب
مثبت لبلاستيك PVC	$\text{MeSn}(\text{SCH}_2\text{COO}n\text{oct})_3$
مقوي للزجاج وعامل تشكيل لمركب SNO_2	MeSnCl_3
مثبت لبلاستيك PVC	$\text{Bu}(\text{SCH}_2\text{CCO}_1\text{-OCT})_3$
مقوي للزجاج	BuSnCl_3
مثبت لبلاستيك PVC	$(\text{BuSnS}_{1.5})_4$
عامل مساعد في عمليات الأستر	$\text{BuSn}(\text{OH})_2\text{Cl}$
عامل مساعد	$[\text{BuSn}(\text{O})\text{OH}]_n$
مثبت لبلاستيك PVC	$\text{OctSn}(\text{SCH}_2\text{COO}_1\text{-OCT})_3$
مثبت لبلاستيك PVC	$\text{BuOCOCH}_2\text{cHsn}(\text{-SCH}_2\text{COO}_1\text{-OCT})_3$

استخدام مركبات الرصاص العضوية كإضافات للجازولين في محركات الاحتراق الداخلي كان محل اهتمام ومناقشات متعددة، حيث شكل ذلك الاستخدام الأكبر، إذ كان الخبث الحادث في المحركات دون هذه الإضافات هو أنواع من الانفجارات لخليط الوقود مع الهواء، بدلاً عن أن يمضي الاحتراق هادئاً ومنتظماً، وللتخلص من ذلك الخبث كان باستخدام هذه الإضافات من مركبات الرصاص العضوية، والتي اشتملت على رابع ايثيلات وميثيلات الرصاص، وكذلك الخليط من الايثيلات مع الميثيلات.

ومع ما تسببه هذه الإضافات عند احتراقها وتحولها إلى الشق غير العضوي (الأكاسيد) والملوث للبيئة، لذا بدء العمل على عدم استخدامها، ولكن تدريجياً بخفض الكميات المضافة، كما حدث في أمريكا حيث خفض التركيز من ٢٠٥ جرام إلى ٠٠٥ جرام/ الجالون، من عام ١٩٧٠ إلى عام ١٩٧٩. ثم خفض في عام ١٩٨٥ إلى تركيز ٠٠١٥ جرام/ جالون، وبالتالي انخفض الإنتاج العالمي من هذه الإضافات من كمية ٣١٧ ألف طن في عام ١٩٧٤ إلى كمية ٢٠٠ ألف طن عام ١٩٩٠.

ويحدث التسمم بهذه المركبات، عندما تتحول من رابع ايثيل الرصاص إلى ثالث ايثيل الرصاص، وعند وصوله إلى الكبد، حيث إن ثالث ايثيل الرصاص أكثر قابلية للذوبان، ويؤثر بشدة على الجهاز العصبي المركزي، كما يحدث امتصاص لرابع ايثيل الرصاص عبر الجلد؛ ليتحول إلى ثلاثي ايثيلات، غالباً بالتحول بالاتحاد مع مجموعة (OH) عند P-Carbon (بيتاكاربون)، ومما يجعل تركيز ثلاثي ايثيل الرصاص يزيد بشكل كبير في الكبد، والذي يتم على نحو سريع وخلال دقائق معدودة، بينما يكون أبطأ بكثير عند التحول في كبد أو كلى الفئران، إذ يستغرق ما بين ١٥ إلى ٤٠ يوماً.

وينتج عن ذلك التحول إلى المركبات غير العضوية الإصابة بأعراض الجهاز العصبي والمغص والأنيميا، ويكون المخ هو العضو الأكثر تأثراً بمركبات الرصاص، وفي أي الأحوال، فإن الإصابة بالأنيميا، من العلامات الأولية المعبرة عن الإصابة بمركبات الرصاص، والتي مع زيادتها قد تصبح مزمنة.

غالبية مركبات الأكيات الرصاص في الجازولين تتحول عند استخدامها إلى مركبات غير عضوية (أكاسيد)، ومن ثم تنبعث إلى الجو وتلوث الهواء، ويقدر أن حوالي ١٠٪ من الرصاص المنبعث من المحركات يكون في الحالة العضوية، بذلك فإن المشكلات البيئية، سواء في الهواء أو الماء أو الغذاء أو الأفراد في الصورة غير العضوية،

ويكون تأثير الأفراد بها أكثر عما يحدث من عنصر الرصاص ذاته أو من الصناعة غير العضوية لانبعاثات الرصاص.

وأعلى الملوثات تأثيرًا في المدن كانت مركبات رابع إيثيل الرصاص، وبالتحديد في القرب من الجراجات ومحطات خدمة السيارات، وكذلك عند إدارة المحركات الباردة شتاءً، ولكن ذلك لا يزيد عن ٤٪ من الرصاص الملوث للهواء. ومن الأماكن الشديدة التلوث بمركبات الرصاص، أماكن الانتظار للسيارات، خاصة المغطاة، وكذلك الأنفاق على الطرق الحافلة بالسيارات، وتتحول جميع هذه الملوثات إلى مركبات رصاص غير عضوية، قد تكون أيونات ثنائية أو ثلاثية التكافؤ (R_2Pb^{+2} & R_3Pb^{+3})، والتي غالبًا ما تصل وتبقى مع الجزيئات الدقيقة العالقة بالهواء، كذلك تتعرض إلى تفاعلات ضوئية بتأثير الأشعة الشمسية في صورة تفاعلات متجانسة ومنتجة للمركبات الهيدروكسية؛ مما يعتبر السبب الرئيسي في تناقصها. كذلك تحدث مثل هذه التفاعلات مع الأوزون الموجود في الجو، وتصل سرعات هذه التفاعلات خلال النهار إلى حوالي ٢١٪ لمركبات ميثيل الرصاص، وبنسبة ٨٨٪ لمركبات إيثيل الرصاص، لكن مع الإقلال الكبير في سرعة هذه التفاعلات خلال فترة الليل؛ أي عندما يحل الظلام، وتقدر فترة نصف العمر لهذه التفاعلات بحدود ٥ أيام لمركبات ميثيل الرصاص، وفترة يوم ونصف لمركبات إيثيل الرصاص، وتحدث مختلف هذه التفاعلات مع نقص تركيز ألكيلات الرصاص في الهواء، وعلى الرغم مما سبق انبعاثه على نحو مستمر من بعض الأماكن. ومن أمثلة التراوح في نسبة رابع إيثيل الرصاص في الجو، فقد وجدت أنها من ٠,٤٪ إلى ١٥٪ من إجمالي الرصاص الموجود من مركبات رابع ألكيلات الرصاص، والتي يصل تركيزها من ١٠-٢٠٠ جزء في البليون متر مكعب من الهواء، ورغم أن بعض الحالات الجديدة قد سجلت نسبة ٤٠٠ جزء في البليون، أو في حالة واحدة قد ثبت تسجيل نسبة وصول إلى ٦٢٪ من إجمالي الرصاص العضوي، الذي وصل إلى الهواء على مركبات معدنية عضوية معقدة التركيب، وبالطبع تتزايد هذه النسب في الجراجات ومساحات الانتظار للسيارات، وإجمالاً، فإن نسبة ألكيلات الرصاص في المدن تتراوح من ١,٣ - ٢٦,٩٪، وفي الريف بحدود ٠,٦ - ٢٠٪ خاصة في الضواحي القريبة من المدن.