

التأثير البيئي والصحي لايون البروميد من خلال تكوين المركبات المسرطنة

استبقرق علي حميد

وزارة العلوم والتكنولوجيا/ دائرة شؤون الاقاليم والمحافظات

امال عبد رضا

وزارة العلوم والتكنولوجيا/ دائرة بحوث وتكنولوجيا البيئة والمياه

نور الهدى عبد الرزاق

وزارة العلوم والتكنولوجيا/ دائرة شؤون الاقاليم والمحافظات

الخلاصة:

ان الهدف من هذا البحث هو دراسة التأثير البيئي والصحي لايون البروميد عندما يكون متواجداً في مياه المصدر الخام وبتراكيز اعلى من الحد المسموح به. حيث ان ايون البروميد يتأكسد بفعل التعقيم وكذلك بمساعدة عوامل اخرى الى البروم الحر والذي بدوره سوف يتفاعل مع المواد العضوية مكوناً مواد عضوية مبرمنة مثل البروموفورم وحمض الاستيك المبرمن وغيرها والتي اثبتت الدراسات والبحوث مدى تأثيرها الخطير على الصحة والبيئة من خلال الاصابة بالامراض السرطانية عند تواجدها في المياه. لذا عملنا على تقييم تراكيز ايون البروميد في مياه المصدر الخام (مياه سطحية) وعلى مدى سبعة اشهر من السنة لمعرفة هل هي ضمن الحدود المسموح بها ام لا حيث حددت وكالة حماية البيئة الامريكية الحد الاقصى المسموح به بمقدار (0.03 mg/L) اذا كانت المياه السطحية (انهار) وبمقدار (38-33mg/L) اذا كانت المياه السطحية (مياه بحر) وكذلك تناولنا طرق قياس الكاربون العضوي الكلي وحساب المتوقع تكونه من مركبات التراي هالوميثان للوقوف على مدى الازاحة نحو المركبات المبرمنة عندما يوجد ايون البروميد في مياه المصدر . ووجدنا بالفعل ان تراكيز ايون البروميد في مياه الخام هي اعلى من الحد المسموح به وان المتوقع تكونه من المركبات المكورة ضمن الحد المسموح به مما يعني وجود ازاحة نحو المركبات المبرمنة المسرطنة.

المقدمة:-

تتكون النواتج الجانبية العضوية المهلجنة عندما تتفاعل المادة العضوية الطبيعية (NOM) مع الكلور الحر او البروم الحر، ويضاف الكلور الحر مباشرة الى الماء كمعقم اولي او ثانوي مع ثاني اوكسيد الكلور او الكلورامين. اما (البروم الحر) فينتج من اكسدة ايون البروميد في ماء المصدر والعوامل التي تؤثر على تكون النواتج الجانبية المهلجنة لعملية التعقيم تتضمن نوع وتركيز المواد العضوية

الطبيعية ونوع المؤكسد وجرعته ومدة التلامس وتركيز ايون البروميد ودرجة الحموضة وتركيز النيتروجين العضوي ودرجة الحرارة⁽¹⁾. ان التأثير الصحي والبيئي لايون البروميد في هذا البحث يتمثل من خلال تكون مواد عضوية مبرمنة حيث ان عدد من نواتج التأكسد الجانبية قابلاً للتحلل البيولوجي وتظهر ككربون عضوي ذائب قابل للتحلل او ككربون عضوي قابل للتمثيل في مياه المعالجة. يلعب (ايون البروميد) دوراً أساسياً في تكون النواتج الجانبية لعملية التعقيم اذا يؤكسد الكلور الحر او الاوزون (حسب نوع التعقيم) ايون البروميد الى ايون (هايبيرومات/ حامض هايبيروموس) والذي يكون بعدها النواتج الجانبية المبرمنة مركبات مثل (البروموفورم وحامض الاستيك المبرمن والاستيونيترايل وبروموبكرين وبروميد السيانوجين) وغيرها⁽²⁾. اذا كان ايون البروميد متواجدا في ماء المصدر فإنه يمكن ان يتأكسد الى حامض الهايبيروموس الذي يتفاعل مع المواد العضوية الطبيعية (NOM) لتكوين النواتج الجانبية المبرمنة لعملية التعقيم ، مثل البروموفورم . وتؤثر نسبة ايون البروميد الى جرعة الكلور (ايون البروميد/ جرعة الكلور) على تكون ثلاثي هالوجينوميثان واستبدال الكلور بالبروم. فاذا زادت هذه النسبة فإن ذلك يؤدي الى تكون (اكبر للفصائل المبرمنة) نسبة الى ثلاثي هالوجينوميثان⁽³⁾. وفي دراسة اجراها العالم (krasner) تفيد بأن جرعة الكلور متناسبة طردياً مع تركيز الكربون العضوي الكلي (TOC) فعندما تمت ازالة الكربون العضوي الكلي من خلال طرق المعالجة مثل الامدصاص بالكربون المنشط وطريقة التخثير المحسن وكذلك هناك طرق هندسية مثل التهوية وغيرها، قلت جرعة الكلور ونقص تكون ثلاثي ايون هالوجينوميثان الكلية وفي نفس الوقت زادت نسبة ايون البروميد الى جرعة الكلور مما ادى الى زيادة في تحول تراكيز ثلاثي هالوجينوميثان الكلي الى ثلاثي هالوجينوميثان المبروم لذا فإن تحسين ازالة المواد العضوية الطبيعية قبل الكلورة يمكن ان يؤدي الى ازاحة في فصائل النواتج الجانبية المهلجنة باتجاه الاشكال المبرمنة منها⁽⁴⁾. وقد حددت وكالة حماية البيئة الامريكية (EPA) الحد المسموح به لايون البروميد في مياه الشرب بـ (0.01 mg/L) وفي المياه السطحية بـ (0.03 mg/L) وفي مياه البحر بـ (33-38 mg/L) لذلك يمكن الحد من ايون البروميد في المصدر المائي بمنع دخول ماء البحر او الماء المالح الى مصدر المائي. وقد بينت الدراسات والبحوث ان الثلاثي هالوجينوميثان وحامض الهالواسيتك المبرومة وخليط من هذه النواتج المبرومة /المكلورة تتكون عند استخدام الكلور بوجود البروميد. ويتغير توزيع ثلاثي هالوجينوميثان وحامض الاستيك مع الكربون العضوي الكلي وتركيز ايون البروميد في الماء⁽⁵⁾. وفي هذا البحث تم تناول عامل مهم جداً وهو وجود ايون البروميد في المياه السطحية وكيف ان عملية التعقيم بالكلور لمياه الشرب في محطات الاسالة وفرت مياه خالية من العوامل الممرضة كالبكتريا والفيروسات وبقيّة الجراثيم. حيث ان هناك الكثير من الامراض التي يمكن ان تنتقل بالمياه لولا التعقيم فمثلاً التيفوئيد والكوليرا والذنتري يمكن ان ينتقل من خلال المياه الملوثة ومع ذلك فإن هذه الفائدة

الصحية قابلها احتمالية ظهور مركبات كيميائية تحمل بعض المخاطر الصحية (6). وللتعرف على هذه المركبات والتي يمكن تعريفها بأنها النواتج التي تتكون عند عملية التعقيم في محطات التنقية للمياه وكنتيجة لتفاعل المواد المعقمة مع املاح البروميد والمواد العضوية (الناتجة من تحلل النباتات) الموجودة في مياه النهر ويمكن تصنيفها الى اربعة مجاميع (7).

- مركبات التراي هالوميثان (THMs) وهي مشتقات هالوجينية من ضمن مركباتها البروموفورم المتكون بسبب وجود ايون البروميد بتركيز عالي.

- مركبات هالوحمض الخليك (HAA5) وهي مشتقات هالوجينية لحمض الخليك ومن ضمن مركباتها كل من بروموحمض الخليك وداي بروموحمض الخليك والتي سبب تكونها هو وجود ايون البروميد في المياه السطحية وبنسبة عالية.

- البرومات (BrO_3^-) وهو ينتج عند استخدام الاوزون في تعقيم المياه.

ويعتبر هذا البحث مهم لانه يقيم تراكيز ايون البروميد ومن ثم تحديد قيم الكاربون العضوي الكلي وماهو المتوقع تكونه من مركبات الـ (THMs) للوقوف وعلى مدى من الازاحة نحو المركبات المبرمنة والتي تسبب الامراض السرطانية.

وقد جمعت وكالة حماية البيئة (EPA) قائمة تحتوي على نواتج التعقيم الجانبية ومتبقيات المعقمات والتي قد يكون لها تأثير على الصحة وموضوع بحثنا هذا هو من ضمن هذا القائمة حيث صنفنا الملوثات الى اربع مجاميع رئيسية وهي متبقيات عملية التعقيم، النواتج الجانبية غير العضوية، النواتج الجانبية لأكسدة المواد العضوية، والنواتج الجانبية العضوية المهلجنة (8) والتي يتدرج ضمنها موضوع بحثنا هذا.

ويعتمد تكون النواتج الجانبية لعملية التعقيم على نوع المعقم ووجود المادة العضوية (TOC) وايون البروميد والعوامل البيئية الاخرى حيث يمكن خفض تكوين المركبات الجانبية لعملية التعقيم بأزالة مسببات تكوينها(9).

المواد وطرائق العمل:-

٣-١ - قياس تراكيز ايون البروميد

تم قياس تركيز ايون البروميد في المحاليل المائية (bromide in aqueous solution) بأستخدام جهاز الـ (ion selectiv) (ISE 1199060 WTW) والذي يمكن ان يتحسس ايون البروميد وبتراكيز ضئيلة (10) وقد قياس تركيز ايون البروميد لسبعة نماذج مأخوذة من مياه دجلة للفترة من نيسان/٢٠١١ ولغاية تشرين الاول/٢٠١١.

٣-٢ - قياس محتوى الكاربون العضوي الكلي (TOC) والمتوقع تكونه من مجموعة التراي هالوميثان (THM₅)

تم اخذ نماذج لمياه سطحية (نهر دجلة) في مدينة بغداد وعلى مدى (٧ اشهر) ابتداء من الشهر الرابع (نيسان) ولغاية الشهر العاشر (تشرين الاول) حيث نكون بذلك قد شملنا كافة الفصول لهذا الفحص وقد حسبنا مقدار الـ (TOC) لهذه النماذج ومن ثم المتوقع تكونه من مركبات التراي هالوميثان وذلك باستخدام المعادلات التالية⁽¹¹⁾:-

$$TOC \left(\frac{mg}{L} \right) = 33 \times UV_{245} (cm^{-1}) + 0.6736 \pm 0.085 \dots \dots (1)$$

$$THM_{FP} \left(\frac{mg}{L} \right) = 43.367 \times TOC \left(\frac{mg}{L} \right) + 4.549 \pm 2.6 \dots \dots (2)$$

Tri halo methane formation potential $THM_{FP} =$

وفي هذه الطريقة تم قياس الامتصاصية للنماذج بجهاز الـ (UV) عند طول موجي (254 nm)

(12).

ان امتصاص اشعة الـ UV للمواد العضوية في النموذج تعتمد نسبته على تركيز تلك المواد حيث يتم ضبط الطول الموجي على (253.7 nm) وغالباً لايتعدى (254 nm) حيث يتم التحكم في اختيار الطول الموجي وعلى الاغلب يستخدم الطول الموجي (253.7nm) حيث يعتبر هذا الطول قياسياً. وقد اثبتت التجارب ان هذا الطول الموجي يحدث فيه اقل تداخلات للمركبات من الاطوال الموجية الاخرى. اما في حالة استخدام طول موجي غير (253.7 nm) فيجب عندها تثبيت ذلك عند كتابة تقرير النتائج، ان التدخلات الاولية التي تمت في قياسات الامتصاص لاشعة الـ (UV) تأتي من الجزيئات الفروية، والمركبات العضوية الاخرى غير تلك التي يراد قياسها وكذلك الامتصاص اللاعضوي للـ (UV) وخصوصاً الحديد، والنااتيرات، والنااتيرات والبرومايد⁽¹³⁾.

وكذلك فإن المؤكسدات والمختزلات لضوء الـ UV عن الطول الموجي (253.7 nm) كما هو الحال في الاوزون، الكلوريت، الكلورايت، الكلورامين والثايبسلفيت. وان كثير من المياه الطبيعية في محطات المعالجة لمياه الشرب يجب فيها العمل على التخلص من هذه المواد⁽¹⁴⁾.

وبعد قياس الامتصاصية نحسب قيمة (TOC) وذلك باستخدام المعادلة (1) المذكورة انفاً ومن ثم نحسب المتوقع تكونه من (THM_{FP}) باستخدام المعادلة (2).

النتائج والمناقشة:-

١- ان النتائج لقياس تركيز والتي تم قياسها بجهاز الـ (Ion selective) (S.E) ولنماذج مياه سطحية عدد سبعة (ابتداء من الشهر الرابع ولغاية الشهر العاشر) وكانت نتائجها كما مبين في الجدول (١)

جدول (١): تراكيز ايون البروميدي (Br^-) لنماذج مياه سطحية

Month	Con (Br ⁻) (mg/L)
4	0.305 ± 0.01
5	0.370 ± 0.01
6	0.395 ± 0.01
7	0.400 ± 0.01
8	0.420 ± 0.01
9	0.428 ± 0.01
10	0.460 ± 0.01

ومن القيم الموضحة في الجدول (١) نلاحظ ارتفاع في نسبة ايون البروميد عن الحد المسموح به وحسب ما حددته (EPA) و (WHO) لايون البروميد ففي المياه السطحية (انهار) هي 0.03 mg/L وبما ان تكون النواتج الجانبية لعملية التعقيم تعتمد على نوع المعقم ووجود المادة العضوية (الكربون العضوي الكلي) وايون البروميد وعوامل بيئية اخرى فهذا دليل على امكانية تكون نواتج جانبية مبرمنة بسبب القيم العالية لتركيز ايون البروميد في المياه السطحية التي بعد ذلك تؤخذ لعملية التعقيم (كلورة ، اوزون ، الخ). ونلاحظ من القيم انها ترتفع مع ارتفاع درجات الحرارة حيث ان اعلى درجات التحلل تكون في الصيف وبداية الخريف. وفي موضوع بحثنا هذا ركزنا على نقطة مهمة جداً لا بد من اخذها بالحسبان وهي ان ايون البروميد اذا كان متواجداً في مياه المصدر فإنه يتأكسد ليتفاعل مع المواد العضوية الطبيعية مكوناً نواتج جانبية (مبرمنة) لعملية التعقيم مثل البروموفورم والذي اثبتت الدراسات على انه سام وخطير بيئياً والحد المسموح به هو (0.5 p.p.m) ويعتبر احد مركبات مجموعة التراي هالوميثان والتي صنفت على انها خطرة صحياً حيث ان استنشاق هذا المركب يسبب ضرر للرئة والكلية وان وجود البروموفورم في المياه له علاقة بمستويات حالات الاورام المعوية واورام الكبد⁽¹⁵⁾.

وتؤثر نسبة ايون البروميد الى جرعة الكلور على تكون ثلاثي هالوجينوميثان واستبدال الكلور بالبروم فأذا زادت هذه النسبة فإن ذلك يؤدي الى تكون اكبر للفصائل المبرمنة . وقد اثبتت الدراسات⁽²⁶⁾ ان جرعة الكلور متناسبة طردياً مع تركيز الكربون العضوي الكلي فعندما يتم ازالة الكربون العضوي الكلي من خلال عمليات المعالجة قلت جرعة الكلور ونقص تكون ثلاثي هالوجينوميثان الكلية وفي نفس الوقت زادت نسبة ايون البروميد الى جرعة الكلور مما ادى الى زيادة في التحول الى ثلاثي هالوجينو المبروم⁽¹⁶⁾.

وقد بينت الدراسات ان البرومات (BrO₃⁻) تحتوي على نسبة (63%) من ايون البروميد ومن المعروف فان مادة البرومات عندما تدخل جسم الانسان عن طريق مياه الشرب فأنها تتراكم بمرور الوقت حتى ولو كانت بنسب صغيرة وتبدأ بأحداث التغيير السرطاني وفي الجدول (٢) نبين ماهو المتوقع تكونه من البرومات على اساس النسبة المذكوره انفاً.

جدول (٢): تركيز ايون البرومات BrO₃⁻ المتوقع تكونه على اساس تركيز ايون البروميد Br⁻ الموجود في مياه المصدر

استبقر علي حميد ، امال عبد رضا ، نور المهدي عبد الرزاق

Con (Br^-) (mg/L)	Con (BrO_3^-) (mg/L)
0.305	0.49
0.370	0.59
0.395	0.63
0.400	0.634
0.420	0.66
0.428	0.68
0.460	0.73

ومن الجدول (٢) نلاحظ ان المتوقع تكونه من ايون البرومات سوف يكون عالي جداً اذا دخلت مياه تحتوي على هذه النسب العالية من ايون البروميدي الى عملية التعقيم. حيث حددت (WHO) وال (EPA) نسبة ايون البرومات في مياه الشرب بأن لا تزيد عن (0.01 mg/L) ، حيث يلزمنا استخدام مصادر مياه خام تحتوي على معدل منخفض لايون البروميدي ان امكن او معالجة ارتفاع تركيز البرومات لما لهذا المركب في حالة وجوده في مياه الشرب من تداعيات على الصحة حيث يسبب الفشل الكلوي ومن خلال تأثيره السام فقد اثبت تسببه بالسرطان للانسان (17).

٢- حساب مقدار الكربون العضوي الكلي (TOC) والمتوقع تكونه من الـ (THM_{FP}):-

ان النتائج التي تم الحصول عليها للكربون العضوي الكلي والمتوقع تكونه من التراي هالوميثان يمكن توضيحه في الجدول التالي.

جدول (٣): قيم الكربون العضوي الكلي (TOC) والمتوقع تكونه من التراي هالوميثان THM_{FP} ولسبعة اشهر من السنة.

Monht	TOC (mg/L)	THM_{FP} (mg/L)
4	1.5	0.07
5	2	0.09
6	2	0.09
7	2.3	0.1
8	2.5	0.12
9	1.9	0.08
10	1.9	0.08

ومن القيم الظاهرة في الجدول (٣) نلاحظ ان المتوقع تكونه من التراي هالوميثان هو ضمن الحد المسموح به وحسب المواصفة العراقية ٤١٧ لعام ٢٠٠٩ والتي حددته (0.15 mg/L) ولكن لو عاودنا النظر الى تركيز ايون البروميدي في المياه فكانت لنفس هذه النماذج عالية جداً مما يدل على ان هناك ازاحة باتجاه المركبات الجانبية المبرمته وحتى لو كانت قيم الـ (TOC) اعلى من الحد المسموح ولو بنسبة قليلة فأن عمليات المعالجة لتقليل الـ (TOC) الى حد ضئيل قد توصلنا الى نقطة الازاحة نحو المركبات المبرمته.

الاستنتاجات والتوصيات:-

١. من خلال النتائج التي تم التوصل اليها والخاصة بتركيز ايون البروميدي في نماذج المياه السطحية فهي عالية مقارنة بالنسبة المحددة والمسموح بها دولياً و محلياً. لذا نوصي بضرورة استخدام مياه تحتوي على تراكيز ضئيلة من البروميدي او خالية منه قدر الامكان ولا بد من الزام محطات تعقيم المياه بضرورة قياس نسبة هذا الايون قبل المباشرة بعملية التعقيم وان كانت عالية فتجرى عمليات المعالجة لتقليله.

ايون البروميدي

٢. الانتباه على نسبة (جرعة الكلور) حيث ان جرعة الكلور تتناسب طردياً مع تركيز الكاربون العضوية الكلي لذا فأن ازالة او تقليل المحتوى الكلي للكاربون العضوي الكلي قد يؤدي الى الازاحة باتجاه الاشكال المبرمنة والتي اثبتت الدراسات والبحوث الضرر الصحي الكبير والناجم عنها.

٣. تركيز ايون البرومات BrO_3^- المتوقع تكونها في حال وجود تراكيز عالية من ايون البروميدي تجعلنا نستنتج امكانية تكون هذا الايون عند اجراء عملية التعقيم بالكلورة حيث نوصي على ضرورة اجراء تشخيص على وجود هذا الايون في مياه الشرب وكذلك في المياه المعبأه والمعقمة بطرق التعقيم الاخرى مثل (الاوزون).

٤. وجوب التوعية للعاملين في التعقيم من قبل مسؤولي الجودة بالمصانع على اهمية ضبط النسب الصحية لجرعة المعقم واثارها الصحية.

٥. يجب على جميع المصانع اجراء تحليل لعنصر البروم في المياه الخام للمصنع لمعرفة تركيزه والبحث قدر الامكان عن مصادر خالية من البروم.

Reference:-

- 1- Butterfield, C.T. et al. 1993, public health Rep. 58:1837.
- 2- Craun,G.F. and W. jakubowski. 1996. " Status of Waterborne Giardiasis Outbreaks and Monitoring Methods" American Water Resources Association, Water Related Health Issue Symp., Atlanta, GA. November.
- 3- Chlorine Institute. 1996. Chlorine Institute Manual. 6th Edition, The Chlorine Institute, Washington, D.C.
- 4- Bringmann, G.1954. "Determination of the lethal Activity of Chlorine and Ozone on E. coil.Z. f.,Hygiene.139:130-139.
- 5- Aqueous Solution, water Res. Hoige J. and H. Bader.1976. Role of hydroxyl radical reactions in ozonation processes in 10:377.
- 6- Chloroform in a combined hoined J., and H.bader.1988. "the formation of trichloronitromethane (chloropicrin) and Ozonation /chlorination treatment of drink water." Water Res. 22(3):313.
- 7- Inorganic compounds in water –II. Hoigne J., and h. bader. 1983b. "rate constants of reaction of ozone with organic and dissociating organic compounds."water res. 17:185-194.
- 8- Disinfectants and their by- alceon corp. 1993.overview of available information on the toxicity of drinking water products. Cambridge, MA.
- 9- Peroxide, and ultraviolet glaze, W.H.,etal.1987."The chemisty of Water Trrament processes Involving Ozone, Hydrogen Radiation" Ozone sci. engrg. 9(4):335.
- 10- Degner, R&heilbock, J., Fibel Zur Ionenselektiven Mebtechnik, WTW- firmenschrift, Weilheim 1986.
- 11- Honold, F.& Honold, B., honenselektive elektronen: Grundlagen und Anwendungen in Biologie und Medizin Birkenhauser, Basel, Boston, Berlin 1991.
- 12- Owen,D.M.,G.L. amy & Z.K. chowdhury. 1993. Characerization of natural organic matter and its relationship to treatability, NO. 90631, awwa research foundation& american water works assoc., denver, colo.
- 13- Summers, R.S., L. cummings, J. demarco, .J. hartman, D. metz, E.W. howe, B. macleod & M. simpson. 1992. Standardized protocol for the evaluation of GAC. NO. 90615, AWWA Research foundation& American Water Works Assoc., Denver,colo.
- 14- Amy, G.L., M.S. Siddiqui. 1991. "Ozone- bromide Interaction in water Treatment." Con ference proceedings, AWWA Annual Conferece, Philadelphia,PA.
- 15- Pontius(editor), McGraw-Hill, New AWWA (American water works Association).1990. water Quality and Treatment. F.W. york, NY.
- 16- Babcock , D.S. and P.csinger.1970."Chloorinatin and Coagulation of humic and fulvic acids." J. AWWA. 71(3):149.
- 17- Amy, G.L., M.S. Siddiqui. 1991. "Ozone- bromide Interaction in water Treatment." Con ference proceedings, AWWA Annual Conferece, Philadelphia,PA.

Environmental impact and health of the bromide ion through the formation of carcinogenic compounds

*Estabraq A. Hameed **Amal Abdulrida ***Noor alhuda A. Alwan

Abstract

The aim of this research is to study the environmental impact and health of bromide ion when it is present in the raw water source and concentrations higher than the allowable limit. As the bromide ion is oxidized by sterilization, as well as the help of other factors to bromine free, which in turn will react with organic materials composed of organic material brominated such as bromoform and acetic acid RETARDANTS and others that proved the studies and research over their serious impact on health and the environment through the illness of cancer when when its presence in of water. So our work to assess the concentrations of bromide ion in the source water resources (surface water) and over seven months of the year to see if you are within the permissible limits or not, where identified and U.S. Environmental Protection Agency maximum allowable amount (0.03 mg / L) if the water surface (collapsed) and by (38-33 mg/L) If the surface water (sea water) as well as we dealt with methods measured carbon total organic and calculate the expected DO compounds triglyceride Halomithan to determine the extent of displacement towards the vehicles Alambmna when there is a bromide ion in water the source. We found already that the concentrations of bromide ion in raw water is higher than the allowable limit, and that is expected is formed from the chlorinated compounds within the limit Almsenouh it, which means that the removal of some carcinogenic compounds Alambmna.