

### التحلل تحت تأثير الأحياء المجهرية :-

تعتمد سرعة التحلل الحياتي للهيدروكربونات على نشاط الأحياء المجهرية وقد تعتمد سرعة التحلل الحياتي للهيدروكربونات على وجود الأحياء المجهرية الطبيعية المحللة للهيدروكربونات في الماء وفي الترسبات . على الرغم من انتشار هذه الأحياء في البيئة إلا أن البحوث أشارت إلى أن تركيزها يكون أكثر في مناطق البحر الملوثة بالهيدروكربونات وفي حالة عدم وجودها فإن قار النفط وبقاياها ستبقى في مياه البحر إلى ما لا نهاية وهو الاحتمال المرجح. يتم تحلل معظم الهيدروكربونات في المناطق المفتوحة وجيدة التدوير أما في المناطق الضحلة من مياه البحر والتي تكون فيها الهيدروكربونات ممزوجة بالترسبات وتكون مياهها قليلة التدوير فإن تحلل الهيدروكربونات يكون بطيئاً وتبقى في هذه لسنوات عديدة . تتفاعل جميع العوامل المذكورة في تحديد مصير الهيدروكربونات في المياه. وتلعب الأحياء المجهرية والحيوانات الدقيقة والكبيرة دوراً مهماً في تحلل الهيدروكربونات في الترسبات. تضاف المواد الكيميائية إلى طبقة الهيدروكربونات المراقبة لغرض إنزالها إلى قاع المياه أو لغرض استحلابها . تستعمل المواد الطباشيرية *chalk* والرمل المغلف بالسيلكون . تلتصق هذه الإضافات بالنفط وتغطسه إلى ارتفاع ويبقى بصورة ثابتة .

تستعمل هذه الطريقة كحل نهائي لمشكلة التلوث إذ أن الدراسات الحديثة قد أثبتت إلى حد ما إن نشاط الأحياء المجهرية المحللة للنفط في المياه أكثر من نشاطها في الترسبات. يتم نشر وتوزيع النفط بإضافة مواد تؤثر على الشد السطحي *Surfactant* والتي تساعد الرياح وتيارات الماء في نشر الهيدروكربونات على أن تكون غير سامة وسهلة التحلل بفعل الأحياء المجهرية .

تعتبر درجة الحرارة من العوامل المؤثرة على تحلل النفوط في مياه البحر فالمعروف أن عمل الأنزيمات يتضاعف كلما ارتفعت درجة الحرارة  $10^{\circ}\text{C}$  (في المدى من  $0 - 40^{\circ}\text{C}$ ) ألا أن العامل الأساسي المحدد في التحلل هو قابلية ذوبان الهيدروكربونات في المياه حيث تكون هذه القابلية محدودة (في مياه البحر اقل من الماء المقطر ) كذلك لدرجة انتشار النفط دور في تسريع تباطؤ التحلل فعندما يشكل النفط طبقة غشائية فإن هذا يعني ازدياد المساحة السطحية وبالنتيجة ازدياد توفر الأوكسجين والمواد المغذية وزيادة توفر

الهيدروكربونات للأحياء المجهرية ويحدث العكس عندما يكون النفط محصورا في منطقة ضيقة. عدا هذا لا يعتبر الأوكسجين عامل محدد رئيس لسرعة تحلل الهيدروكربونات بسبب سهولة ذوبانه غير أن للأملاح خصوصا الفوسفات والنترات دورا مهما في سرعة التحلل. يظهر من الدراسات المنشورة أن للبكتريا الدور الرئيسي في تحلل الهيدروكربونات الملوثة للماء. وان نشاط الاعفان والخمائر محدد في هذه البيئة.

وفيما يأتي ملخص للعوامل المؤثرة على سرعة

### التحلل تحت تأثير الأحياء المجهرية :-

1- المساحة السطحية المعرضة لأنزيمات الأحياء المجهرية. يساعد انتشار النفط واحتلاله لمساحة سطحية كبيرة على زيادة سرعة تحلله وذلك لعدم ذوبان النفط في الماء وضرورة التماس المباشر بين الهيدروكربونات النفطية وأحياء التربة المجهرية. لا تتوغل هيدروكربونات النفط في أعماق التربة وتبقى في الطبقات العليا بسبب امتزازها على دقائق التربة العميقة.

2- درجة الحرارة :- تعمل الأحياء المجهرية في التربة ضمن مدى واسع من درجات الحرارة فقد لوحظ حدوث تحلل الحياتي للهيدروكربونات تحت الصفر المئوي ودرجة 70°م ويتباين تأثير درجات الحرارة تبعا لنوع النفط حيث يكون هناك تثبيط في تحلل أنواع النفط الخفيف الذي يحتوي على مركبات ذات أوزان جزيئية واطئة سامة للأحياء المجهرية والتي تكون بطيئة التبخر في درجات الحرارة العالية ويحدث العكس بالنسبة لأنواع.

3- حجم النفط وتكرار التلوث به

4- توفر الاوكسجين.

5- توفر النايروجين و الفسفور.

6- الرطوبة و الرقم الهيدروجيني.

### آلية أكسدة الهيدروكربونات :-

المواد العضوية في البيئة تتكسر خلال عدة عمليات للتحويل وتتكسر هذه المواد بواسطة الانزيمات الموجودة في جدر الخلايا البكتيرية وكل عملية تحول تابعة لانزيم خاص ومعين وغالبا ماتكون هذه مرتبطة بكائنات

حية. العملية تشمل ادمصاص الجزيئات العضوية في الموقع الفعال في الانزيم وبالتالي تنطوي المادة العضوية على الانزيم وبالتحفيز يتم اضافة ازالة ذرة هيدروجين او اوكسجين للمادة العضوية وحجم وشكل المواد العضوية سوف يحدد ما اذا كان او لم يكن الجزيء العضوي ينسجم مع الموقع الفعال للانزيم. لذلك التغييرات الطفيفة على التركيب الجزيئي سوف يغير من قابلية التحويل للجزيئات العضوية. من اهم المتطلبات للمواد العضوية ان تكون متطابقة في المواقع الفعالة في الانزيم لذا الهيدروكربونات المتفرعة تكون اكثر مقاومة للتكسير.

تملك مجاميع مختلفة من الأحياء المجهرية القدرة على استهلاك أنواع مختلفة من المركبات الهيدروكربونية . أن سهولة استهلاك الهيدروكربونات النقية بواسطة مجاميع الأحياء المجهرية يتبع الترتيب والشكل التالي يوضح ترتيب تكسير المركبات العضوية:

(الكانات < الكينات < حوامض كربوكسيلية < كحولات < سلاسل مستقيمة < مركبات اروماتية حلقية < مركبات حلقية مكلورة < سلاسل متفرعة).

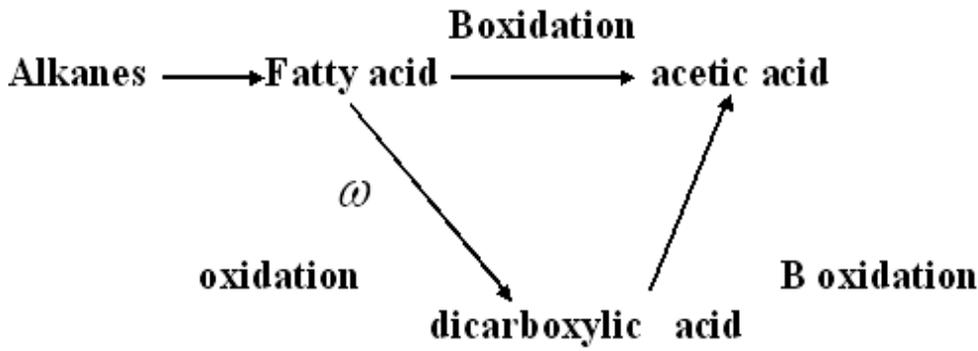
ضمن الالكانات الاعتيادية الموجودة في مزيج نفطي أكثر سهولة في التأكسد من الالكانات المتفرعة حيث أنها تستغل من قبل مدى واسع من مجاميع الأحياء المجهرية وتبدو السرعة متناسبة عكسيا مع درجة التفرع . أما مجاميع الأحياء المجهرية المؤكسدة للهيدروكربونات الاروماتية فأنها أكثر تحديدا وفيما يتعلق بالبارفينات الحلقية فأنها قليلة المهاجمة من قبل الأحياء المجهرية إلا أن أكسدة البارفينات الحلقية المتفرعة أكثر سهولة من أكسدة غير المتفرعة خصوصا إذا كان التفرع سلسلة مناسبة الطول من الالكان.

تعتمد قابلية الأحياء المجهرية في أكسدة المركبات الهيدروكربونية على طبيعة الأخيرة و نسبها في النفط و مشتقاته و يمكن تلخيص المسارات الرئيسية التي يتم بواسطتها تحلل الهيدروكربونات الاليفاتية والاروماتية و البارفينات الحلقية كما يلي:

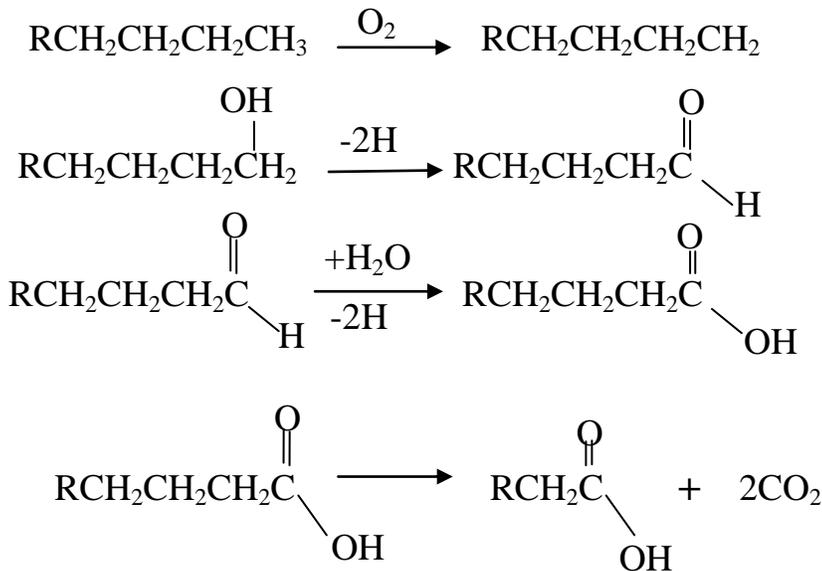
### أكسدة الالكانات Alkanes والالكينات Alkenes :-

تتضمن أكسدة هذه الهيدروكربونات مشاركة الأوكسجين الذي يندمج مع الجزيئة . تتم مهاجمة الالكانات بطريقتين الأولى هي اكسدة النهايات الأحادية *Monoterminal oxidation* والطرية الثانية اكسدة النهايات الثنائية *Diterminal* وفي كلتا الطريقتين يتم اكسدة مجموعة المثل. تعتبر الطريقة الأولى أكثر شيوعا





وعند عدم وجود أكسدة بيتا تتكون استرات ذات أوزان جزيئية عالية. بينت البحوث المنشورة أن الهيدروكربونات الاليفاتية التي تحتوي جزيئاتها على 8 ذرات أو أكثر من الكربون تعاني أكسدة بيتا وأكسدة أوميكا. تخضع الهيدروكربونات الاليفاتية المتفرعة لأكسدة في جميع المجاميع المثيلية النهائية. أوضحت الدراسات أن أكسدة الأواصر الطرفية المزوجة قد تؤدي أكسدة الالكانات أيضا إلى تكون الالكينات *Methyl ketons, Alkens* أكسدة مجموعة المثل  $C_2$  عن طريق مهاجمتها بالأنزيمات *Monooxygenase* في موقع الكربون تحت النهائي *Subterminal* الذي يمثل أكسدة الكيتونات المثيلية بواسطة نوعين من بكتريا *Pseudomonas*. يتأكسد الناتج الايضي النهائي من هذا المسار بوساطة أكسدة بيتا ثم خلال *TCA cycle* و *Glyoxylate cycle* وبذلك يزود الخلايا بالكربون والطاقة.

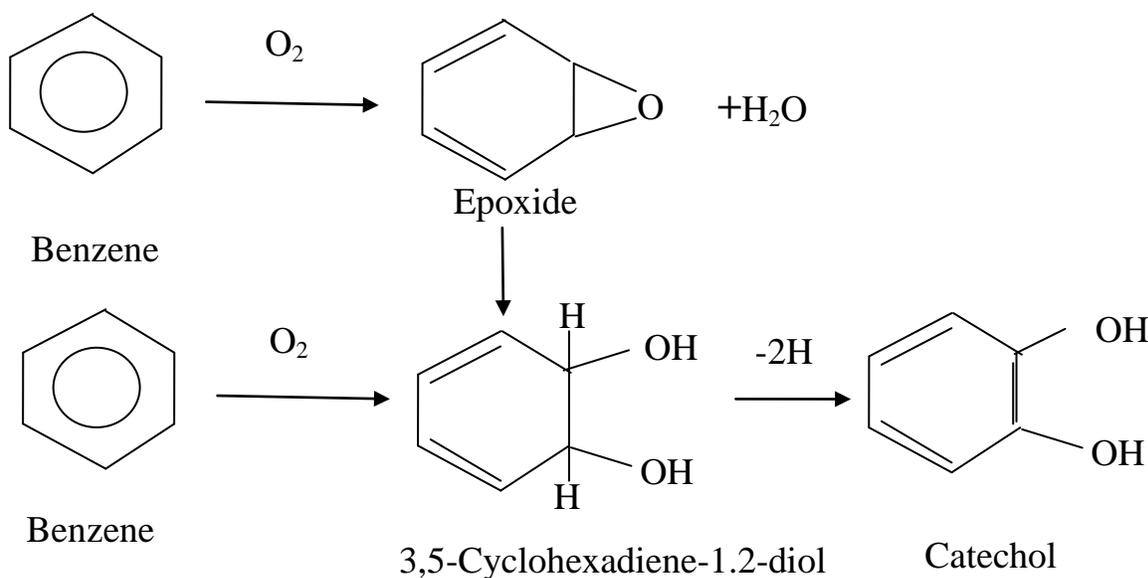


اول خطوة في هذه التفاعلات هي تكسير المواد العضوية وهي الهيدروكربونات ذات سلسلة مستقيمة هو تشكيل مجموعة الهيدروكسيل على الكربون في مجموعة المثل الطرفية وهذا تعني اضافة ذرة اوكسجين بعد كسر الاصرة بين الهيدروجين والكربون وهذا المركب الجديد يسمى الكحول بسبب الهيدروكسيل.

اما الخطوة الثانية تشمل فقد ذرتين من الهيدروجين لتكوين الالديهيد والخطوة الثالثة تتضمن المزيد من اكسدة الكربون الطرفية وبهذا تتحول من الالديهيد الى الحوامض الكربوكسيلية. واحد من الحوامض الكربوكسيلية المتكون ممكن ان يكون تحت الاكسدة ومن ثم تكوين حامض كربوكسيلي قصير السلسلة وجزئية ثاني اوكسيد الكربون.

## 2- أكسدة الهيدروكربونات الارومية :-

أثارت اكسدة وتحلل المركبات الهيدروكربونات الاروماتية اهتمام الباحثين خصوصا فيما يتعلق بتفاعل آليات الأكسدة والتحلل. بحثت هذه التفاصيل في أعداد قليلة من الأنواع التابعة لأجناس معينة وأهمها الجنس *Pseudomonas* تستغل معظم الهيدروكربونات الاروماتية عن طريق الأكسدة أيضا ويتكون نتيجة لذلك ثلاث مركبات وسطية رئيسية قبل أن تنشط الحلقة الاروماتية هذه المركبات هي الكاتيكول (*Catechol*) وبروتوكاتيكويت (*Protocatechuate*) وجينتيسيت (*Gentisate*). بعد ذلك يتحلل المركب الأول والثاني بمسار ايضي واحد أما المركب الثالث فيتخذ مسار آخر مختلف ومهما اختلفت المسارات الايضية فإن المركبات الارومية تتحول إلى مركبات تصبح جزءا من دورة الأحماض ثلاثية الكربوكسيل (*TCA Cycle*).



في مركب البنزين تم اضافة ذرة اوكسجين بين اصرة الكربون المزدوجة بعد كسرهما وتكوين مركب ايبوكسايد والاخير تفاعل مع الماء وكون مركب 3,5Cyclohexadiene-1.2-diol وفي بعض الكائنات الحية لا يتم تكوين الايبوكسايد وانما مباشرة يتم تكوين 3,5Cyclohexadiene-1.2-diol الذي يتحول الى ال catechol او مايسمى بمركب هيدروكسيل كروب