



eISSN:



Vol.:

Issu:

# Journal of Rafidain Environment

## JRE



Articles in English

- ✚ **Using New Techniques to Prepare Morphometric Database that Simulates the Artificial Recharging Requirements**  
Bashar M. Yahya and Basman Younis Hameed..... 1
- ✚ **Indirect Spectrophotometric Determination of Fluoride Ion in Waters and Various Samples**  
Nief Rahman Ahmad ..... 12
- ✚ **Using Nuclear Radiation to Enhance Negative Ion System for Air Purification**  
Rasheed M. Yousuf ..... 22
- ✚ **Biodegradation of Polymers by Fungi Isolated from Plastic Garbage and the Optimum Condition Assessment of Growth**  
Mohammad I. khalil; Nadeem A. Ramadan and Riyadh K. Albarhawi..... 33

## Using New Techniques to Prepare Morphometric Database that Simulates the Artificial Recharging Requirements

Bashar M. Yahya

Basman Younis Hameed

Remote Sensing Center  
Mosul university

(Received 1/7/2012, Accepted 30/1/2013)

### Abstract

A digital database was prepared to simulate the artificial recharging requirements. This database was used to select a suitable location to construct projects achieving these requirements. Quwaisi valley basin which is located on the northern limb of Sinjar anticline, northwest Iraq was chosen to implement the idea of the study. The studying of possible relationships of basin morphometric characteristics represented by spatial, shape, topographic, and fluvial characteristics concluded that these relationships have very adequate exemplary characteristics to construct artificial recharging projects in the study area to harvest the seasonal runoff water which is lost in the form of evaporated or surface runoff outside the Iraqi borders. The digital database was prepared by using geographical information system programs as (Arc View v.3.3, Global mapper v.11, ERDAS IMAGIN V.11).

**Key words:** artificial recharging, morphometric analysis, GIS.

### استخدام التقنيات الحديثة في إعداد قاعدة بيانات مورفومترية تحاكي متطلبات التغذية الاصطناعية

بشار منير يحيى

بسمان يونس حميد

مركز التحسس النائي / جامعة الموصل

### المخلص

تم إعداد قاعدة بيانات رقمية تحاكي متطلبات التغذية الاصطناعية حيث وظفت هذه القاعدة لانتخاب انسب المواقع لإقامة مشروعات تحقق هذه المتطلبات. اختير حوض وادي قويسى الكائن في الطرف الشمالي لتركيب سنجار شمال غرب العراق لتنفيذ فكرة الدراسة حيث أسفرت دراسة العلاقات المحتملة لخصائص الحوض المورفومترية والمتمثلة بالخصائص المساحية والشكلية وخصائص الشبكة النهرية بان لها صفات نموذجية ملائمة جدا لإقامة مشروعات التغذية الاصطناعية في منطقة الدراسة لحصاد مياه الأمطار الموسمية والذي تفقد معظمها بالتبخير والسيح السطحي خارج الحدود العراقية. تم إعداد قاعدة البيانات الرقمية باستخدام برمجيات نظم المعلومات الجغرافية وهي برامج (Arc View v.3.3 , Global mapper v.11, ERDAS IMAGIN V.11)

### **Introduction**

Water has become a scarce resource in many countries. Water resources of earth can be classified as surface water and ground water. The total volume of ground water is only (0.65%) of the total water availability of the globe (Balachande, 2010).

One of the main requirements that must be built upon when developing a sound plan to integrated water resources development is the availability of a broad base of information and data on rainfall and runoff where it should be at an appropriate level of precision (Arun, 2002). These water resources can be stored on the bottom of the basin reservoirs feeding the establishment of projects, one artificial recharging and harvesting this water after making sure of the nutritional properties of basin (Anbazhagan, 2002).

The morphometric quantitative studies were made by using statistical analysis to classify the surface drainage systems. This analysis reflects the natural properties of the landforms which are used to estimate the best location of the artificial recharging sites.

Geographic information system (GIS) can be defined as a rapidly changing technological revolution in the production of different software applications and which ultimately lead to problem solving environmental, economic and social conditions from the integrated development of interest to the rights to expand the fields to take advantage of these systems (Georgiadou, 2004).

GIS has been employed in the guideline principles that achieve one of the following two objectives, or both, first to find the best sites of artificial recharging projects, depending on specific conditions, including selection of appropriate method for artificial recharging. The second objective is the query about the characteristics of the sites, which it derived from the database prepared by geographic information systems software evaluation (Girsh, 2008).

### **Study area**

The study area lies northwest of the republic of Iraq, represented by Quwaisi valley basin which is one of the seasonal surface drainage systems on the northern limb of the Sinjar anticline which is located within the district of Sinjar's administrator for the province of Nineveh about (125) km to the west of Mosul city Fig.(1).

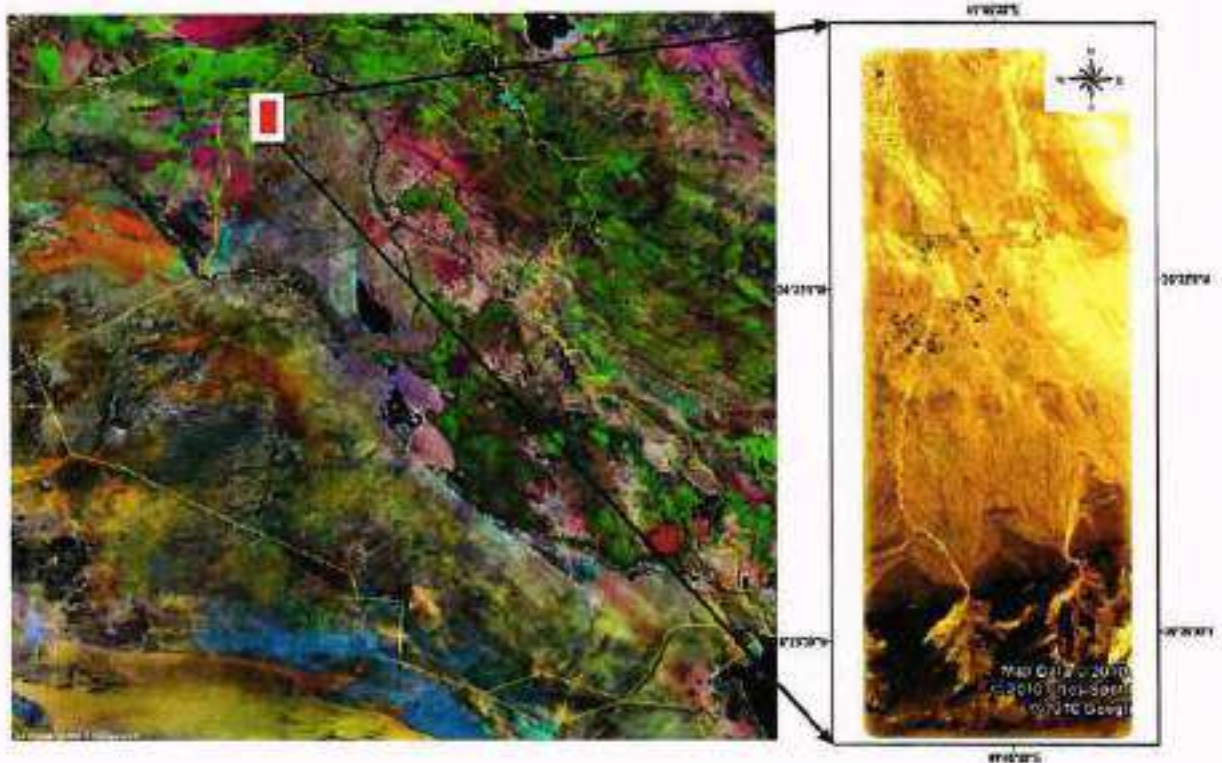


Fig. (1): Satellite image showing the study area

### Database development

A digital database was prepared using GIS programs which represented the following type of each layer of the data were analyzed and processed and merged with each other for the purpose of achieving the objective of the study, as follows :

#### 1-The first layer

This layer was derived from the topographical map (1:100000 scale). This topographical map was scanned and georeferenced by Global mapper v.11 software, and then vectorized by Arc view GIS v.3.3 software to separate the drainage pattern network for Quwaisi valley basin. The surface extension different maps (counter map, slope map and aspect map) were prepared Fig.(2).

#### a-The contour map

A digital elevation modal (DEM) for the study area resolution (30) m was used to drive the contour map. The advantage of this map is to give the general view of the topographic features of the study area and use them in the engineering design for selecting the artificial recharging method.

#### b-The slope map

According to the contour map for the study area, the slope map was derived. The advantage of this map is to know the valleys slope at any point in the study area and using it in the engineering design for selecting the artificial recharging method.

#### c-The aspect map

According to the slope map for the study area, the aspect map was derived .The advantage of this map is to know the direction of the topographic

slope for the study area measured in degree from the north and the direction of the seasonal valleys in the study area.

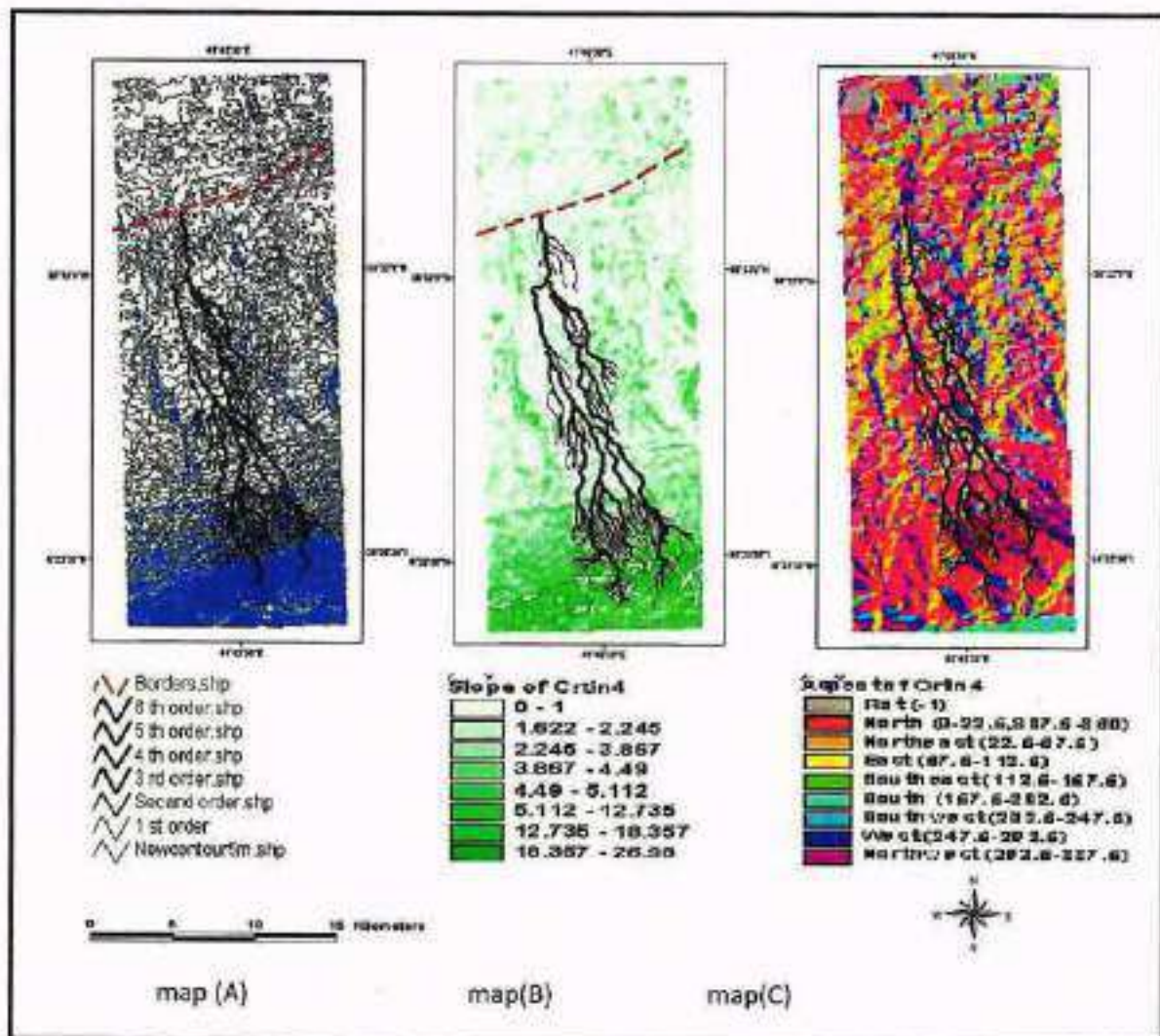


Fig. (2) :contour map, slope map and aspect map of the study area

## 2-The second layer

Three alluvial fans were detected in the study area according to the drainage stream flow. The areas and the shape of these fans was measured and divided into the stage of development in the basin of Quwaisi valley Fig.(3) .

## 3-The third layer

Relations are created and used by (Strahler,1964) to measure the morphometric properties of the surface basins was used to create morphometric digital layer .The Arc view GIS v.3.3 software saves the time when calculating the morphometric measurement and to create tabular data that are used in the morphometric analysis.

The Quwaisi valley basin was divided into three basins according to fans developments. A morphometric analysis was run for each secondary basin

to find the morphometric properties that help to find the suitable sites for artificial recharging according to Fig.(3),as listed by table(1) below:

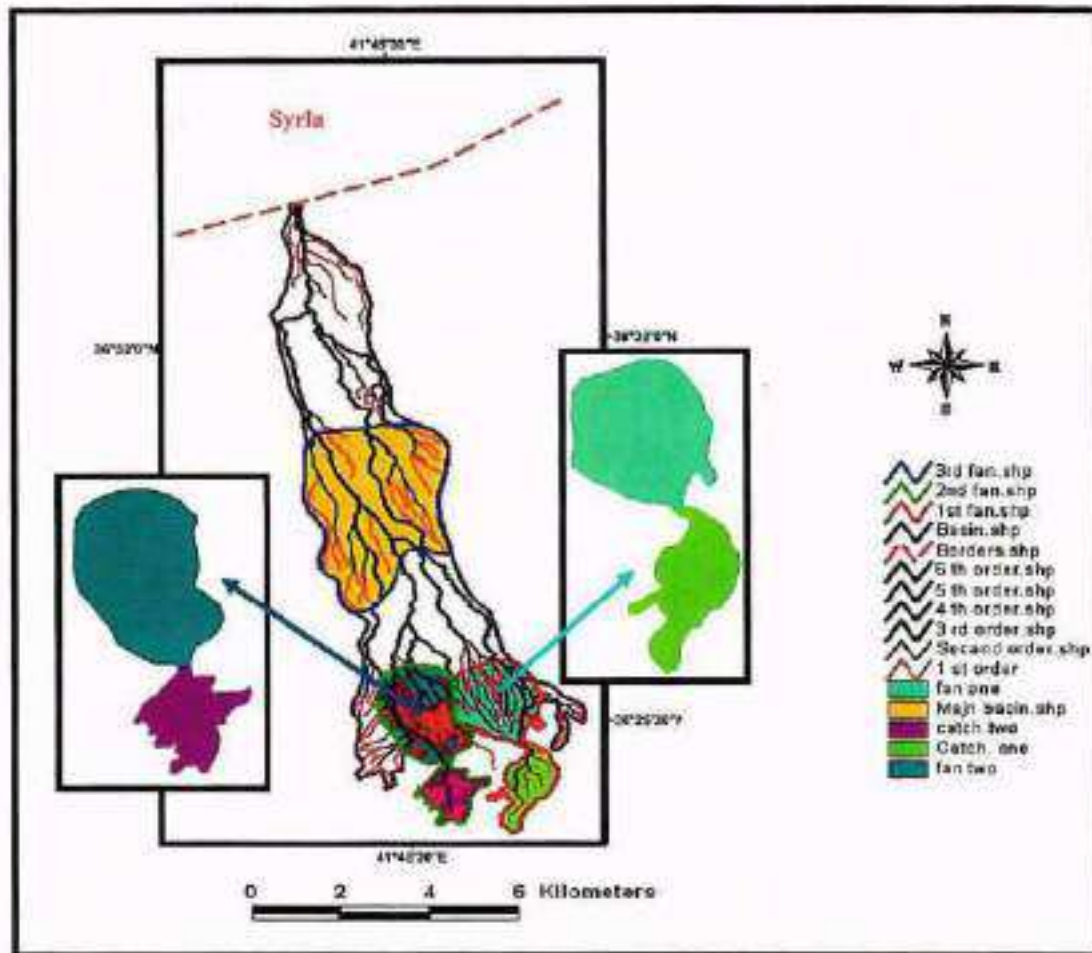


Fig.(3) :The alluvial fans that detected in the study area

### Morphometric analysis results

#### 1-Aerial and Formal Characteristics

These characteristics were considered as principal steps for studying basins, thus these characteristics into :

##### a- Area consistency ratio

This ratio refers to the basin convergence or diverge range from the circular shape and its value ranges between (0-1).The high values that approach from (1) represent that the basins have circular shape like first basin and second basin (0.6,0.63 respectively).These values demonstrate that these basins have irregular discharge but the area consistency ratio for the third basin was (0.21) and this value represents that this basin has regular discharge.

Table(1): Morphometric characteristics for Quwaisi basins

| Basins                          | 1 <sup>st</sup> basin | 2 <sup>nd</sup> basin | 3 <sup>rd</sup> basin |
|---------------------------------|-----------------------|-----------------------|-----------------------|
| Basin diameter (km)             | 6.45                  | 7.13                  | 48.14                 |
| Basin area (km <sup>2</sup> )   | 1.98                  | 2.58                  | 40.1                  |
| Basin length (km)               | 2.6                   | 2.97                  | 11.6                  |
| Fan area (km <sup>2</sup> )     | 2.28                  | 4.03                  | 10.31                 |
| Area consistency ratio          | 0.6                   | 0.63                  | 0.21                  |
| Circumference consistency ratio | 1.3                   | 1.25                  | 2.1                   |
| Basin form factor               | 0.29                  | 0.29                  | 0.29                  |
| Basin elongation                | 0.62                  | 0.62                  | 0.62                  |
| Bifurcation ratio               | 3.21                  | 3.34                  | 3.15                  |
| Stream order                    | 4                     | 4                     | 5                     |
| Longitudinal drainage density   | 3.11                  | 3.18                  | 3.35                  |
| Average fans slope              | (4-7)%                | (4-7)%                | (1-4)%                |

#### b- Circumference consistency ratio

This ratio is equal to the upset root mean square for the area consistency ratio thus its values are higher than one and these values mean that the basins shape converges from the circular shape and diverge from the rectangular shape table(1).

#### c- Basin form factor

The value of this factor represents the speed access of flood wave to the main canal and its value ranges between (0-1).The value of this factor for all basins was the same and equal to (0.29), and this value was an account from (0) that mean the access delay of the discharge to the main stream and this value was very impertinent when choosing artificial recharging sites to guaranty storing the biggest amount of annual runoff in aquifers beneath the Quwaisi valley basin.

#### d- Basin elongation

This characteristic controls the amount of annual runoff that flows in the main stream (Andres,1989) and its value ranges between (0-1).The value of this characteristic for all basins was the same and equal to (0.62) and this value



was an account from (1) that means the main canal which receives a massive amount of annual runoff.

## 2- Drainage Network Characteristics

These characteristics clarify the hydrologist formula and the parts of stream network. These characteristics include:

### a- Bifurcation ratio

This ratio controls the average of discharge and its value ranges between (5-3) for normal basins. (McCullaph,1986) proved the relationship between the period of discharge and the bifurcation ratio whenever this ratio approach to (3) and that means an increase of the amount discharge, when the bifurcation ratio runs for all basins the values approach to (3.21,3.34,3.15) respectively, and that means the biggest amount of discharge that access to main stream flow of Quwaisi valley basin.

### b- Stream order

The study of the stream order is very important to know the amount of discharge and this property reflects the erosion and deposition ability of the basins stream order (Strahle,1964).The stream order of the three basins was (4,4,5) respectively as shown in table (1) that means the biggest amount of discharge flow as annual runoff.

### c- Longitudinal drainage density

The value of this characteristic represents the flow speed and the average of discharge. (Andres,1989) proved that the flow speed increased when the discharge increase. When the Longitudinal drainage density runs for all basins, the values approach to the lower values as shown in table(2), (3.11,3.18,3.35) respectively and that means the major part of all basins reality are a low slope and this property permits to infiltrate the impassive amount of discharge to aquifers beneath the Quwaisi alluvial fans.

Table(2): Longitudinal drainage density ranges (Strahle,1964)

| Longitudinal drainage density | ranges (km/km <sup>2</sup> ) |
|-------------------------------|------------------------------|
| Low                           | 3-4                          |
| Medium                        | 4-12                         |
| high                          | < 13                         |

### Selection of the best sites and the artificial recharging method

A high permeability soil was represented by the alluvial fans lands form was chosen to execute the artificial recharging in the study area as shown in Fig.(4). These alluvial fans include four preamble alluvial facies (proximal facies, mid facies, outer facies, and fringe facies respectively) .The total area of alluvial fans in the study area was (16.62) km<sup>2</sup>.

The artificial recharge operation was done by selecting a suitable rain water harvesting method like a series stone ditches construct on the valley in the alluvial fans zone Fig.(5). These stone ditches obstruct the seasonal run off subsequently extension the infiltration period inside the alluvial fans material.

### Simulation case study using ERDAS IMAGIN V.11

A stone ditch was selected Fig.5 to run a simulation model using (ERDAS IMAGIN V.11).The cross section profile for the selected stone ditch was excavated from the digital elevation model (DEM) for the study area using (Global Mapper v.11) software. From Fig.(6) and cross section profile, the engineering elements for designing the stone ditch were calculated (designing height=3m,detch length=320m) and used in the simulation. The data base development for the study area and the engineering elements for designing the stone ditch was run in (ERDAS IMAGIN V.11) software and the simulation case study was done for a selected stone ditch Fig.(7).

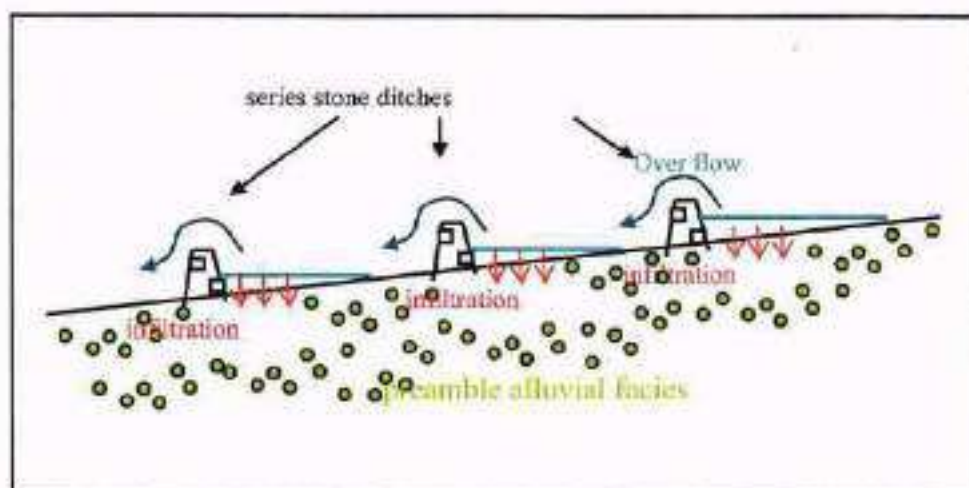


Fig.(4): Artificial recharging using a series stone ditches method

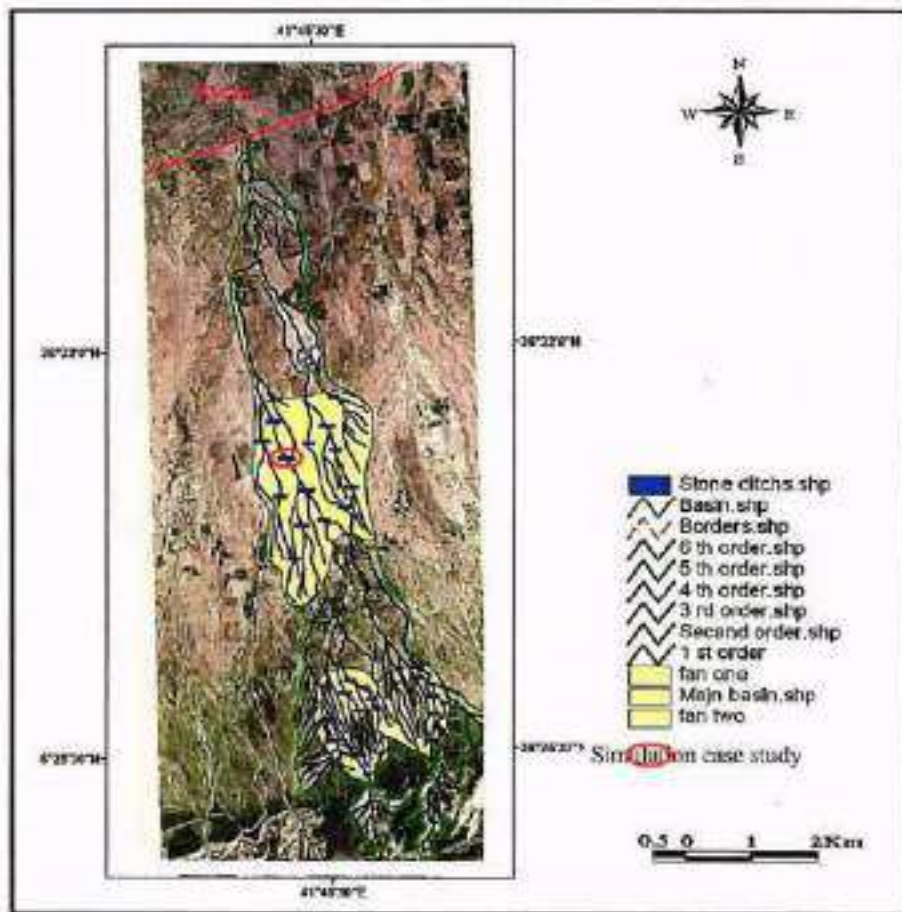


Fig.(5):Series stone ditches construct on the valleys in the alluvial fans zone

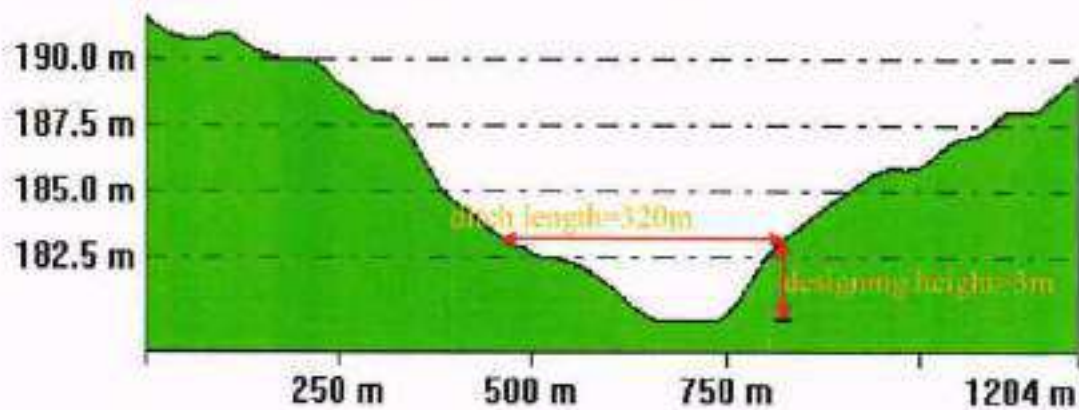


Fig.(6): Cross section profile for selected stone ditch site



Fig.(7):Simulation case study for a selected stone ditch

### Conclusion

One of the purposes of fluvial morphometry is to derive information in quantitative form about the geometry of the fluvial system that can be correlated with hydrological information. This research accredits on the geographical information system programs. Arc View v.3.3 and Global mapper v.11 and ERDAS IMAGIN V.11 software were used to prepare digital morphometric database that simulates the artificial recharging requirements in the study area represented by Quwaisi valley basin. The morphometric characteristics indicate that the Quwaisi valley basin was very accordant to adjective the artificial recharging operation in the alluvial fans zone that has a  $(16.62)\text{km}^2$  as a total area which represents the recharging area.

A suitable rain water harvesting method was represented by series stone ditches that construct on the main valley in the alluvial fans zone was selected to execute the artificial recharging for the seasonal run off. The fans zone was very good area to execute the artificial recharging because it has a penetrating material represented by alluvial facies.

A morphometric database and the engineering elements (designing height=3m,detch length=320m) were calculated to design the stone ditch that was selected to run the simulation case study.

The advantage of using the aquifers beneath the study area as a subsurface tanks (when the artificial recharging operation) was implemented. These aquifers have powerful capacity, possibility of separate the stored water on a large area under the surface and no evaporation loss. The stored water was not contaminated and whit no need to conserve these tanks.

**References**

- Alachander, D., Alaguraja, P., Sundaraj, P., 2010. Application of remote sensing and GIS for Artificial Recharge Zone in Sivaganga District, Tamilnadu, India, international Journal of Geomatics and Geosciences, Volume 1, No.1, 2010, 84-96pp.
- Anbazhagan, S., 2002. Remote sensing and GIS based Hydrological studies in Kinzing Basin, Germany, Conference on (IT, enabled spatial data services), center of remote sensing, Bharathidasan University, Trichy, India. 218-222pp.
- Andres, G., 1989. The Nature of the Environment, 2nd Ed., Basil Black Will Ltd., Oxford, 284p
- Arun, K., 2002. Integrated remote sensing and GIS in groundwater recharge investigation and selection of artificial recharge sites in hard rock terrain, international Journal of Geomatics and Geosciences, Volume 2, No.1, 2002, 62-74pp.
- Georgiadou, Y., 2004. Principles of Geographic Information system, The International Institute for Geo-Information Science and Earth Observation (ITC), Hengelose street 99, P.O. Box 6, 7500 AA Enscheda, The Netherlands.
- Girsh, M., 2008. Delineation of potential sites for water harvesting structures using remote sensing and GIS. Journal of Indian soc. Remote Sensing, December, 2008, 323-334pp.
- McCullagh, P., 1986. Modern Concept in Geomorphology, Oxford Univ. Press. Oxford, England.
- Strahler, A. N., 1964. Quantitative Geomorphology of Drainage Basins and Channel Network: In a book of applied hydrology, edited by Chow, V.T., Mc Graw-Hill, New York.

## Indirect Spectrophotometric Determination of Fluoride Ion in Waters and Various Samples

Nief Rahman Ahmad

Department of Environmental Technology  
College of Environmental Sciences & Technology  
University of Mosul, Mosul-Iraq

(Received 20/11/2012, Accepted 23/5/2013 )

### Abstract:

An indirect spectrophotometric method for the determination of fluoride ion has been developed. The method is based on the bleaching action of fluoride ion on the color of Ti(IV) with 2-hydroxy-1-(2-hydroxy-4-sulfo-1-naphthylazo)-3-naphthanic acid (HHSNNA) complex with the decrease in color intensity is proportional to the concentration of fluoride ion . Molar absorptivity is  $0.38 \times 10^3 \text{ l. mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$  at wavelength 685 nm. Beer's law is obeyed in the concentration range of 0.2- 3. 6  $\mu\text{g/ml}$ . The method is applied successfully for determination of fluoride ion in different real water samples, different brands of toothpastes, pharmaceutical preparations and various brands of tea infusions. The proposed method was compared favorably with sulphosalicylic acid-Fe III method.

**Keyword:** Fluoride ion, Spectrophotometric, Water, Various samples.

### التقدير الطيفي غير المباشر لايون الفلوريد في نماذج بيئية مختلفة

نايف رحمان احمد

قسم تقانات البيئة / كلية علوم البيئة وتقاناتها / جامعة الموصل

### الملخص

تم تطوير طريقة طيفية غير مباشرة لتقدير ايون الفلوريد. تعتمد الطريقة على إخمات لون معقد التيتانيوم-HHSNNA بواسطة ايون الفلوريد حيث تتناسب شدة الإخمات مع تركيز ايون الفلوريد (0.2-3.6) مايكروغرام/مل وان الامتصاصية المولارية للطريقة هو  $0.38 \times 10^3 \text{ لتر.مول}^{-1} \cdot \text{سم}^{-1}$  عند الطول الموجي 685 نانومتر. وطبقت الطريقة بنجاح لتقدير ايون الفلوريد في نماذج مختلفة من المياه ومعاجين الأسنان وغسول الفم وحبوب الفلوريد وفي نماذج من الشاي الأسود والأخضر. تم مقارنة الطريقة المقترحة مع طريقة حامض السلفوساليسليك - الحديد الثلاثي .

## Introduction

Fluoride is very much essential for healthy growth of teeth and bones if it presents between 0.6 and 1.5 ppm in drinking water. If its level is higher than 1.5 ppm, this causes dental and skeletal fluorosis, decalcification, and nervous disorder, but if it is less than 0.6 ppm, this will cause bones and teeth to be fragile (Dutta, et al., 2010 and Farajzadeh, 2004). Fluorosis is a crippling disease which equally widespread in underdeveloping and developed countries (Groth, 1975). At present, different experimental data have uncertainty as to whether fluoride has carcinogenic properties for humans, and also it is more toxic than Pb and less than As. (Tokalioglu, et al., 2001). The lethal dose for adults is 0.2-0.35 gm F<sup>-</sup> per kg body weight. Fluoride is widely used in various branches of industry (Tokalioglu, et al., 2004). Fluorides are released into the environment naturally through the weathering of minerals, industrial products, and phosphate fertilizer (Okibe, et al., 2010). The methods for the determination of fluoride fall into three principle groups: classical (titrimetric and gravimetric) (Williams, W, 1979) potentiometric (Tokalioglu, et al., 2004), and spectrophotometric (Terri, et al., 1974, Okazaki, et al., 1992). The potentiometric methods are most widely used for the determination of fluoride, but they are not so good in low level fluoride samples (Dutta, et al., 2010, Tokalioglu, et al., 2001, Kalayci, et al., 2003 and Dressler, et al., 2003). Therefore, the use of spectrophotometry is still under investigation. Spectrophotometric methods can be classified into two categories; Direct methods based on mixed ligand complex formation (Okibe, et al., 2010, Terri, et al., 1974, Okazaki, et al., 1992, Hargreaves, et al., 1970 and Snell, 1981) and indirect methods based on substitution of colored complexes with F<sup>-</sup> (Farajzadeh, 2004, Sandulescu, et al., 1996, Reddy, et al., 2010, Kokot, et al., 1998, Suresha, et al., 2006, Javad, et al., 2009 and Krishna, et al., 2006). Several other methods have been reported for the determination of fluoride, such as titrimetry (Selig, 1972, British pharmacopeia, 2009 and United state pharmacopeia) and gravimetry (Williams, 1979 and Vogel, 1972). HHSNNA (2-Hydroxy-1-(2-hydroxy-4-sulpho-1-naphthylazo)-3-naphthoic acid) has been proposed as an indicator for the EDTA titrations of calcium and magnesium (West, 1969). In this work, the reaction between Titanium (IV) and HHSNNA was used for the determination of fluoride in real water samples, different brands of toothpastes, pharmaceutical preparations and various brands of tea infusions.

## EXPERIMENTAL

### Apparatus:

A Genway 6405 UV / visible spectrophotometer with 1.0 cm quartz cells and Genway 3310 pH meter were used.

**Reagents:**

All chemicals used were of analytical or pharmaceutical grade. All glassware were soaked in nitric acid for 24 hrs, rinsed with distilled water before use.

**Titanium stock solution (100) ppm (Vogel, 1974):**

This solution was prepared by fusing 0.167 gm of  $TiO_2$  with 1.5 gm of  $K_2S_2O_7$ . The melt after powdering extracted by cold dilute (0.1 N)  $H_2SO_4$  and diluted to 1l by dilute  $H_2SO_4$ .

**Titanium working solution (10) ppm:**

This solution was prepared by diluting 10 ml of stock solution to 100ml with dilute  $H_2SO_4$  in a volumetric flask.

**HHSNNA reagent solution :**

This solution was prepared by dissolving 0.035 gm of the compound in 25ml ethanol and complete to 100 ml by distilled water in a volumetric flask .

**Buffer solution (pH 4)(Perrin, et al, 1974):**

This solution contains 15ml of glacial acetic acid and 35 gm of hydrated sodium acetate. It was then diluted to 250 ml by distilled water in a volumetric flask.

**Fluoride stock solution(100ppm):**

This solution was prepared by dissolving 0.221gm of sodium fluoride (previously ignited at  $400\text{ }^{\circ}\text{C}$ ) in 1l distilled water (Marczenko, 1976). All fluoride solutions were stored in polyethylene containers (Javad, et al, 2009).

**Fluoride standard solution (10ppm):**

This solution was prepared by diluting 10 ml of stock solution to 100ml with distilled water in a volumetric flask.

**Recommended procedure:**

A 5 ml of 10 ppm Titanium solution was transferred into a 25 ml calibrated flasks followed by addition of 3 ml of pH4 buffer solution and aliquots of sample solution containing 5-90  $\mu\text{g}$  of fluoride , then followed by 5 ml of HHSNNA solution. Next, it is dilute to volume with distilled water, mixed well and allow to stand for 5 minutes at room temperature. Finally, a measurement of the absorbance was conducted at 685 nm against a reagent blank containing no titanium and fluoride.

**Sampling:**

Drinking water samples were taken from different provinces in Iraq, Cyprus and Zim-Zim water samples from Saudi Arabia. After the water samples were transported to the laboratory. Fluoride analyses were performed



immediately. The bottled water, tea and toothpaste samples of different brands were purchased from local markets.

#### **Determination of fluoride in water samples:**

*Ten samples of drinking waters and six of natural waters were selected.* After shaking the bottle of water, 10.0 ml sample was taken, and fluoride concentrations of all samples were determined in duplicate using recommended procedure and sulphosalicylic acid-Fe(III) method (Marczenko, 1976).

#### **Determination of fluoride contents in toothpaste samples:**

For the determination of fluoride in toothpaste samples, 0.5g of the sample was weighed into 100 ml beaker. 25 ml of distilled water was added to the samples, the mixture was boiled thoroughly for 5 min. Cooling and transference of 50ml volumetric flask and dilute to the mark using distilled water, 10.0 ml sample was taken, and fluoride concentrations of all samples were determined in duplicate using recommended procedure and sulphosalicylic acid-Fe(III) method (Marczenko, 1976).

#### **Determination of fluoride in tea infusions:**

Two grams of dried tea sample were placed into a beaker. Then 50 ml of boiling distilled water was added and the mixture left on a water bath for extraction of fluoride for 30 minutes at 80C°. At the end of the infusion period, the tea was sieved, washed with water, and the tea extract was diluted to 100ml, a 10.0 ml sample was taken, and fluoride concentrations of all samples were determined in duplicate using recommended procedure and sulphosalicylic acid-Fe(III) method (Marczenko, 1976).

#### **Determination of fluoride tablets (SINAFLOR):**

Ten tablets were weighed and powdered. An amount of the powder equivalent to 1mg of fluoride was weighed into 100ml volumetric flask containing about 75 ml of distilled water. It was shaken thoroughly for about 20-25 minutes, filtered through a what man filter paper No. 40 to remove the insoluble matter and diluted to the mark with distilled water. 10 ml of this solution was treated as mentioned under recommended procedure and sulphosalicylic acid-Fe(III) method (Marczenko, 1976).

#### **Results and Discussions**

The reaction of titanium with HHSNNA has been investigated and the results indicated that the mole ratio of titanium to HHSNNA is 1:2 complex(Nief, 2002). This reaction has been used for the determination of titanium spectrophotometrically in aqueous solution of pH4 at 685nm (Nief, 2002). This method was adopted for determination of fluoride through measurement of the quantitative decrease in the absorbance of the Ti-HHSNNA complex (bleaching the color of the complex), at 685 nm Fig.(1).

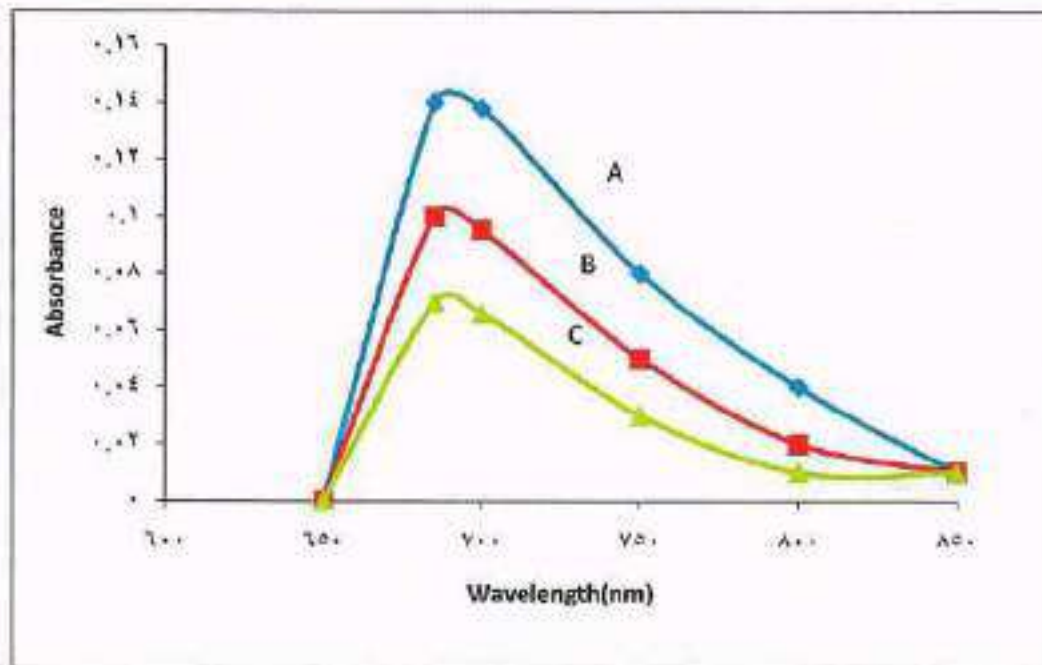
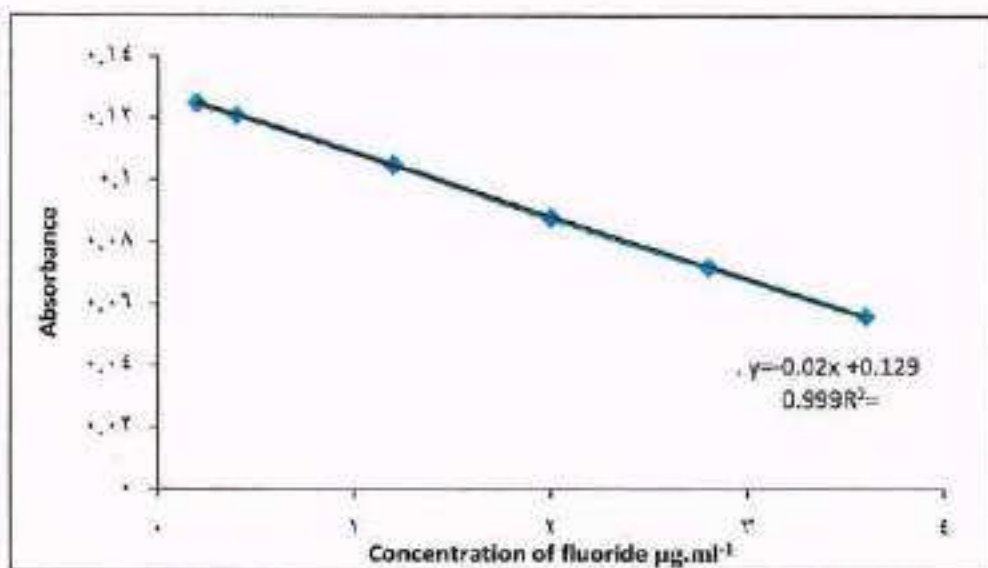


Fig.(1) :Absorption spectra of A : Ti-HHSNNA complex(50 $\mu$ g Ti) against reagent blank. B: Ti-HHSNNA complex(50 $\mu$ g Ti +30 $\mu$ g fluoride) against reagent blank. C: Ti-HHSNNA complex(50 $\mu$ g Ti +90 $\mu$ g fluoride)against reagent blank.

Employing the conditions described in therecommended procedure, a linear calibration graph of fluoride was obtained Fig.(2) which shows that Beer's law was obeyed over the concentration range 0.2-3.6 $\mu$ g/ml with correlation coefficient of 0.999, intercept ion of 0.129 and slope of 0.020. The conditional molar absorptivity of the product formed and sandell's sensitivity were found to be  $0.38 \times 10^3 \text{ L.mol}^{-1}.\text{cm}^{-1}$  and  $0.05 \mu\text{g}/\text{cm}^2$  respectively.



Fig(2): Calibration graph of fluoride ion .

The accuracy and precision of the method was established by analyzing the pure fluoride solution at three different levels. The average recovery which is a measure of accuracy is  $100 \pm 0.95$  revealing high accuracy of the method. The relative standard deviation (RSD) which is an indicator of precision is better than  $\pm 2\%$ . The results are compiled in Table[1].

**Table [1]: Optical characteristics and statistical data for regression equation of the proposed method.**

| Parameters   | Value              |
|--|--------------------|
| $\lambda$ max (nm)   | 685                |
| Beer's law limit ( $\mu\text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$ )                      | 0.2-3.6            |
| Molar absorptivity ( $\text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ ) | $0.38 \times 10^3$ |
| Correlation coefficient ( $r^2$ )  | 0.999              |
| Regression equation ( $Y = a \times + b$ )                                   |                    |
| Slope (a)  | - 0.02             |
| Intercept (b)  | 0.129              |
| Recovery %   |                    |
| Relative standard deviation (%)  | $100 \pm 0.95$     |
|  | $< \pm 2$          |

#### Application to real samples

To evaluate the efficiency of the proposed method, it was used in determination of fluoride content of six natural water samples and ten tap water were selected from different sources and their fluoride contents were analyzed by the proposed method. The results were also compared statistically by student t-test with those obtained by sulphosalicylic acid-Fe(III) method (Marczenko.Z, 1976). at 95% confidence level. The calculated t- values did not exceed the theoretical values indicating that there was no significant differences between the precision of the proposed and literature methods as cited in table[2].

**Table[2]:Determination of fluoride ion in water samples.**

| Sample                 | Amount of fluoride $\mu\text{g/ml}$ * |                               | t-value |
|------------------------|---------------------------------------|-------------------------------|---------|
|                        | Proposed method                       | Sulphosalicylic-Fe(III)method |         |
| Arbil (Tap water)      | 0.56                                  | 0.57                          | 1.14    |
| Akra(Tap water)        | 0.62                                  | 0.61                          | 1.9     |
| Karkok(Tap water)      | 0.62                                  | 0.62                          | 1.56    |
| Zako(Tap water)        | 1.06                                  | 1.05                          | 1.86    |
| Baghdad(Tap water)     | 0.56                                  | 0.55                          | 1.67    |
| Mosul(Tap water)       | 0.65                                  | 0.64                          | 1.95    |
| Zim-Zim water          | 1.01                                  | 1.0                           | 1.8     |
| Bottled water (Life)   | 1.5                                   | 1.48                          | 1.03    |
| Akra(zhrk spring)      | 0.15                                  | 0.14                          | 1.78    |
| Msherfa(well water)    | 0.55                                  | 0.54                          | 1.83    |
| Arbil( alkarak spring) | 1.25                                  | 1.25                          | 1.55    |
| Arbil(Alzapalkaber)    | 0.6                                   | 0.58                          | 1.68    |
| Mosul (well water)     | 0.85                                  | 0.83                          | 1.96    |
| Mosul (well water)     | 0.8                                   | 0.81                          | 1.56    |
| Cyprus(Tap water)      | 0.65                                  | 0.65                          | 0.56    |
| Shatt al-arab          | 2.1                                   | 2.08                          | 0.82    |

\*Average of ten determinations.

T values ( $n=10$ , at 95% confidence level tabulated value 2.262).

For the determination of fluoride in toothpaste samples, dried tea samples, pharmaceutical preparation (tablets) were analyzed by the proposed method, Table[3].

**Table[3]: Determination of fluoride ion in different samples**

| Sample                          | Amount of fluoride $\mu\text{g/ml}$ * |                               |
|---------------------------------|---------------------------------------|-------------------------------|
|                                 | Proposed method                       | Sulphosalicylic-Fe(III)method |
| Lipton(black tea)               | 0.185                                 | 0.186                         |
| Lipton(green tea)               | 0.265                                 | 0.267                         |
| Dried tea(local market)         | 0.180                                 | 0.182                         |
| Signal(toothpaste)(SAE)Egypt    | 2.25                                  | 2.25                          |
| Sanino(toothpaste)(EVYAP)Turkey | 2.1                                   | 2.09                          |
| Sensodyne(toothpaste)(GSK)UK    | 1.45                                  | 1.48                          |
| Sijal(Iraq)                     | 1.33                                  | 1.32                          |
| Tablets(Sinaflor) 0.45/tab      | 0.448/tab                             | 0.449/tab                     |

\*Average of six determinations.

### Conclusion

In this work, a spectrophotometric method was developed and validated for the determination of fluoride ion in pharmaceutical preparations (tablet), toothpaste, tea and different water samples. The method does not need heating or solvent extraction step. The method relies on the use of simple and cheap chemicals and techniques and can be used for routine determination and quality control of fluoride ion.

### References

- British pharmacopeia, 2009. Her Majesty, Stationary Office, London, P.5489.
- Dressler.V, Pozebon.D, Flores.E, Paniz.J and Flores.E, 2003; Determination of fluoride in coal using pyrohydrolysis for Analyte separation; J. Braz. Chem. Soc,14(2),334-338.
- Dutta. J., Nath. M., Chetia.M and Misra A.,2010. Monitoring of fluoride concentration in ground water of small tea gardens in sonitpur district, Assam, India; Correlation with physic-chemical parameters; International Journal of Chem Tech Research, 2(2), 1199-1208.
- Farajzadeh. M., 2004. An extractive-spectrophotometric method for determination of fluoride ions in natural waters based on its bleaching effect on the iron (III) - thiocyanate complex; Journal of the chinese chemical society, 51, 303-308.

- Groth.E, 1975. An evolution of the potential for ecological damage by chronic low level environmental pollution by fluoride; *Fluoride*, 8, 224.
- Hargreaves. H, Ingram. Gand Cox. D, 1970. The Amount Determination of fluoride in urine; *Analyst*, 95, 177- 180.
- Javad. Z, Akram. S, Azimi. G, and Ghasemi. J, 2009; Spectrophotometric determination of trace amount of fluoride using Al-Xylenol orange complex as a colored reagent; *Analytical Sciences*, 26, 1249-1253.
- Kalayci. S, and Somer.G,2003. Factors affecting the extraction of fluoride from tea; Application to three tea samples; *Fluoride*, 36(4), 267-270.
- Kokot. Z and Kupecawicz. B, 1998. Spectrophotometric method the determination of fluorides with Thorium(IV)-Quercetin -5-sulfonic acid complex; *Acta Poloniac Pharmaceutica-Drug Research*, 55(6), 423-428.
- Krishna. M and Desai. K, 2006.2-hydroxy-4-butoxy propiophenone oxime.as a spectrophotometric reagent for Fe(III); *J. Saudi Chem.Soc.*,10(1), 129-134.
- Marczenko. Z, 1976. Spectrophotometric determination of elements; Ellis Harwood Limited Chichester, p.258- 259.
- Nief. A. Rand Saleem. I., 2002. Spectrophotometric determination of Titanium in some pharmaceutical formulations; *J. Edu. Sci*, 14(3), 15-20.
- Okazoki. K, Mifune. M, Odu. J, Tanaka. YandSaito. Y, 1992. Spectrophotometric determination of fluoride ion with zirconium (IV) salt of tetra phenyl porphine tri sulfonate; *Analytical Sciences*, 8, 567-569.
- Okibe. F, Ekanem, E, Paul, Shallangwa. G, Ekwumemgbo. P, Sallaw. M and Abanka. O, 2010. Fluoride content of soil and vegetables from irrigation river. Galma, Zaria, Nigeria; *Australian Journal of Basic and Applied Sciences*, 4(4), 779-784.
- Perrin. D. D and Demposey. B, 1974. Buffer for pH and metal ion control; Chapman and Hall Ltd, London, pp.128-153.
- Reddy. V and Jyoth. J, 2010. A new spectrophotometric method for fluoride based on bleaching action of it on the color of AL(III)-Gallacetophenone phenyl hydrazone complex; *Analytical Chemistry, An Indian journal*, 9(1).
- Sandulescu. R, Florean. E, Roman. L, Mirel. S, Oprean. R and Sucin.P, 1996. Spectrophotometric determination of fluoride in dosage forms and dental preparations; *J.Pharm. Biomed. Anal*, 14, 951-958.
- Selig. W, 1972. The titration of milligram amount of fluoride, *Analyst*, 97, 734-739.
- Snell. F. D, 1981. Photometric and Fluorometric methods of analysis, Nonmetals; John Wiley and Sons, Inc, New York, p.373.
- Suresha. M, Abdul Galil. M, Gowtham. M and Nageudrappa.G, 2006. Spectrophotometric determination of fluoride in drinking and wastewater; *J. Saudi Chem. Soc*, 10(2), 219-224.

- Terri.L, and Morse. W, 1974. A spectrophometric determination of fluoride adapted for the freshman laboratory; *Journal of Chemical Education*, 51(10), 680-681.
- Tokalioglu. S, Kartal.S and Sahin.U,2004. Determination of fluoride in various samples and some infusions using a fluoride selective electrode ; *Turk. J. Chem*, 28, 203-211.
- Tokalioglu .S., Sahin. U., Kartal. S, 2001. Determination of fluoride and some metal ion levels in the drinking waters in Kayseri Province; *Turk.J. Chem*, 25, 113-121.
- The United State Pharmacopeia , 2009. 33-NF 28, P.4694.
- Vogel. A.I, 1972. A text book of quantitative inorganic analysis including elementary instrumental analysis, Third Edn, Longman London, pp.569-570.
- Vogel. A.I, 1974. Macro and semi micro qualitative inorganic analysis; 4<sup>th</sup>Edn. London, p.598.
- West. T. S, 1969. Complexometry with EDTA and related reagents, 3<sup>rd</sup> Edition. BDH Chemical Ltd poole, p.33
- Williams. N. J, 1979. Hand book of Anion determination; Butter worth and co. publisher, London, pp347-350.

## Using Nuclear Radiation to Enhance Negative Ion System for Air Purification

Rasheed M. Yousuf

College of Environmental Science and Technology  
Mosul University, Mosul, IRAQ  
Dr.rasheed2011@yahoo.com

(Received 15/12/2012, Accepted 23/5/2013 )

### Abstract

In this work, a domestic electrical system was designed and prepared to be used for air purification due to suspended pollutants including aerosol. Negative ion technique enhanced by nuclear radiation source was employed for this aim successfully. The system was tested using tobacco cigarette smoke enclosed by a glass container, a photo cell and a lamp fixed opposite each other on the outer sides of the container to determine the dimness inside it due to the suspended smoke. The negative ion device cleans the air within average time of 7 minutes with an efficiency of 66 %. The nuclear radiation ameliorates the negative ion system by extra 14 % such that the smoke particles were precipitated within few minutes (of average time 4 minutes), the overall efficiency of the enhanced system becomes 80 %.

**Key words:** Aerosol, Nuclear radiation, Negative ions, Air purification, Environment.

**PACS:** 20. , 29.25Ni, 29.25Rm, 29.25Bx

### استخدام الإشعاع النووي لتعزيز منظومة الأيونات السالبة لتنقية الهواء

رشيد محمود يوسف

كلية علوم البيئة وتقاناتها

جامعة الموصل، الموصل، العراق

### الملخص

تم في هذه الدراسة تصميم منظومة الكترونية ثم صنعت محلياً لغرض استخدامها في تنقية الهواء من الملوثات العالقة والهباء العالق ( الأيروسول). وقد وضفت بنجاح لهذا الغرض منظومة توليد الأيونات السالبة معززة بمصدر للإشعاع النووي. ثم فحصت المنظومة المستحدثة باستخدام دخان السكاير ( التبغ ) محصور ضمن حاوية زجاجية، وقد ثبتت خلية ضوئية على الجانب الخارجي للحاوية لمواجهة لمصدر ضوئي على الجانب الآخر، لغرض تحديد درجة العتمة الناتجة عن وجود الدخان المعلق في الهواء داخل الحاوية.



لقد نجح جهاز الأيونات السالبة في تنظيف الهواء من العوالق ضمن معدل زمني قدره ( 7 ) دقائق بكفاءة مقدارها ( 66 % )، كما ساهم الإشعاع النووي في تحسين أداء منظومة الأيونات السالبة بنسبة إضافية قدرها ( 14 % )، إذ تم ترسيب دقائق الدخان العالقة في الهواء ضمن فترة زمنية قدرها عدة دقائق ( بمعدل زمني قدره ( 4 ) دقائق )، فأصبحت الكفاءة الإجمالية للمنظومة المعززة حوالي ( 80 % ) .

كلمات المفتاح: الهباء الذري، الإشعاع النووي، الأيونات السالبة، تنقية الهواء.

## Introduction

Interest in the effects of climate was present long before the birth of molecular biology. As early as the second century B.C. the Greek physician Claudius Galenus recommended permanent seaside residence with breathing exercises for patients who suffered from pulmonary disease. For centuries thereafter areas characterized by high level of negative air ionization, such as the mountains and seashores were touted as treatment for all people. The extent to which climate has been applied as therapy is impressive but at the same time limited. Spas have always been perceived as panaceas of modest, though definite, value (Yates, et al., 1986).

There is an increased concern over the quality of the environment including the air. Pollutants and air conditioning deplete the negative ions ordinarily available in the air and alter the ratio of positive to negative ions.

## Negative ions and health:

Atoms, molecules and particles in the air can either gain or lose electrons in the ionization process. Common methods of producing air ions include such sources as cosmic radiation, nuclear radiation, ultraviolet rays, coronal discharges, the shearing of droplets in waterfalls, electric fields, and thermionic emissions. Air ions are formed when these forces displace an electron from a molecule of one of the common gases. The residual molecule remains positively charged while the free electron joins with an adjacent molecule which becomes negatively charged. Ions attach to water molecules and therefore combine with moisture in the air forming the negative air ions  $CO_2-(H_2O)_n$  and  $O_2-(H_2O)_n$  and their positive ion counterparts, with  $n = 2$  to 8 (Krueger, et al., 1982). When ions enter the lungs, it is likely that they do so in combination with water molecules as inhaled air contains 90% - 99% humidity (Ingelstedt, 1956).

A Russian investigator, Sokolof (1904), reported a relationship between air ion concentrations and human health (Sokolof, 1904), this was confirmed by (Steffens, 1910).

Because of radioactive and cosmic radiation, the air always contains varying concentrations of both positive and negative ions. The molecular cluster ions which are formed by numerous ion molecule reactions, are usually called small ions. The interest in air ions has mainly been aroused by the possible effects of ions on human beings, animals, and plants (Krueger and Reed, 1976).

Once radioisotopes, such as alpha positive ions, enter the body, the dose is delivered to surrounding tissue without any intervening absorption. Any internal exposure is obviously minimized by restricting the amount of radioisotope that may accidentally enter the body (Knoll, 1979).

A widely expressed argument is that negative ions have beneficial effects while positive ions are assumed to be harmful (Lehtimaki and Graete, 1986).

Air ion concentration can be regarded as an indicator of air quality. The concentration of natural air ions is dependent on two important factors, radioactivity of the air and the concentration of aerosol particles. On the other hand, artificial air ionization can be used in removing particles (Whitby and Liu, 1966), and radon decay products (Bigu, 1983), from the indoor air. Thus, the studies with air ions are connected to the research of indoor air quality.

The natural radionuclides of concern are mainly of  $^{238}\text{U}$ ,  $^{232}\text{Th}$  or its progenies and  $^{40}\text{K}$ . High concentration of natural radionuclides in building materials can result in high dose rates indoors. Exposure to low level radiation may lead to somatic infirmities, like cancer and genetic defects such as mutation and chromosome aberrations (Hussain, et al., 2010).

The important radiological consequences of natural radioactivity in the rocks and soils of mines are two-fold: first the effect of gamma ray on the body, and second, the effect on the lung tissue by  $^{222}\text{Rn}$  decay product (Najam, et al., 2011). These nuclides are mostly alpha emitters, then produce a harmful aerosol.

There are different ways for protection from gamma ray, one of them is through the use of radiation shields. A radiation shield is anything that creates a barrier between a person and the radiation source (Mheemeed, et al., 2011).

Even many environmentally well defined and reported studies present major methodological flaws. For instance, Delcanu and Stamatiu (1985) demonstrate a lessening or disappearance of symptoms of depression, anxiety, irascibility, headache, and insomnia in 112 psychiatric patients (Yates, et al., 1986).

Negative ions are numerous on mountains and beside waterfalls. Which is why you feel on top of the world when you are at these places. They are also rich in the air after thunderstorms. This explains why you feel refreshed afterwards, whereas before the storm it is the positive ions in the air that have a heavy effect on you. It is the negative ions that have a tonic effect on the nervous system, while positive ions have the opposite effect (Delcanu and Stamatiu, 1985).

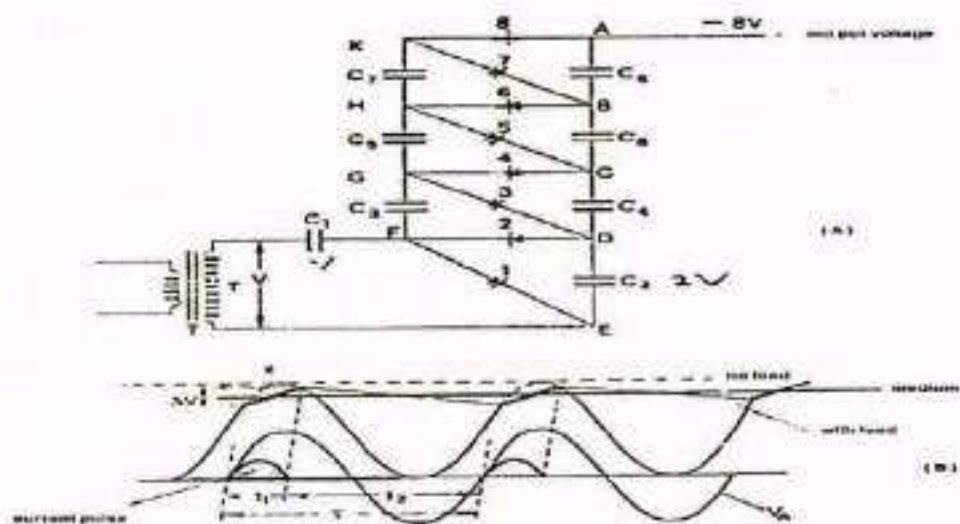
It was Professor Kreuger of University of California who discovered that positive ions stimulate the body to produce a hormone called serotonin (Yates, et al., 1986). This hormone has profound effects on our system affecting our sleep and our mood. High levels of serotonin are associated with depression and the unpleasant feeling we experience in heavy weather.

Work carried by Professor Sulman showed why some allergic reactions, e.g. hay fever seem to benefit from negative ionization. He observed that negative ions actually reduced the histamine level in the blood (Yates, et al., 1986).

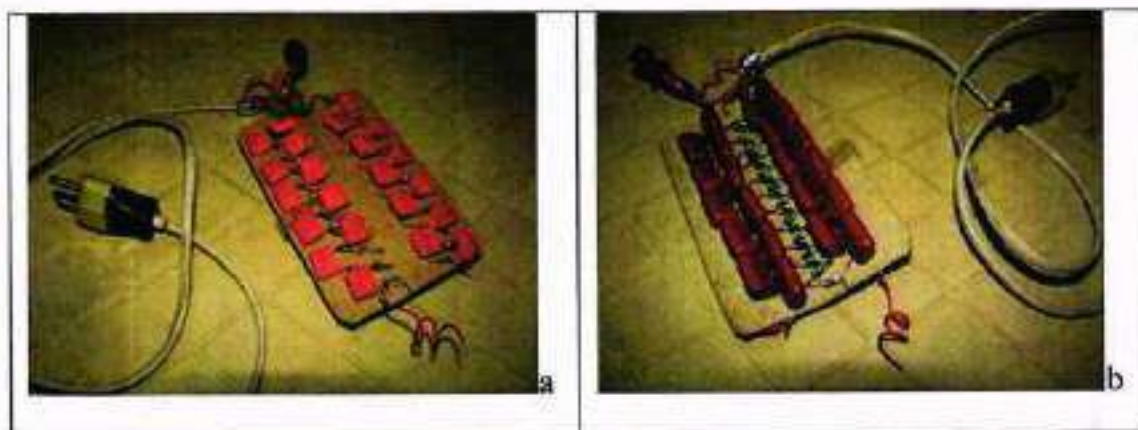
Plastics, man made synthetic clothing and furnishings, electrical and electronic equipment, polluted air, air conditioned offices, and structural steel buildings work to drain away the invigorating negative ions, leaving an imbalance of those depressing positive ions.

### **Experimental:**

In this work, a negative ion generator was designed, using voltage doublers and cascade electric circuits, according to voltage multiplier of Cockcroft-Walton type, consists of (22) stage arranged in cascade circuits. Figure (1) shows a diagram of similar design consists of (8) stage arranged in cascade circuits, and the wave form of the output (Alkababchi, et al., 1982). While figure (2) shows the picture of the prepared negative ion generator. Figure (3) gives the sketch diagram of the experimental setup used in this work. figure (4) shows a picture of the prepared system and the experimental setup.



**Fig. 1.** The diagram of Cockcroft-Walton voltage multiplier. (A) Cascade circuits. (B) The wave form of the output (<http://www.n.ion.com>)



**Fig. 2.** (a) Upper side of the negative ion generator. (b) Lower side of the negative ion generator.

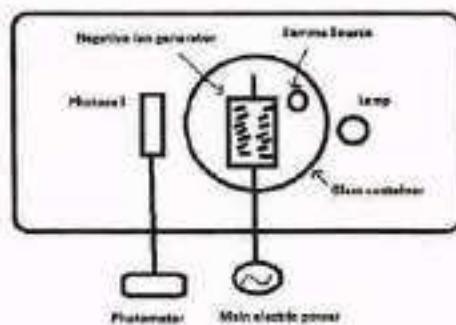


Fig. 3. Sketch diagram of the experimental setup.



Fig. 4. A picture of the prepared system and the experimental setup.

The capacitive reactance ( $X_c$ ) of each stage in the Cockcroft-Walton voltage multiplier can be calculated by the equation:

$$X_c = \frac{1}{2\pi f c} \quad (1)$$

Where  $f$  is the electric current frequency,  $C$  is the electric capacity.

While the electric current ( $I$ ) at the same stage can be calculated using the voltage ( $V$ ) by the equation :

$$I = \frac{V}{X_c} = 2\pi f c V \quad (2)$$

Then the power ( $P$ ) also can be calculated by the equation:

$$P = I \times V = 2\pi f c V^2 \quad (3)$$

The designed system consists of ( 22 ) diode, each one carried a trade symbol (4007), with characteristics of (current = 1 A ) and ( voltage = 1 kV). As well as ( 22 ) capacitance, each one of capacity equal ( 24.72 nF ). The main voltage input was (220 V) with frequency (50 Hz). So the output voltage was about ( 4840 V ), the current of each stage according to equation (2) was about (1.708 mA) and the power according to equation (3) was (0.3759 Watt).

The range of the total current of the system was (27 – 37) mA, while the range of the total power of the system was about (6 - 8) watt.

### Results and discussion:

In order to determine the efficiency of the system. The measurements were repeated three times called ( L1, L2 and L3) for each one of the three arrangements of the system. In the first one: the test was done without the effect of the negative ion generator or any nuclear radiation source; at the second one: the system includes the negative ion generator only, and the third arrangement includes the negative ion generator enhanced by the gamma radiation source  $^{60}\text{Co}$  of activity (1) micro Curie. Each test done using cigarettes smoke enclosed by a glass container, the smoke was precipitated within a period of time as indicated in table (1), the results of smoke precipitation were given as: (a) Results without negative ion generator. (b) Results using negative ion generator. (c) Results using negative ion generator and radiation source together.

**Table 1.** The results of smoke precipitation. **a** Results without negative ion generator. **b** Results using negative ion generator. **c** Results using negative ion generator and radiation source together.

**a**

| t (min) | Without negative ion device |             |             | Average     |
|---------|-----------------------------|-------------|-------------|-------------|
|         | L1<br>(lux)                 | L2<br>(lux) | L3<br>(lux) | Lo<br>(lux) |
| 0       | 1300                        | 1500        | 1500        | 1433.3      |
| 1       | 1340                        | 1530        | 1534        | 1468        |
| 2       | 1360                        | 1560        | 1568        | 1496        |
| 3       | 1395                        | 1590        | 1602        | 1529        |
| 4       | 1445                        | 1620        | 1636        | 1567        |
| 5       | 1500                        | 1650        | 1670        | 1606.6      |
| 6       | 1510                        | 1680        | 1700        | 1630        |
| 7       | 1520                        | 1710        | 1730        | 1653.3      |
| 8       | 1540                        | 1740        | 1760        | 1680        |
| 9       | 1550                        | 1770        | 1790        | 1703.3      |
| 10      | 1570                        | 1800        | 1820        | 1730        |
| 11      | 1580                        | 1820        | 1836        | 1745.3      |
| 12      | 1600                        | 1840        | 1852        | 1764        |
| 13      | 1630                        | 1860        | 1868        | 1786        |
| 14      | 1680                        | 1880        | 1884        | 1814.6      |
| 15      | 1700                        | 1900        | 1900        | 1833.3      |
| 16      | 1740                        | 1920        | 1917        | 1859        |
| 17      | 1830                        | 1940        | 1934        | 1901.3      |
| 18      | 1870                        | 1960        | 1951        | 1927        |
| 19      | 1950                        | 1980        | 1968        | 1966        |
| 20      | 1960                        | 2000        | 1985        | 1981        |
| 21      | 2000                        |             | 2000        | 2000        |

**b**

| t (min) | With negative ion device |             |             | Average     |
|---------|--------------------------|-------------|-------------|-------------|
|         | L1<br>(lux)              | L2<br>(lux) | L3<br>(lux) | Li<br>(lux) |
| 0       | 1300                     | 1410        | 1400        | 1370        |
| 1       | 1400                     | 1490        | 1500        | 1463.3      |
| 2       | 1510                     | 1600        | 1620        | 1576.6      |
| 3       | 1620                     | 1720        | 1700        | 1680        |
| 4       | 1700                     | 1830        | 1760        | 1763.3      |
| 5       | 1850                     | 1900        | 1900        | 1883.3      |
| 6       | 2000                     | 1970        | 2000        | 1990        |
| 7       |                          | 2000        |             | 2000        |

**c**

| t (min) | With negative ion device and Nuclear radiation |             |             | Average   |
|---------|--|-------------|-------------|-----------|
|         | L1<br>(lux)                                    | L2<br>(lux) | L3<br>(lux) | Lir (lux) |
| 0       | 1380   | 1450        | 1430        | 1420      |
| 1       | 1510   | 1580        | 1540        | 1543.333  |
| 2       | 1630   | 1620        | 1670        | 1640      |
| 3       | 1840   | 1910        | 1880        | 1876.667  |
| 4       | 2000   | 2000        | 2000        | 2000      |

From table (1), one can see the results obtained for precipitating the smoke freely without any additional effect such that the time of precipitation takes about 21 minutes, then with the effect of negative ion technique alone where the precipitation takes about (7) minutes, this will improve the efficiency of precipitation by about (66 %). As well as the effect of the negative ion generator was enhanced by gamma radiation source which gives a precipitation time of about (4) minutes, so the efficiency of precipitation improved more to become about (80 %). The effect of gamma radiation source enhances the system and improves the efficiency of the negative ion effect by about ( 14 %). This may be happened due to the nature of interaction of gamma radiation with matter, especially the materials surrounding the radiation source. There are three types of such interactions happened together, for photons of energy more than 1.022 keV, firstly: photo electric effect, secondly: Compton scattering, thirdly: pair production. It is well known that  $^{60}\text{Co}$  gamma radiation source, used here, gives photons of energy 1173 keV and 1332 keV with emission intensity of 99% . All these three processes produce free electrons in the medium of interaction, such that increasing the negative ion production within the medium ( smoked air within the container ).

In order to analyze the results graphically too, Figure (5) shows the results for smoke precipitation obtained using the system without the effect of the negative ion device or the radiation source, the slope of the average values is 26.21 as indicated at the equation of fitting on the graph, while the results at figure (6) give the values obtained by the system using the effect of the negative ion device alone. The slope of the average values is 95.79 given by the equation of fitting on the graph. It is clear that the time needed to deposit the smoke using the negative ion effect is about third part of the period needed to do the same thing without the negative ion device. Figure (7) shows the effect of using the negative ion generator with the gamma radiation source together, the slope of the average values is 149.3 illustrated by the equation of fitting on the graph.

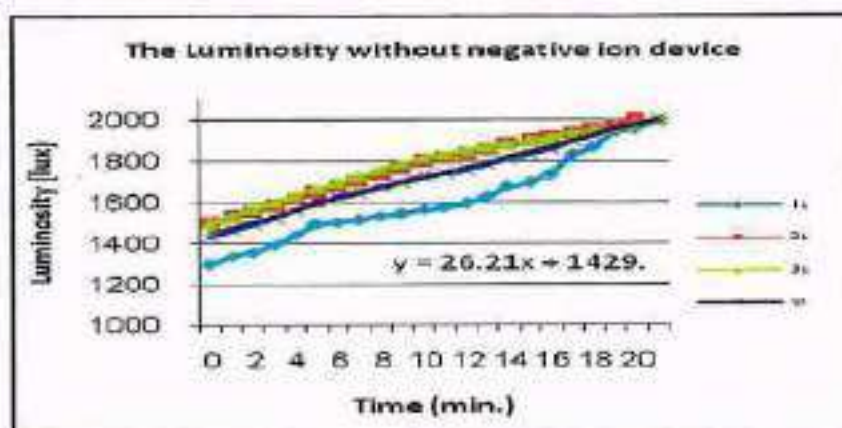


Fig. 5. Precipitation of smoke without the negative ion device.



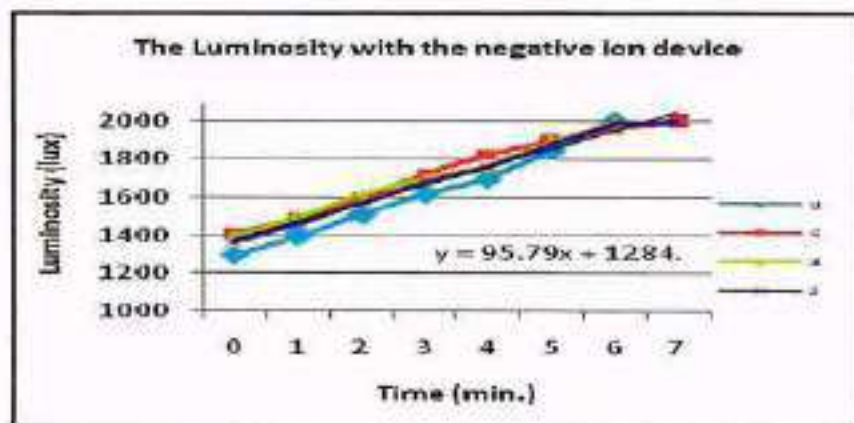


Fig. 6. Precipitation of smoke using the negative ion device.

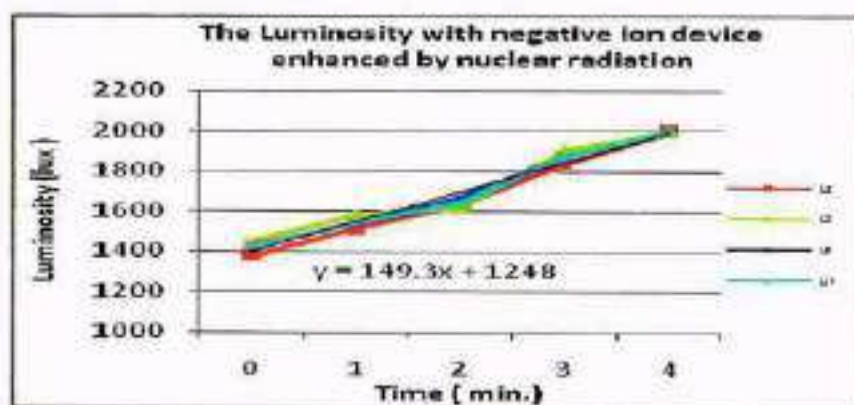


Fig. 7. Precipitation of smoke using the negative ion device enhanced by nuclear radiation.

### Conclusions:

The results obtained by this work shows positive evidences about several indications:

- 1- The negative ion generator which designed and prepared domestically is working properly, producing negative ions within the medium enclosed by the glass container.
- 2- The negative ion technique is effective and very useful to improve the efficiency of precipitation of suspended materials in the air, and it is sufficient to be used for air cleaning and clean environment purposes.
- 3- The nuclear radiation can enhance the negative ion technique, but this must be employed according to the exposure limits and the international regulations by International Atomic Energy Agency( IAEA). So, this can be employed usefully for the cases with no health risk probability.
- 4- The system can be used safely for industrial applications, otherwise it may be used without radioactive source.

**References:**

- Al Kababchi, M., KasYounan, A.A., Amori, F.K., Abdulla, M., High voltage engineering, 1982. pp 313.
- Bigu, 1983. Cited at Ref. (8).
- Deleanu, M., Stamatiu, C., Influence of aeroion therapy on some psychiatric symptoms, *Int.J.Biometeorol*, 1985. 29,91-96. Cited at Ref. (1).  
<http://www.n.ion.com/e/what-ion.html>  
<http://www.mysticmarvels.com/aboutnegativeions.html>
- Hussain, H.H., Hussain, R.O., Yousef, R.M., Shamkhi, Q., Natural radioactivity of some local building materials in the middle Euphrates of Iraq. *J Radioanal Nucl Chem*, 2010. 284:43-47
- Ingelstedt, S., Studies on the conditioning of air in the respiratory tract. *Acta Otolaryngol/ Suppl.*, 1956. 131. Cited at Ref. (1).
- Knoll, G.F., Radiation detection and measurement. Wiley.1979.pp 816.
- Krueger, A.P., Reed, E.J., Biological impact of small air ions. *Science Magazine* 24,vol.193 no 4259, 1976.pp 1209-1213. Cited at Ref (8).
- Krueger, A.P., Air ions as biological agents-factor fancy Immunol Allergy particle, 1982. 4,61/129-56/183. Cited at Ref. (1).
- Lchtimaki, M., Graete, G., Measurement of air ions. *Environment International*, Vol. 12, 1986, pp. 109-113.
- Mheemeed, A.K., Al-Barode.H.I., Al-Jomaily, F.M., Gamma-ray absorption using rubber-lead mixtures as radiation protection shields. *J Radioanal nucl Chem DOI*, 2012.29 : 653 – 659 .
- Najam, L.A., Al-Jomaily, F.M., Al-Farha, E.M., Natural radioactivity levels of limestone rocks in northern Iraq using gamma spectroscopy and nuclear track detector. *J Radioanal Nucl Chem DOI*, 2011.28 : 709 – 715.
- Sokolof, A.p., Die ionization U radium aktivibat der atmospharischenluft. Sanitatsmitteilung der Russiichen Balneologischen Gesellschaft in Pgatigorstk. 1904. Cited at Ref. (1).
- Steffens, P., Wiggerungswchsel und Rumatismus, Leipzig.,1910, Cited at Ref. (1).
- Whitby and Liu 1966. Cited at Ref. (8).
- Yates, A., Gray, F.B., Misiaszek, J.I., Wolman, W., Air ions: past problems and future directions. *Environment International*, Vol. 12, 1986 pp. 99-108.

## Biodegradation of Polymers by Fungi Isolated from Plastic Garbage and the Optimum Condition Assessment of Growth

Mohammad I. khalil      Nadeem A. Ramadan      Riyadh K. Albarhawi  
Biology Department / College of Science / Mosul University

(Received 10/2/2013, Accepted 23/5/2013 )

### Abstract

This study included an investigation for fungi which has the ability to degrade synthetic polymers in the environment . In this regard, some fungi were isolated to examine their ability to produce Laccase enzyme was tested as well as investigated for the optimum condition for enzyme producing. The study showed that the *Myceliophthora sp.* Fungus. Is the only capable to produce Laccase enzyme among twenty fungal isolates. Optimum conditions for the enzyme producing are pH (5.0) and temperature 30 °C. The scanning electron microscope results showed that the fungi *Myceliophthora Sp.* which grow with plastic pieces able to erode the plastics surface in a high percent compared with standard isolate and this due to activity of Laccase enzyme.

**Keyword:** Biodegradation, Laccase enzyme, Plastic, Scanning electron microscope.

## التحطم الحيوي للبوليمرات الصناعية من قِبل الفطريات المعزولة من المخلفات البلاستيكية والتحري عن الظروف المثلى للنمو

محمد إبراهيم خليل      نديم احمد رمضان      رياض خليل انبرهاري  
قسم علوم الحياة / كلية العلوم / جامعة الموصل

### الملخص

اجريت الدراسة الحالية لاختبار الفطريات المحطمة للبوليمرات الصناعية في البيئة حيث تم عزل مجموعة من الفطريات لتحري قدرتها على افراز انزيم اللاكبيز المسؤول عن تحطم البلاستيك بالإضافة إلى تحديد الظروف المثلى لإنتاج هذا الأنزيم في المختبر. أظهرت الدراسة ان الفطر *Myceliophthorasp.* المعزول من المخلفات البلاستيكية هو الوحيد القادر على إفراز أنزيم اللاكبيز من بين عشرين نوع من الفطريات المعزولة وأن الظروف المثلى لإنتاج هذا الأنزيم بكفاءة هي عند دالة حامضية (pH) 5.0 ودرجة حرارة 30°م ، كما أظهرت صور المجهر الإلكتروني الماسح أن الفطر المعزول والمنمي مع القطع البلاستيكية عمل على تآكل سطح هذه القطع بنسبة عالية مقارنة بالعزلة القياسية وهذا التآكل يعزى إلى كفاءة العزلة في افراز انزيم اللاكبيز .

## Introduction

The rapid development of chemical industry in the last century has led to the production of approximately 140 million tons of various polymers annually (Shimao et al., 2001). Many of these are non-biodegradable and persist almost indefinitely in an environment, their accumulation has triggered research to develop more readily degradable materials and identify new methods for eliminating existing polymer waste (Madigan et al., 2003). The study is a trial to isolate certain fungi able to produce Laccase which is responsible for the degradation of polymers chain to simpler material.

Laccase is one of the ligninolytic enzymes that are found in many plants, fungi, and other microorganisms. Laccases act on phenols and similar molecules, performing a one-electron oxidations, which remain poorly defined. It is proposed that laccases play a role in the formation of lignin by promoting the oxidative coupling of lignols which is a family of naturally occurring phenols. Laccases can be polymeric, and the enzymatically active form can be a dimer or trimer and play an important role in the degradation of lignin. It can therefore be included in the broad category of ligninases (Sivakumar et al., 2010).

Many white-rot fungi, including *Trametes versicolor* produce extracellular copper-containing phenol oxidases, named laccases. The two main possible biological functions ascribed to fungal laccases are first their involvement in lignin degradation, together with other ligninolytic enzymes such as peroxidases, and second their role in fungal virulence as key agents in the pathogenesis against plant hosts (Gianfreda et al., 1999). In addition, laccases exhibit in vivo other functions that are the basis of some industrial applications. For example, in *Aspergillus nidulans*, laccases act on pigment formation in fungal spores (Smith et al., 1997). Some fungi also secrete laccases to remove either potentially toxic phenols released during lignin degradation or toxins produced by other organisms. As a consequence, the enzyme has potential applications in the dye, paper or textile industries, as well as for the degradation of various xenobiotics which are recognized as environmental pollutants (Rama et al., 1998).

Laccase has broad substrate specificity towards aromatic compounds containing hydroxyl and amino groups which were considered the main compound forming common commercial plastic. These enzymes were known to catalyze the oxidation of a wide range of phenolic compounds and aromatic amines. White rot fungi are the best-known laccase producers certain bacteria

and actinomycetes that are also known to produce laccases (Gianfred et al., 1999).

Laccase secretion in fungi is influenced by culture conditions such as nature and concentration of carbon and nitrogen sources, media composition, pH, temperature, and the presence of inducers... etc. The nutritional substances employed in culture medium contribute significantly to the total production costs. Hence, it has been a matter of concern to find environmentally sound and economically feasible media constituents for laccase production (Mougin et al., 2002).

## **Materials and Methods**

### **Polymers samples**

Polyethylene samples were collected from accumulated old garbage by using sterile plastic bags and transferred to the laboratory for fungal examination.

### **Isolation and identification of fungi**

Isolation of fungi was carried by using direct culture of plastic pieces which are surface sterilized by sodium hypochloride into PDA plates and incubated at 28°C for 10 days (Kelly and Yaghmaie, 1988).

The identification of fungi was done by using slide culture technique (Harris, L., 1986) and by using classification keys which mentioned in this reference (Ellis, 1971; Laron, 1987 and Pitt and Hocking, 1997).

### **Standard isolate**

Standard isolate *Phanerochaete chrysosporium* was obtained from Scientific Indian Institute by Dr. Kannan Pakshirajan from India, this is a white rot fungi able to produce laccase which is used as a control in this study.

### **Laccase assay**

Investigation for Laccase production was done by using Guaiacol Minerals salt medium per 1 liter: 200 µl Guaiacol, agar 20g, 3.0 g Pepton, 10 g Glucose, 0.6 g  $\text{KH}_2\text{PO}_4$ , 0.001 g  $\text{ZnSO}_4$ , 0.4 g  $\text{K}_2\text{HPO}_4$ , 0.0005 g  $\text{FeSO}_4$ , 0.05 g  $\text{MnSO}_4$  and 0.5 g  $\text{MgSO}_4$ . (Viswanath et al., 2008), forming a colored zone as a positive result.

### **Optimization of culture condition for enzyme production**

This was done by testing some culture conditions that affect fungus Laccase production to determine the best condition for the production. These conditions are:

#### **Influence of temperature**

The organisms were cultivated in chemically defined medium, the plates inoculated with one 7mm agar disc plug of positive Laccase producing fungus with three replicates and incubated at 20, 28, 30 and 32 °C respectively for 14 days (Jonathan and Fasidi, 2001).

#### **Influence of pH**

The organisms were cultivated in the chemically defined medium which the pH was adjusted by using 0.1N HCl and 0.1N NaOH to 4.0, 4.5, 5.0, 5.5, 6.0, 6.5 and 7.0 then sterilized and inoculated with one 7mm agar disc plug three replicates of fungal isolate and incubated at different temperatures as mentioned above.

#### **Biodegradation assay of polyethylene strips by fungi**

Polyethylene strips (1x10 cm) buried in sterilized soil by using (10x25 cm) plastic pots with three replicate, then inoculating each pot by a half petri dish of each fungi (Local and Standard) to every pots and incubating them at room temperature for six months and keeping them wet by irrigation according to field capacity level. After the incubation the polyethylene harvest and then sent to the environmental lab at Al-Albyet University in Jordan for examination by scanning electron microscope.

### **Results and discussion**

There was a significant difference in fungus mycelial extracellular laccase activity for all culture conditions studied. Twenty fungal isolates were isolated from plastic garbage Table(1) only one isolate appeared to secrete Laccase enzyme. The results indicated that the isolate *Myceliophthora sp.* is the only fungus able to secrete laccase enzyme Fig. (1).

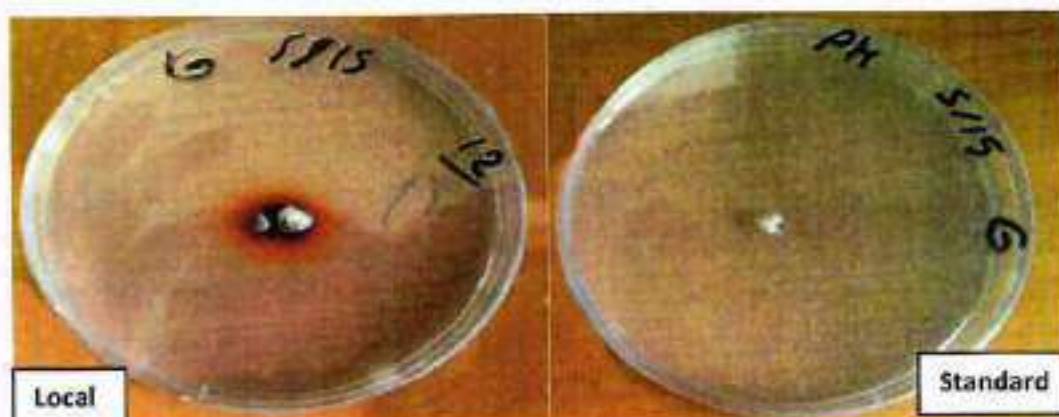


**Figure (1): Shows the guaiacol oxidation zone by fungal**

These results indicated that the fungi *Myceliophthora sp.* is the only one be able to produce Laccase enzyme between twenty fungal isolates and this may be attributed to the genetic variation between fungi and each one have a specificity of the enzyme system which could be used in environments for each one and this reflects of gene expression to different enzymes (Pielzar et al., 2004).

**Comparison between local fungi isolate *Myceliophthora sp.* with the standard isolate *Phanerochate chrysosporium***

The two isolates cultured in the same time in a chemically defined medium and incubated for 10 days. The result showed the local isolate is able to secretion laccase within 24 hours while the standard isolate needs 7 days to secrete the enzyme, Fig. (2).



**Figure (2): Comparison of local and standard isolates in laccase secretion.**

**Table (1) Screening of Laccase-producing fungi by plate test using a Guaiacol indicator.**

| <b>Fungi</b>                       | <b>Results</b> |
|------------------------------------|----------------|
| <i>Acromonium</i> spp.             | -              |
| <i>Aspergillus</i> <i>candidus</i> | -              |
| <i>A.flavus</i>                    | -              |
| <i>A.niger</i>                     | -              |
| <i>A.fumigatus</i>                 | -              |
| <i>A.ochracease</i>                | -              |
| <i>Alternaria</i> spp              | -              |
| <i>Caldosporium herbarium</i>      | -              |
| <i>Fomes</i> spp.                  | -              |
| <i>Eupenicilliumjapanicum</i>      | -              |
| <i>Fusariumoxysporum</i>           | -              |
| <i>F.solani</i>                    | -              |
| <i>Myceliophthoraspp</i>           | +              |
| <i>Penicilliumgrisoflvum</i>       | -              |
| <i>p. janthinellum</i>             | -              |
| <i>Phytophthoraspp</i>             | -              |
| <i>Pythium</i> spp                 | -              |
| <i>Rhizoctoniasolani</i>           | -              |
| <i>Stemphyliumherbarum</i>         | -              |
| <i>Trichoderma</i> spp             | -              |

**The optimum condition to produced Laccase enzyme:****pH concentration**

In this study, 7 levels of pH concentrations were used to find out which is the best pH level can the fungi secrete the enzyme in high level. These pH are 4.0, 4.5, 5.0, 5.5, 6.0, 6.5 and 7.0. The best one was 5.0 as shown in Figure (3). This may be attributed to the fact that change in pH may alter the three dimensional structure of the enzymes (Palczar et al., 2004), Safari et al., (2005) also recorded that culture pH is an index of fungi enzyme activity; wherever the pH was low, fungi activity was high. For this reason, enzymes are known to be active over a certain pH range.



### Temperature

Optimum incubation temperature to produce Laccase enzymes from the fungus *Myceliophthora sp.* Was investigated. The results showed that the optimum degree for producing Laccase enzyme was 30 °C as in Fig. (3).

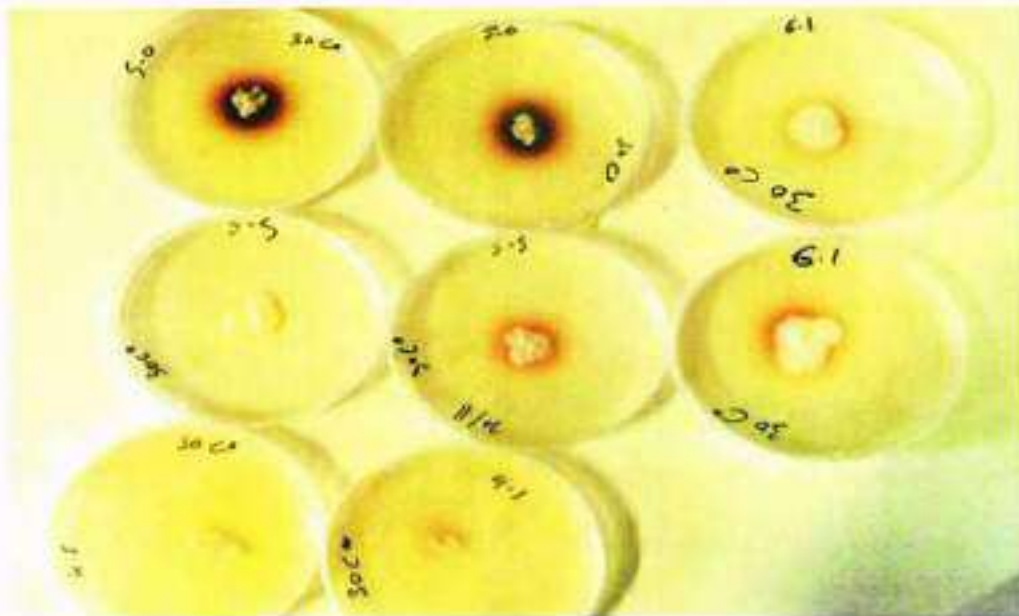


Figure (3) The optimum pH and Temperature for *Myceliophthora sp.* to secretion Laccase.

Whereas in the rest growth temperatures, the fungi did not secrete the Laccase enzyme in the temperature 20 °C in addition there was no growth, at 28,32 °C there was an enzyme secretion and growth but not in the same efficient the 30 °C Fig. (4),(5). Many studies referred that Laccase activity was observed to be high at temperature 28-32 °C with temperature 28 °C as the optimum. Activity of Laccase of this fungus is not favored by low nor high temperature (Gbolagade et al., 2006). Zadrazil et al., (1999) reported that temperatures higher than 30°C reduce the activity of ligninolytic enzymes.

### Biodegradation of polyethylene strips by fungi

The biodegradation of polyethylene strips was tested by using SEM which showed a high degradation in polyethylene strips surface by local isolate comparing with standard isolate Figure (6). This may be due to the efficiency of the local isolate to produce Laccase enzyme which is able to break the polymers atoms and breakdown of the polyethylene chain, (Bonhomme et al., 2003). The Polyethylene chain is oxidized to a carboxylic acid and the resultant

acid undergoes  $\beta$ -oxidation which by reaction with coenzyme A, removes two carbon fragments from the carboxylic molecule. The two carbon fragments, acetyl-S-CoA, enter the citric acid cycle, from which carbon dioxide and water are released. From a paraffin molecule with  $n$  carbons, a total of  $n$  molecules of carbon dioxide are evolved.

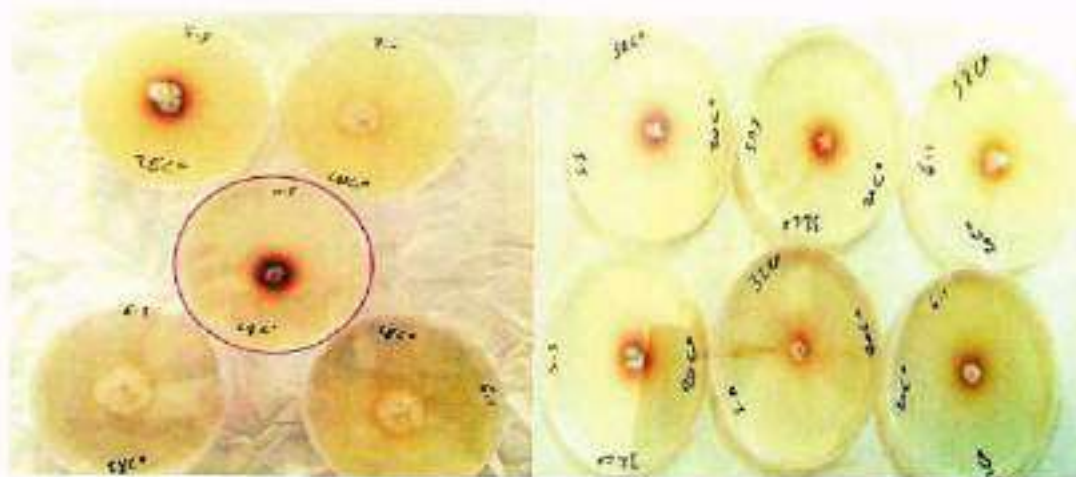


Figure (4): Fungal isolate grow in different pH in 28°C      Figure(5): Fungal isolate grow in different pH in 32 °C

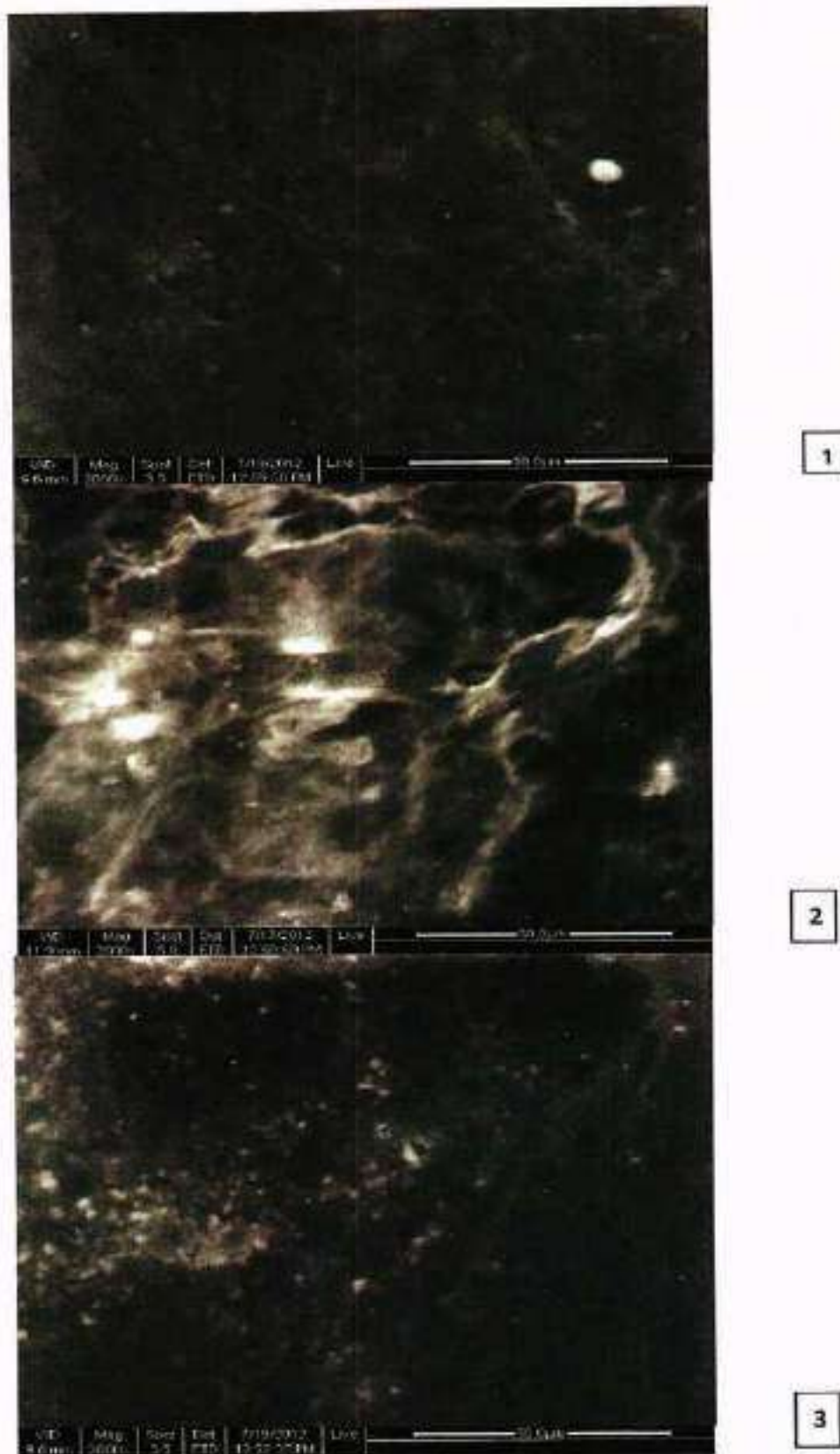


Figure (6) Biodegradation of polyethylene strips 1. Control 2. Local strain 3. Standard strain.

**Conclusion :**

1. A large number of fungi have been screened for their ability to degrade plastic.
2. Most of the fungi were unable to attack the polymer, the only white rot Ascomycetes were able to degrade plastic when grown on strips as the presumably.
3. Laccase was the responsible enzyme due to its non-specific oxidative action.
4. The substantial extent of biodegradation of plastic with *Myceliophthora sp.* is the greatest so far observed. It was assumed that the insoluble polymer was partially solubilized and metabolized by the fungus.

**Recommendation:**

1. These results open up new prospects for the use of fungi for biodegradation of plastic and possibly other environmental pollutants in the form of nonbiodegradable synthetic polymers as well as forming the biological mass for example the Mushroom by growing in plastic residue.
2. Use these organisms to remove most common pollutant in the environment without any side effect and obtain a protein.
3. Adding some nutrients to fungal cultures to increase the biomass as well as the fungi activity.
4. Make further studies in biodegradation of solid waste like papers and textile by fungi.

**References:**

- Bonhomme, s., Cure, A., Delorte, A., lemaire, J., Sancelme, M. and Scott, G.(2003). Environmental biodegradation of polyethylene.p polymer Degradation and stability , ELSEVIER, 81:441-452
- Eilis, M.(1971). Determatiaceous Hyphomycetes. Commonwealth Mycological Institute Key, surrey, England. pp.608.
- Gbolagad, J., Sobowale, A. and Adejoy, D.(2006). Optimizing of submerged culture condition biomass production in *Pleurotus florida*, a Nijerian fungus Afr, J.Biotech., 5 (16): 1464-1469.

- Gianfreda L., Xu F, Bollag JM (1999). Importance of Laccase in vegetative growth of *Pleurotus floridus*. *Appl. Environ. Microbiol.* 63:4120-4122.
- Harris, L., (1986). Modified Method for Fungal Slide Culture. *Journal of Clinical Microbiology*, Sept., pp.460-61.
- Jonathan, S.G. and Fasidi, I.O. (2001). Effect of carbon, nitrogen and minerals sources on growth of *Psathyrella atrorubronata*, Nigerian edible mushroom. *Food Chemistry*. 72 : 479-483.
- Kelly, J. and Yaghmaie, P.A. (1988). Screening of fungal strains employed in the testing of plastics materials. *Int. Biodeterior.* 24, 289-298.
- Larone, D.H. (1987). *Medical Important Fungi*. Elsevier Science publishing Co. Inc., New York, USA.
- Madigan, M.T., Martinko, J.M. and Parker, J., (2003). *Biology of Microorganisms*, 10<sup>th</sup> ed. Prentice Hall, Upper Saddle River, NJ, pp 676-679.
- Mougin, C., Kollmann, A. and Jolival, C. (2002). Enhanced production of laccase in the fungus *Trametes versicolor* by the addition of xenobiotic. *Biotechnology letters* 24:139-142.
- Pelczar, M.J., Chan, E.C. and Kring, N.R. (2004). *Microbiology*. 5<sup>th</sup> ed. Tata McGraw – Hill Publishing Co Ltd, New Delhi, India.
- Pitt, J. and Hocking, A. (1997). *Fungi and Food Spoilage*. Academic Press, London, 405 pp.
- Rama R, Mougin C, Boyer F-D, Kollmann A, Malosse C, Sigoillot J-C (1998). Biotransformation of benzo [a] pyrene in bench scale reactor using laccase of *Pycnoporus cinnabarinus*. *Biotechnol. Lett.* 20: 1101–1104
- Safari, S., Emtiazi, G., Hajrasulih, S. and Shariatmadari, H. (2005). Biodegradation of some agriculture residues by fungi in agitated submerged cultures. *African J. Biotechnology* 4(10): 1688-1061.
- Shimao, M. (2001). Biodegradation of plastics. *Curr. Opin. Biotech.* 12, 242-247.
- Sivakumar, R., Rajendran, R., Balakumar, C. and Tamilvendan, M. (2010). Isolation, Screening and Optimization of Production Medium for Thermostable Laccase Production from *Ganoderma sp.* *International Journal of Engineering Science and Technology*. Vol. 2(12), 2010, 7133-7141.
- Smith M., Thurston F. and Wood DA (1997). Fungal Laccase role in delignification and possible industrial application. In: Messer-Shmidt A ed. *Multi-copper oxidases*. Singapore, World Scientific pp. 2012-224.
- Viswanath, B., Chandra, M., Pallavi, H. and Reddy, B. (2008). Screening and assessment of Laccase producing fungi isolated from different environmental samples. *African J. Biotechnology*. 7 (8), pp 1129-1133.
- Zadrazil, F., Gonser, A. and Lang, E. (1999). Influence of incubation temperature on secretion of extracellular ligninolytic enzymes of *Pleurotus* sp and *Dichomitus squaleus* in soil. *Proceeding of the conference on enzymes in the environment. Activity, Ecology and Applications*. 12-16 July. Granada, Spain.



الصفراوي، عبد العزيز يونس ظليع؛ البرواري، مشير رشيد احمد و خدر، نوزت خلف (2009). دراسة الخصائص الطبيعية والكيميائية والبيولوجية لمياه وادي دهوك. مجلة تكريت للعلوم الصرفة. 14(2):54-60.

طاقة، محمد شيت رمزي بحى (2000). دراسة هايروجيولوجية لأبار منتخبة في مدينة الموصل وصياغة معامل التلوث لمياهها. رسالة ماجستير، كلية العلوم، جامعة الموصل.

عبد الباقي، يسرى طه (2008). صلاحية المياه الجوفية للاستخدامات المختلفة لمنطقة قرقوش. المؤتمر العلمي الدوري السادس مركز بحوث السدود والموارد المائية. 27-28 تشرين الأول، جامعة الموصل. 69-78.

العبيدي، هلال حمود هابس (2010). دراسة بيئية عن نوعية المياه الجوفية في شمال محافظة صلاح الدين. رسالة ماجستير، كلية العلوم، جامعة تكريت، تكريت، العراق.

النعيمي، حازم جمعة محمود (2010). هيدروكيميائية ونوعية المياه لمجموعة من الآبار المنتشرة في منطقة أنة شمال العراق. المجلة العراقية لعلوم الأرض. 4(2): 40-61.

اليوزيكي، قتيبة توفيق وألبنا، نبيل يوسف (2008). التقييم النوعي للمياه الجوفية في آبار مختارة من منطقتي الطوافة والجوسق في الجانب الأيمن لمدينة الموصل. المؤتمر العلمي الدوري السادس لمركز بحوث السدود والموارد المائية، جامعة الموصل. ص 91-103.

Ayers, R.S. and Westcott, D.W. (1976), "Water quality for agriculture, FAO. Irrigation and drainage paper No. 29. (FAO) United Nation Rome, Italy.

Ayers, R.S. and Branson, R.L. (1977). Water quality guide line for interpretation of water quality fractures. Univ. California Comm. Con. California Agric., 31:250.

APHA, AWWA and WEF (1998). Standard methods for the examination Of water and waste water, American public health association, 20<sup>th</sup> Ed., Washington D.C, USA. 1268.

Bahargava, D.S. (1983). Use of Water quality index for river classification and zoning of Ganganga River. Env. Pollut. Ser. B. An Inter. J. England 6:51-67.

Baird C. and Cann M. (2005) Environmental chemistry. 3<sup>rd</sup> ed., W. H. Freeman and company. USA.

Manahan, S.E. (2004). Environmental Chemistry CRC press 8<sup>th</sup> ed., Washington DC. USA. 781.

Richard, A. (1969). Diagnosis and improvement of Saline and Alkali Soil, USDA. A handbook. No.60 :160.

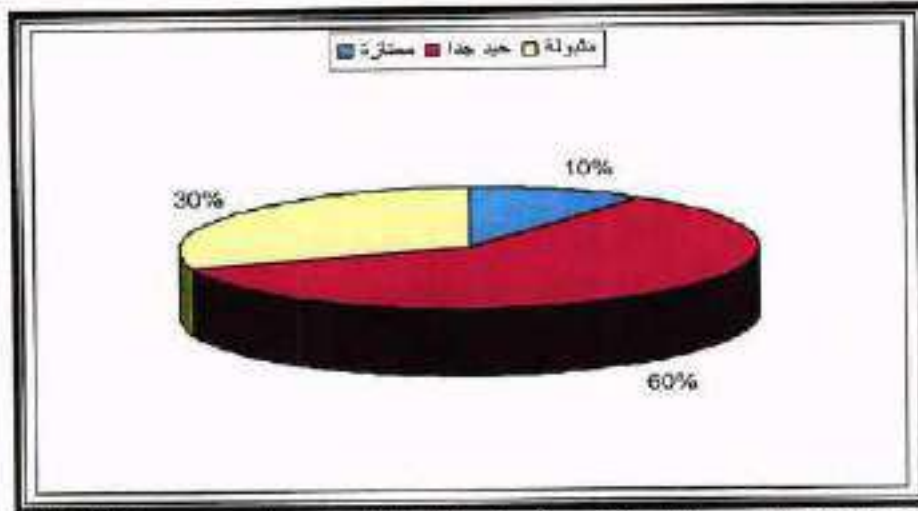
لذلك نوصي بزراعة الأنواع النباتية المقاومة للأملاح مع مراعاة استخدام الطرق العلمية في عمليات الري وبخاصة المروية من مياه البئر (1) مع استخدام الطرق الحديثة في الري كطريقة الري بالتنقيط.

#### المصادر

- إسماعيل، ليث خليل. الري والصرف. (1988) جامعة الموصل. العراق.
- إبراهيم، أحمد خليل (2010). دراسة نوعية المياه الجوفية لمناطق مختارة من محافظة نينوى. رسالة ماجستير، كلية الهندسة، قسم الهندسة المدنية، جامعة تكريت، العراق.
- التمر، مصعب عبد الجبار (2005). إيجاد معامل نوعية المياه لمجموعة من الآبار شمال مدينة الموصل. مجلة علوم الرافدين، 16(2): 27-40. جون راين، جورج اسطيفان وعبد الرشيد، تحليل التربة والنبات. المركز الدولي للبحوث الزراعية للمناطق الجافة (إيكاردا)، حنب، سوريا، 2003، 172.
- الحسين، ميادة حازم محمد علي (1998). استنباط معامل نوعية مياه نهر نجلة في مدينة الموصل. رسالة ماجستير، كلية الهندسة، جامعة الموصل، العراق.
- الزبيدي، أحمد حيدر (1989). ملوحة التربة (الأسس النظرية والتطبيقية). دار ابن الأثير للطباعة والنشر، جامعة الموصل، 308 ص.
- السالم، طه حسين والشريفات، طارق محمد رشيد (2006). دراسة نوعية المياه الجوفية لمنطقة الكوير جنوب مدينة الموصل، شمال العراق. وقائع مؤتمر ASTF المنظمة العربية للعلوم والتكنولوجيا، سوريا.
- المردار، نور ميسر صادق (2012). دراسة الخصائص النوعية لبعض مصادر المياه وبعض تقنيات تحسين نوعيتها للاستخدام المنزلي. رسالة ماجستير. قسم علوم الحياة. كلية التربية. جامعة الموصل.
- الشنونة، ريم عدنان عبد الرزاق عبد الله (2012). دراسة بيئية وبيولوجية عن نوعية المياه الجوفية في جنوب شرق الموصل. رسالة ماجستير، كلية التربية، جامعة الموصل، العراق.
- الصفاري، عبد العزيز يونس طليح (2007). دراسة صلاحية المياه الجوفية لمنطقة الكونسية ناحية حميدات للأغراض الزراعية. مجلة التربية والعلوم. 10 (20): 191-204.



عملية البزل وعدم وجود أي مشكلة بالنسبة لقيم الـ SAR لكونها من صنف S1 مياه قليلة الصوديوم (Richard, 1969)، كذلك الحال بالنسبة لقيم الملوحة الكامنة P. Salinity لذلك إذ تعتبر متوسطة النوعية عن استخدامها لري التربة الرملية والمزيجية حسب تصنيف Doneen (الشنونة، 2012).



شكل 4 : النسب المئوية لنوعية مياه الآبار لأغراض الري حسب (WQI).

كما تعتبر نوعية المياه بالنسبة لقيم الـ SAR من صنف عديمة المشكلة *No problem* من حيث التأثير على فعاية التربة والسعية على النباتات المرورية وكذلك الحال بالنسبة لسمية ايونات الكلوريد عدا مياه الآبار 1،6 ، إذ تعتبر من صنف زيادة المشكلة حسب تصنيف (Ayer & Branson, 1977).

#### الاستنتاجات والتوصيات:

1 - تميزت مياه الآبار المدروسة بارتفاع أغلب المعايير المدروسة وبخاصة قيم التوصيل الكهربائي وتركيز ايونات الكبريتات والكلوريدات مما سيؤثر على نوعية المياه وبذلك تعد مياه الآبار من صنف المياه عالية الملوحة - عالية الملوحة جدا (C4-C3) حسب تصنيف مختبر الملوحة الأمريكي USS. Lab.

2- إن نوعية المياه حسب تصنيف معامل النوعية (WQI) تتراوح ما بين رديئة جدا إلى ممتازة النوعية عند استخدامها لأغراض الري بينما تعتبر ذات نوعية جيدة جدا إلى ممتازة لسفي الحيوانات.

فضلاً عن دور الصخور الجيرية وصخور التولومايت في زيادة تركيز البيكاربونات والتي لها دوراً إيجابياً في الأنظمة البيئية المائية، إذ تعمل على منع حدوث التذبذب في قيم الـ pH أي تسلك سلوك محلول منظم (APHA, 1998). كذلك ارتفاع تركيز أيونات الكبريتات نتج عنه ارتفاعاً في معدل قيم الملوحة الكامنة والتي تراوحت ما بين 6.2 - 13.5 ملمكافى/لتر كما موضح في الشكل (2) مما يسبب تدرج نوعية المياه للري (راين وآخرون، 2003).

### تقييم نوعية مياه الآبار:

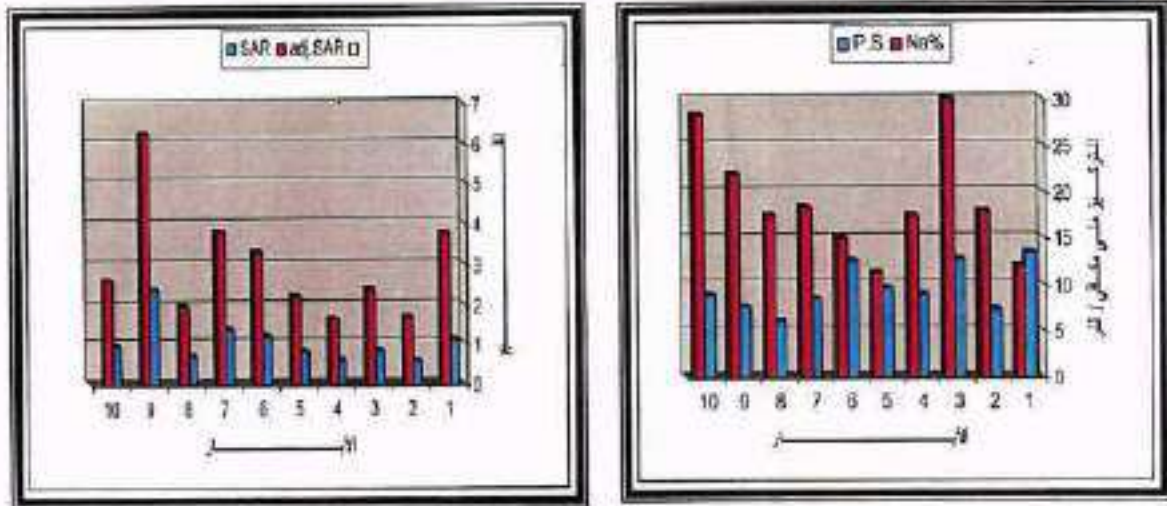
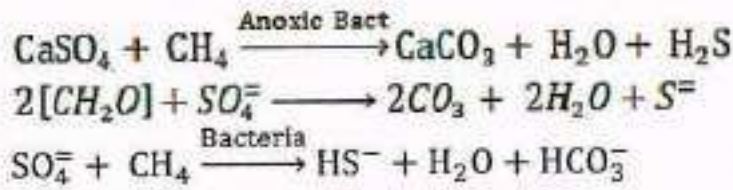
تعتبر مياه الآبار المدروسة وحسب معامل نوعية المياه *WQI* ما بين جيدة جداً إلى ممتازة عند استخدامها لسقي المواشي والدواجن (Ayers and Westcott 1976) كما مبين في الجدول (3) مع احتمالية امتناع الحيوانات القادمة حديثاً إلى المنطقة من شرب هذه المياه بسبب الطعم المر الناتج عن ارتفاع تركيز أيونات الكبريتات في أغلب المياه المدروسة،

جدول 3 : تقييم معاملات وتصنيف نوعية المياه للآبار قيد الدراسة

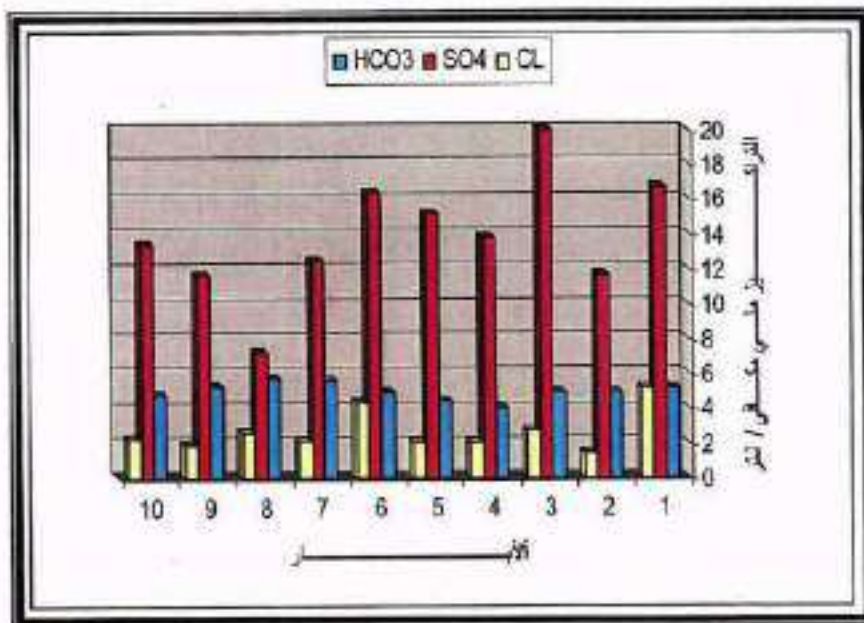
| رقم وموقع للآبار | <i>WQI</i> للري | نوعية المياه | <i>WQI</i> لسقي الماشية | نوعية المياه |
|------------------|-----------------|--------------|-------------------------|--------------|
| 1                | 29              | رديسة جداً   | 83                      | جيدة جداً    |
| 2                | 85              | جيدة جداً    | 97                      | ممتازة       |
| 3                | 68              | مقبولة       | 74                      | جيدة جداً    |
| 4                | 79              | جيدة جداً    | 95                      | ممتازة       |
| 5                | 64              | مقبولة       | 95                      | ممتازة       |
| 6                | 68              | مقبولة       | 92                      | ممتازة       |
| 7                | 76              | جيدة جداً    | 96                      | ممتازة       |
| 8                | 90              | ممتازة       | 100                     | ممتازة       |
| 9                | 82              | جيدة جداً    | 98                      | ممتازة       |
| 10               | 76              | جيدة جداً    | 96                      | ممتازة       |

أما عند تقييم المياه لأغراض الري بالاعتماد على الأس الهيدروجيني والتوصيل الكهربائي وتركيز أيونات الكلوريد والكبريتات ونسبة امتزاز الصوديوم في حساب معامل النوعية لأغراض الري) فإنها ذات نوعية رديئة جداً إلى ممتازة كما في الجدول (3) والشكل (4). أما عند تقييم مياه الآبار لأغراض الري حسب التصنيف العالمية المعتمدة فإن نوعية المياه من حيث الملوحة تعتبر من صنف عالية الملوحة - عالية الملوحة جداً (C3-C4) حسب تصنيف مختبر الملوحة الأمريكي *US. Salinity Lab.* أي أن المياه ملائمة لري النباتات المتحملة للملوحة مع مراعاة

زيادة تركيز ايونات البيكاربونات (Manahan, 2004 ؛ Baird & Cann 2005) كما موضح في المعادلات الآتية:

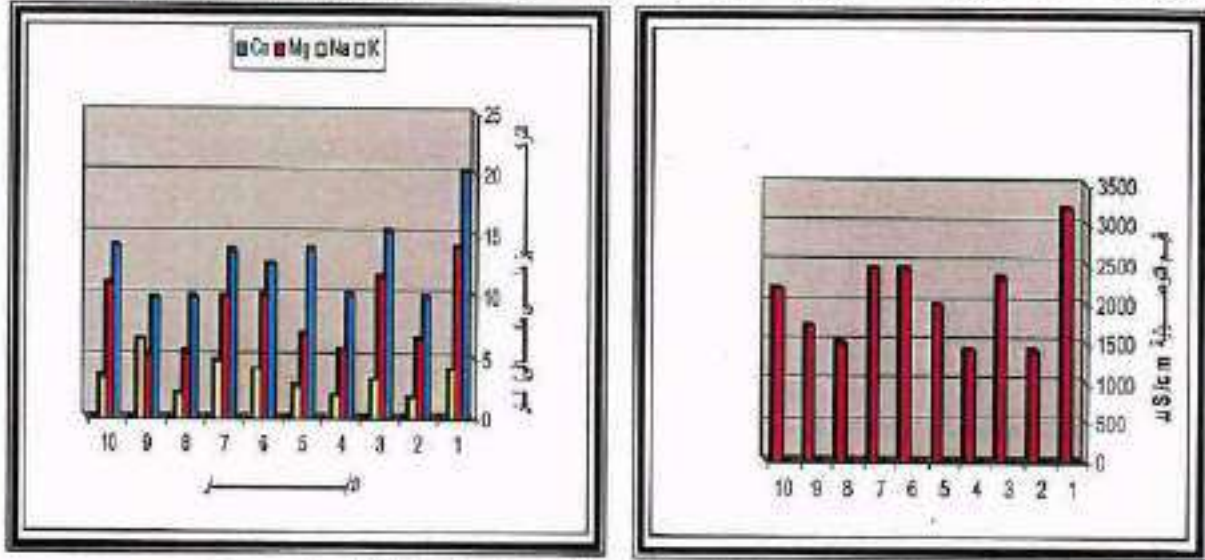


شكل 2 : معدل قيم SAR, %Na.P.S., و adj.SAR في مياه الآبار المدروسة.



شكل 3 : معدل تراكيز الأنيونات في مياه الآبار المدروسة.

أما بالنسبة للأيونات الموجبة فيلاحظ من نفس الجدول الارتفاع النسبي لتراكيز أيونات الكالسيوم والمغنسيوم والصوديوم والتي وصلت إلى ( 22.8 - 18 ، 5.6 ) ملمكافى /لتر، مع انخفاض تركيز أيونات البوتاسيوم التي لم تتجاوز 0.16 ملمكافى / لتر بسبب امتزازه على أسطح دقائق الطين، كما ويلاحظ من الشكل (1) سيادة أيوني الكالسيوم ثم المغنسيوم والذي قد يعود إلى كثرة وجود الجبس وكربونات الكالسيوم والدولومايت في المنطقة، مما أدى إلى انعدام أي قيمة لنسبة كربونات الصوديوم المثبتة (RSC) كما مبين في الجدول(2)، وبالتالي عنم



شكل 1 : معدل قيم التوصيل الكهربائي والكاتيونات لمياه الآبار المدروسة.

سيادة أيونات الصوديوم في محلول التربة ذات التأثيرات السلبية على التربة والنباتات المزروعة (الصفراوي، 2007؛ العبيدي، 2010)، مع الانخفاض النسبي لقيم النسبة المئوية للصوديوم بحيث لم يتجاوز المعدل عن 30% كذلك الحال بالنسبة لمعدل قيم نسبة امتزاز الصوديوم الاعتيادية والمعدلة والتي لم تتجاوز (2.38 - 6.24) على التوالي كما موضح بالشكل (2). وذلك تعتبر المياه المدروسة ضمن الحدود الملائمة للري (راين، 2003؛ Richard, 1968) أما بالنسبة للأيونات فيلاحظ من الجدولين (1 ، 2) ارتفاع تراكيزها، إذ وصل تركيز أيونات البيكاربونات والكبريتات والكلوريدات إلى ( 6.9 ، 22.6 ، 5.9 ) ملمكافى/ لتر على التوالي، كما يلاحظ من الشكل (3) سيادة أيونات الكبريتات والتي تعتبر من أكثر أشكال مركبات الكبريت انتشاراً في المياه الطبيعية وإن وجود هذه الجذور الكبريتية في المياه الجوفية ناتجة عن تحلل رواسب المتبخرات وذويان الجبسوم والانهايدريت وكبريتات الصوديوم والموجودة بكثرة في تكوين الفتحة (البوزيكي وألينا، 2008)، كذلك يمكن أن تتواجد الأشكال الأخرى للكبريت وبخاصة في الظروف اللاهوائية anoxic condition إذ تعمل الكائنات الدقيقة على اختزال أيونات الكبريتات إلى الكبريتات إلى الصور الأخرى ( $S^{2-}$ ،  $HS^-$ ،  $H_2S$ ) وهذه التفاعلات تساهم أيضاً في

کل من الأیون الهیڈروجینی والتوصیل الکهربائی وترکیز آیونات کلورید والکبریتات ونسبة امتزاز الصودیوم، أما بالنسبة لأغراض سقی العواشی فقد اعتمد التقویم علی الأیون الهیڈروجینی والأملاح الذائبة فی الماء وترکیز آیونات کلورید والکبریتات والکالمیوم والمغنسیوم والصودیوم .

### النتائج والمناقشة

للدالة الحامضية (pH) تأثیر مباشر علی کیمیائیة امیاء وإن الانخفاض والارتفاع فی القیم قد یحدث بشكل طبیعی بسبب حركة امیاء الجوفیة ضمن الترسبات واختلاطها مع نوعیات مختلفة من امیاء ومرورها عبر طبقات صخریة مختلفة وحسب طبیعة الاکاسید والایونات الذائبة (Manahan, 2004)، وأشارت النتائج المبینه فی الجدول (1) إلى أن أدنی قیمة وصلت إلى 6.78 بینما أعلى قیمة كانت 7.64 وهذا الانخفاض النسبی فی الـ pH قد یعود إلى سیادة الطور کلوریدی والکبریتی علی الطور البیکاربوناتی والذي یحدث فی امیاء كذلك فإن زیادة ترکیز الأملاح قد یؤدي إلى إزاحة آیونات الهیڈروجین الممتز علی أسطح الدقائق الغرویة وانتقاله إلى الماء مما یعمل علی خفض الـ pH (الزبیدی، 1988)، كما یلاحظ من الجدول إن مدى التغبیر فی القیم ضیقاً والذي یعود إلى السعة التنظيمیة للمیاء العراقیة (الصفاری وآخرون، 2009)، وهذا یعنی أن امیاء مناسیة فی محتواها من العناصر المعدنیة السامة، قلو كانت الطبقات الجیولوجیة ذات اکاسید حامضیة فهذا سیمعمل علی جعل الأیون الهیڈروجینی حامضی مما سیزید من قابلیة امیاء علی إذابة العناصر المعدنیة من الطبقات التی تمر بها امیاء ومن أسطح دقائق الطین (الشنونة، 2012).

أما بالنسبة لقیم التوصیل الکهربائی فیلاحظ من الجدول أن القیم تراوحت ما بین (1280 - 3300)  $\mu\text{S}/\text{cm}$  وهذه الفروقات فی القیم قد تعود إلى الاختلاف فی طبیعیة التکوینات الجیولوجیة التی تمر بها امیاء المدروسة كذلك فإن التراکیز المرتفعة لقیم التوصیل الکهربائی قد تعود إلى وجود تکوین الفتحة فی منطقة الدراسة الحاری علی الجبس وأملاح المتبخرات مما یؤدي إلى زیادة ترکیزها فی امیاء الجوفیة المارة خلالها بسبب عملیات الاذابة (إبراهیم، 2010).

أما معدلات التوصیلیة الکهربائیة والمبینه فی الشكل (1) للأبار قید الدراسة تراوحت بین (1409 - 3220)  $\mu\text{S}/\text{cm}$ ، وهذه المعدلات أعلى نسبیاً من النتائج التی توصلت إليها (السرदार، 2012) للمیاء الجوفیة لناحیتی بعثیفة والمفاضلیة فی محافظة نینوی، التی لم تتجاوز (2590)  $\mu\text{S}/\text{cm}$  وأقل من النتائج التی وصلنا إليها (السالم والشریفیات، 2006) عند دراستهم علی امیاء الجوفیة لمنطقة الكویر حیث وصل المعدل إلى (5239.45)  $\mu\text{S}/\text{cm}$ .

$$\text{Adj.SAR} = \text{SAR} [1 + (8.4 - \text{PH})] \quad \dots\dots\dots (3)$$

$$\text{PH} = \text{p}(K_2 - K_c) + \text{p}(\text{Ca} + \text{Mg}) + \text{p}(\text{Alk.}) \quad \dots\dots\dots (4)$$

إذ أن:

$\text{P}(K - K_c)$  اللوغاريتم لثابت التحلل الثاني لحمض الكربونيك وحاصل الإذابة لـ  $(\text{CaCO}_3)$ .

$\text{P}(\text{Ca} + \text{Mg})$  اللوغاريتم السالب للتركيز المولي للكالسيوم والمغنسيوم.

$\text{P}(\text{Alk.})$  اللوغاريتم للتركيز المكافئ للكربونات والبيكربونات.

أما كربونات الصوديوم المتبقية  $\text{RSC}$  (Residual Sodium Carbonate) والملوحة الكامنة Potential Salinity (P.S) فقد حسبت من المعادلات التالية (رأين وآخرون، 2003):

$$\text{RSC} = (\text{CO}_3 + \text{HCO}_3) - (\text{Ca} + \text{Mg}) \quad \dots\dots\dots (5)$$

$$\text{P.S} = \text{Cl} + 1/2 \text{SO}_4 \quad \dots\dots\dots (6)$$

ويعبر عن النتائج بالمكافئ/لتر.

كما تم تقييم نوعية المياه المدروسة لأغراض الري وسقي الحيوانات بالاعتماد على التصنيف العالمية (Ayers and Westcott 1976 ; رأين وآخرون، 2003)، كذلك تم استخدام صيغة الوسط الهندسي Geometric mean المقترحة من قبل (Bahargava, 1983) :

$$\text{WQI} = [\pi_{i=1}^n f_i(p_i)]^{\frac{1}{n}} \times 100$$

حيث أن:

**WQI**: معامل نوعية المياه الذي تتراوح قيمته بين (0 - 100).

**f<sub>i</sub> (p<sub>i</sub>)**: قيمة دالة الحساسية لكل متغير، تتراوح قيمته بين (0-1) والتي يتم

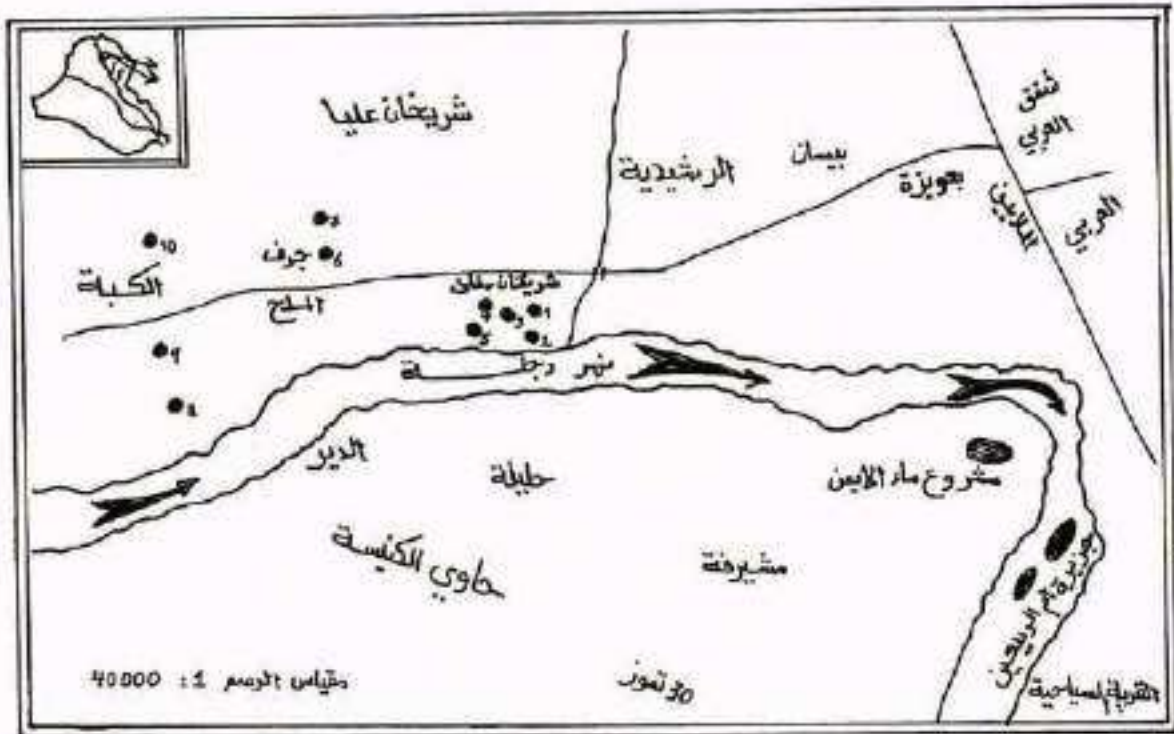
استخراجها من منحنيات قياسية.

**n** : عدد المتغيرات الداخلة في حساب المعامل.

وكلما كانت قيمة **WQI** مرتفعة فهذا يعني أن نوعية المياه جيدة، وعلى العكس من ذلك كلما انخفضت قيمتها دل ذلك على تدهور النوعية، وقد اعتمدت صيغة الوسط الهندسي في الدراسات لتقييم نوعية المياه للاستخدامات المختلفة لمرونتها وسهولة استخدامها (التمر، 2005).

ولقد تم اختيار عدد من المتغيرات التي لها تأثير على الغرض من الاستخدام في إيجاد دالة الحساسية من المنحنيات المخصصة لهذا الغرض ولتقييم المياه المدروسة لأغراض الري اعتمد

عند استخدام هذه المياه، وقد تم جمع العينات خلال فصل الخريف بمعدل نموذج واحد شهريا من كل موقع باستخدام فتاتي من البولي اثيلين، وقد تم ملاحظة بعض الخصائص الفيزيائية كالتطعم والرائحة واللون حقليا والاستفسار من الأهالي للتعرف على أي ظاهرة لوحظت في المياه



خارطة (1) : مواقع جمع عينات مياه الأبار

حقليا والاستفسار من الأهالي للتعرف على أي ظاهرة غير طبيعية تحدث في هذه المياه. ، إذ تم قياس الأس الهيدروجيني (PH) والتوصيل الكهربائي (EC)، كما تم تقدير أيونات الكالسيوم والمغنسيوم والصوديوم والبوتاسيوم والكاربونات والبيكاربونات ( $HCO_3, CO_3$ ) والكبريتات ( $SO_4$ ) الكلوريد (APHA, 1998)، كما تم حساب النسبة المئوية للصوديوم (%Na) ونسبة امتزاز الصوديوم الاعتيادية والمعدلة باستخدام المعادلات التالية (راين وآخرون، 2003؛ Richard, 1969 ؛ إسماعيل، 1988).

$$\%Na = \frac{Na \times 100}{Na + K + Ca + Mg} \quad \dots\dots (1)$$

$$SAR = \frac{Na}{\sqrt{\frac{Ca + Mg}{2}}} \quad \dots\dots (2)$$

## الدراسات السابقة:

لقد ظهرت أول دراسة فنية عن المياه الجوفية في الثلاثينات من القرن المنصرم (السردار، 2012) وتواتت بعد ذلك الدراسات على مصادر المياه وتم نشر العديد من البحوث والدراسات ومن هذه الدراسات أجريت في محافظة نينوى دراسة (طاقة، 2000) لنوعية مياه آبار منخبة في مدينة الموصل وصياغة معامل التلوث لمياهها التي لوحظ فيها ارتفاع تراكيز أيون الكبريتات (2200 ملغم/ لتر) وكذلك الحال بالنسبة لأيوني الكالسيوم والمغنيسيوم اللذان وصلتا إلى (958-292) ملغم/ لتر على التوالي، ودراسة (الوزيكي والبناء، 2008) للتقييم النوعي للمياه الجوفية في آبار مختارة من منطقتي (الطوافة والجوسق) لمدينة الموصل، حيث امتازت آبار منطقة الجوسق بتراكيزها المنخفضة نسبياً مقارنة بمياه آبار منطقة الطوافة، والتي تراوحت قيم التوصيل الكهربائي ما بين (2800-3100) مايكروسيمنز/ سم وهي غير صالحة للشرب والزراعة ولكن يمكن استخدامها في ري بعض المحاصيل ذات قابلية التحمل العالية للملوحة. في حين إن دراسة (عبدالباقي، 2008) عمدت لتقييم صلاحية المياه الجوفية في منطقة فرغوش (شمال شرق مدينة الموصل)، والتي أشارت إلى عدم ملائمتها للاستخدامات المدنية ولكنها تصلح لسقي المواشي والحيوانات، أما دراسة (النعيمي، 2010) لنوعية المياه لمجموعة من الآبار في منطقة وأنة التابعة لمحافظة نينوى إذ تميزت بارتفاع تركيز العسرة الكلية والتي وصلت إلى (1035) ملغم/ لتر، واعتبرت نوعية المياه لمنطقة الدراسة صالحة لأغراض الري.

كما درست (الشنونة، 2012) نوعية المياه الجوفية جنوب شرق مدينة الموصل والتي أشارت إلى وجود بعض المشاكل المتعلقة بالملوحة عند استخدامها للري حسب التصنيف القياسية العالمية المعتمدة وكانت نتائج معامل نوعية المياه (WQI) متباينة ما بين رديئة جداً إلى ممتازة، أما دراسة (السردار، 2012) لحساب معامل نوعية المياه (WQI) لمياه آبار ناحيتي بعشيقية والفاضلية، وأشارت النتائج إلى أن نوعية المياه كانت ما بين مقبولة (III) إلى ممتازة (I) عند استخدامها للري حسب معامل النوعية.

## المواد وطرائق العمل

تم تحديد (10) آبار سطحية منتشرة في كل من شريخان السفلى وجرف الملح والكبة الواقعة شمال غرب مدينة الموصل كما مبين في الخارطة (1) تتميز منطقة الدراسة بانتشار طبقة Lower Fars الحاوية على أملاح المتبخرات والجبس والدولومايت مما يلعب دوراً في تزددي نوعية المياه المارة خلالها لذلك يلاحظ في كثير من هذه الآبار الطعم غير مستساغ والتأثير المسهل بسبب ارتفاع تراكيز أيونات الكبريتات إضافة إلى الأضرار الصحية والاقتصادية



collected from ten wells during dry season to determine the parameters: pH, EC<sub>25</sub>, Anions, Cations, SAR, adj.SAR, RSC and P. Salinity. The geometric mean formula was applied for evaluation, also the wells water was evaluated for agricultural uses according to universal standard classification.

It has been found that most of the measured parameters were high especially electrical conductivity and Sulfate ions which reached to 3300 uS/cm – 22.6meq/L respectively. So, it had impact on water quality and would be considered with high salinity ( C<sub>3</sub> – C<sub>4</sub>) according to USSL. According to water quality index (WQI) the analyzed water were specified as very bad to excellent for irrigation. On other hand, it was ranged between very good to excellent for livestock drinking.

Key words: water quality index ( WQI ), ground water quality.

### المقدمة

أصبحت مشكلة التلوث البيئي من أكثر القضايا حساسية في العالم وفرضت التعامل معها بأكثر قدر من الجدية واحتلت مكانة مرموقة في سلم الاهتمامات العالمية لارتباط هذه المشكلة مع وجود الإنسان وصحته وتطوره واقتصاده، ورغم التطور العمراني والصناعي فضلاً عن الأنشطة الزراعية والتنمية في العراق فإنها لم تبلغ المستوى الذي وصلت إليه الدول المتقدمة، وإن غياب ومحدودية الضوابط البيئية على كافة الأنشطة قد خلفت ورائها مشاكل بيئية متسارعة يخشى من وصولها إلى الحدود الحرجة لذلك يجب إعادة النظر في دراسة هذه المشاكل وجدية لتوفير كافة المستلزمات لمواجهتها والحد منها. كما أن انتشار طبقة Lower Fars في منطقة الدراسة والحواوية على أملاح المتبخرات والجبس والدولومايت تلعب دوراً في تدهور نوعية المياه العارة خلالها لذلك يلاحظ في كثير من هذه الآبار الطعم غير المستساغ والتأثير المسهل بسبب ارتفاع تركيز أيونات الكبريتات إضافة إلى الأضرار الصحية والاقتصادية عند استخدام هذه المياه. نتيجة للظروف الصعبة وتدهور الخدمات العامة وصعوبة الحصول على مياه الإسالة في كثير من المناطق والقرى في محافظة نينوى مما حدا بالكثيرين من سكان القرى والمزارع إلى استخدام مياه الآبار للأغراض المختلفة والتي تتميز بارتفاع تركيز الأملاح وأغلب الأيونات الموجبة والسالبة مقارنة بالمياه السطحية (الصفراوي، 2007)، لذا يجب إجراء المزيد من الدراسات المتعلقة بنوعية المياه الجوفية لتحديد صلاحيتها للاستخدام.

لذلك جاءت الدراسة بهدف تحديد نوعية المياه الجوفية لآبار مناطق الشريخان السفلى

وجرف الملح والكبريت وإيجاد معامل نوعية المياه WQI لتقييم المياه لأغراض الري والشرب.

## التقييم النوعي للمياه الجوفية في مناطق شمال غرب مدينة الموصل

عبدالعزیز یونس طلوع الصفاوی

قسم علوم الحياة/كلية التربية/جامعة الموصل

abdalaziz\_y@yahoo.com

(تاریخ الاستلام 2012/11/5 ، تاریخ القبول 2013/5/23 )

### الملخص

استهدفت الدراسة مناطق في شمال غرب مدينة الموصل والمتمثلة بمناطق الشريخان السفلى وحرف الملح والكبة باعتبارها مناطق زراعية تستخدم مياه الآبار المتميزة بطعمها غير المستساغ في الغالب للري وسقي الحيوانات، وقد تم اختيار 10 آبار لجمع العينات خلال فصل الجفاف لتقدير كل من الأس الهيدروجيني والتوصيل الكهربائي الأيونات والكاتيونات فضلا عن حساب نسبة امتزاز الصوديوم الاعتيادية والمعدلة SAR & adj.SAR والملوحة الكامنة P.S وكاربونات الصوديوم المتبقية RSC، كما تم تقييم المياه لأغراض الري وسقي المواشي بالاستناد إلى التصنيف المعتمدة عالميا فضلا عن استخدام صيغة الوسط الهندسي Geometric mean لتقييم نوعية المياه للأغراض المختلفة.

أشارت نتائج الدراسة إلى ارتفاع أغلب المعايير المدروسة وبخاصة قيم التوصيل الكهربائي وتركيز ايونات الكبريتات والتي وصلت إلى 3300 uS/cm و 22.6 ملمكافى/لتر مما سيؤثر على نوعية المياه، إذ تعتبر من صنف المياه عالية الملوحة - عالية الملوحة جدا (C4-C3) حسب تصنيف مختبر الملوحة الأمريكي US. Salinity Lab، كذلك فإن نوعية المياه حسب تصنيف معامل النوعية (WQI) تتراوح ما بين رديئة جدا إلى ممتازة النوعية عند استخدامها لأغراض الري بينما تعتبر ذات نوعية جيدة جدا إلى ممتازة لسقي الحيوانات.

## Qualitative Evaluation of Ground Water in North-Western Mosul City Region

Abdulaziz Younis Taliaa

College of Education / University of Mosul

### Abstract

This research was initiated to evaluate the ground water quality in the locations; Lower Shurakhan, Jurf Al-melah, and Cubba north-western Mosul city, which are considered as agricultural lands which use wells water for livestock drinking and irrigation. Ground water samples were

- Verissimo, M; Oliveira, J;Gomes,M .2006 Leaching of aluminum from cooking pans and food containers .Sensors Actuators B Chem., Vol. 118, pp.192-197.
- Verstraeten, S.V., and Oteiza, P. 2002. Al<sub>3</sub>-mediated changes in membrane physical properties participate in the inhibition of polyphosphoinositide hydrolysis. Arch. Biochem. Biophys., Vol. 408,pp. 263-271.
- Ward, J.R., Zhang, Y., and Crichton, R.R., 2001. Aluminum toxicity and iron homeostasis. J. Inorg. Biochem., Vol. 87,pp. 9-14.
- World Health Organization, (WHO) 2009. Chemical Hazards in drinking Water- Aluminium(Online) last accessed 02.09.09 .
- Yoshino, M., Ito, M., Haneda, M., Tsubouchi, R. and Murakami, K.1999. Prooxidant action of aluminum on stimulation of iron-mediated lipid peroxidation by aluminum. Biometals, Vol .12, pp. 237-240.
- Yousef, M.I., 2004. Aluminum-induced changes in hematobiochemical parameters, lipid peroxidation and enzyme activities of male rabbits: Protective role of ascorbic acid. Toxicology, Vol. 199,pp. 47-57.
- Zatta, P., Lain E. and Cagnolini, C. 2000. Effect of aluminium on activity of kreb s cycle enzymes and glutamate dehydrogenase in rat brain homogenate. Eur. J. Biochem ., Vol .267,pp. 3049-3055.

- Chemistry". 3<sup>rd</sup>ed.,Burtis C.A., And Ashwood E.R(eds) Saunders Company USA. Pp 1239-1250.
- Nikolova P., Softova E.,Kavaldzhieva B., andBoiadzhieva S. 1994. The functional and morphological changes in the liver and kidneys of white rats with aluminium. *EKSP Med.Morfol.*, Vol. 32,pp. 52- 61.
- Orihuela, D., Meichtry, V., Pregi N. and Pizarro, M. 2005. Short-term oral exposure to aluminum decreases glutathione intestinal levels and changes enzyme activities involved in its metabolism. *J. Inorg. Biochem.*, Vol. 99,pp. 1871-1878.
- Osinska, E., KanoniukD. And Kusiak, A. 2004. Aluminum hemotoxicity mechanisms. *Ann. Univ. Mariae Curie Sklodowska*, Vol. 59, pp. 59: 411-416.
- Reitman, S., and Frankel, S., 1957. A colorimetric method for the determination of serum glutamic oxaloacetic and glutamic pyruvic transaminase. *Am. J. Clin. Pathol.*,Vol .28,pp. 56-63.
- Rodella L., Rezzani R., Lanzi R., and Bianchi R., 2001. Chronic exposure to decreases NADPH-diaphorase positive neurons in the rat aluminium cerebral cortex. *Brain Res.*, Vol. 889,pp. 229-33.
- Sahin, K., Kucuk O., Sahin, N., and Sari, M.2002. Effect of vitamin C and vitamin E on lipid peroxidation status, serum hormone, metabolism and mineral concentration of Japanese quail reared under heat stress (34 degrees C)*Int J VitamNutr Res* , Vol .72 ,pp.91-100 .
- Sallam S., Nasser M., Yousef M., El-Morsy A., Mahmoud S., and Yousef M..2005 Influence of aluminium chloride and ascorbic acid on performance, digestability, cecal microbial activity and biochemical parameters of rabbits. *Res. J. of Agric. And Biol. Sci.*, Vol. 1,pp. 10-16.
- Satoh,E, Yasuda, I., Yamada, T., Suzuki,Y., and Ohyashiki ,T., 2007. Involvement of NO generation in aluminum –induced cell death. *Biol. Pharm. Bull.*, Vol .30 No.8, pp.1390-4.
- Severson, A. R., Haunt, C. F. Friling C. E. and Huntley T. E., 1992. Influence of short-term aluminum exposure on demineralized bone matrix induced bone formation. *Arch. Toxicol.*, Vol. 66,pp. 706– 712.
- Stevanović, I.D.,Jovanović, M.D., Jelenković, A.,Colić, M. Stojanović, I., and Ninković, M., 2009. Effects of L-NAME, a non-specific nitric oxide synthase inhibitor, on AlCl<sub>3</sub>-induced toxicity in the rat forebrain cortex. *J Vet Sci.*, Vol .10 No.1, pp.15-22.

- Hamed ,M., 2006. Effect of vitamin C on serum protein profile in mice after aluminum sulphate intoxication .J. Journal food Nutrit. Sci. Vol. 15/56, No 2, pp. 339-348.
- Hennesy, D.J., Gary, R.R., Smith, F.E., and Thompson, S.L., 1984, Ferene: Anew, Spectrophotometric reagent for iron. Can. J. Chem., Vol. 62,pp. 721- 724.
- Hunag,H .,Appel ,L.,Croft ,K .,Miller,E.,Mori,T., and Puddey,I., 2002. Effects of vitamin C and vitamin E;Ruslts of a randomized controlled trial.Am.J.Clim.Nutr., Vol. 76,pp.549- 555.
- Hussein, M.,Abd El-Rahman, A., and Mohamed , E.,2010. The protect Effect of Vitamin E against the Neurotoxic Effect of Aluminum Chloride in Male Albino Rat. J .Ameri.Seci., Vol. 6 No.10, pp. 978 – 991 .
- Jennifer,D., Findar,D.P.1982. Albumin by bromocresol green a case of laboratory conservation .Clin.Chem., Vol. 28 No. 6,pp. 1407-1408 .
- Jones X., and Bennett, B., 1986. Exposure of man environmental aluminium- an exposure commitment assessment Sci. Total. Environ. Vol. 52, pp. 65- 82.
- Kong, S. ,Liochev, S. and Fridovich, I., 1992. Aluminum(III) facilitates the oxidation of NADH by the superoxide anion. Free Radic. Biol. Med., Vol. 13, pp. 9-81.
- Metwally. F., and Mazhar M., 2007 Effect of Aluminum on the levels Of essencial elements in occupation ally exposed workers. Arh. Hig. Rada. Toksikol., Vol .58 ,pp.305-311.
- Mohammad, F.K.,Tawfeek, F.Kh., and Hassam, A.,1999. Pentobarbital anaesthesia in rats treated with hydrogen peroxide: effect of vitamin E. Iraqi J. Vet. Sci., Vol .12,pp. 203- 210.
- Moorehead, W.R., and Briggs, H.G., 1974. 2- Amino- 2- methyl- 1- propanol as the alkalizing agent in an improved continuous flow cresophthaleincomplexone procedure for calcium in serum Clin. Chem. Vol. 20, pp.1458- 1460.
- Moron, M.S.,Depierre, J.W., andMennervik, B., 1979. Levels of glutathione, glutathione reductase, glutathione – s – transferase activities in rats lung, liver. Biochem. Biophys. Acta., Vol. 582,pp. 67- 78.
- Nehru, B., and Anand, P., 2005. Oxidative damage following chronic aluminium exposure in adult and pup rat brains. J. Trace Elem. Med. Biol., Vol. 19, 203-208.
- Newman, D.J., and Price, C.P., 1999."Renal Function and Nitrogen Metabolism". In: Teitz, N. W., 1999 "Text Book Of Clinical

- Díaz-Corte, C, Fernández-Martín, J., and Barreto, S; 2001. Effect of aluminium load on parathyroid hormone synthesis. *Nephrol. Dial. Transplant.*, Vol 16, pp. 742-745.
- El-demerdash, F.M., 2004. Antioxidant effect of vitamin E and selenium on lipid peroxidation, enzyme activities and biochemical parameters in rats exposed to aluminum. *J. Trace Elem. Med. Biol.*, Vol 18, pp. 113-121.
- El-Gendy, A., 2011. Amelioration of aluminium – intake oxidative stress by some antioxidants in male albino rats. *Egypt. J. Egyptian Journal Hospital Medic.*, Vol 45, pp. 536 – 546.
- El-Kholy, W., EL-Habibi, E.M., and Mousa, A., 2010. Oxidative stress in brains of male rats intoxicated with aluminum and the neuromodulating effect of some forms of sage (*Salvia officinalis*). *J. Zmer. Sci.*, Vol.6., No. 12., PP. 6(12) 12 83-12 97.
- Erstraeten, S.V., and Oteiza, P.I. 2000. Effects of Al(3+) and related metals on membrane phase state and hydration: Correlation with lipid oxidation. *Arch. Biochem. Biophys.*, Vol. 375, pp. 340-346.
- Esparza, J., Gomez, M., Rosa Nogues, M., Patermain, J., Mallo, J., and Domingo, J., 2005. Melatonin reduced oxidative stress and increases gene expression in the cerebral cortex and cerebellum of aluminum exposed rats. *J. Pineal Res.*, Vol 39, p.129.
- Esparza, J.L., Gómez, M., Romeu, M., Mulero, M., Sanchez, D.J., Mallol, J., and Domingo, J.L. 2003. Aluminum-induced pro-oxidant effects in rats: protective role of exogenous melatonin. *J. Pineal Res.* Vol .35, pp.32-39.
- Exley, C., Price, N.C., and Birchall, J.D. 1994. Aluminium inhibition of hexokinase activity *in vitro*: a study in biological availability. *J. Inorg. Biochem.* Vol. 54, PP. 297-304.
- Fyiad A.A. 2007. Aluminum toxicity and oxidative damage reduced ion by melatonin in rats. *J. Appl. Sci. Res.*, Vol. 3 No.10, pp.1210-1217.
- Gilbert, H.S., Stump, D.D. and Roth, E.F., 1984. A method to correct for errors caused by generation of interfering compound during erythrocytes lipid peroxidation. *Analy. Biochem.*, Vol. 137, pp. 282-286.
- Gornall, A.C., Bardawill, C.J., and David, M.M. 1949. Determination of serum proteins by means of the biuret reaction. *J. Biol. Chem.*, Vol. 177, pp. 751-766.
- Halliwell, B. and Gutteridge, J., 1999. "Free radical in biology and medicine" 3<sup>rd</sup> ed. Oxford. Oxford. University Press, USA, pp. 146-163-399-430.

## التوصيف المعدني والكيميائي للجبسوم الفوسفاتي العراقي

سالم محمود الدباغ

قسم علوم الأرض - كلية العلوم

جامعة الموصل

قتيبة توفيق اليوزيكي

مركز بحوث السدود والموارد المائية

جامعة الموصل

(تاريخ الاستلام 2012/8/28، تاريخ القبول 2013/5/23)

### الملخص

تطرح الشركة العامة للفوسفات العراقية مادة الجبسوم الفوسفاتي كنتائج عرضي من تفاعل حامض الكبريتيك المركز مع الخامات الفوسفاتية المركزة لإنتاج حامض الفوسفوريك المادة الأساسية لإنتاج الأسمدة الفوسفاتية المختلفة، وباستمرار الإنتاج تراكمت كميات هائلة من الجبسوم الفوسفاتي شكلت عبأ كبيراً على إدارة الشركة من ناحية استمرار طرحها وزيادة كمياتها وبالتالي تحضير المساحات الواسعة ل تخزينها ومتابعة تأثيرها البيئي المحلي والإقليمي. وتتطلب محاولات استغلاله القيام، بدراسات متنوعة: معدنية وكيميائية وفيزيائية (وحياتية) بهدف توصيف الجبسوم الفوسفاتي والوقوف على طبيعته و لتحديد مجالات الاستفادة منه على ان تكون الكميات المستغلة كبيرة بهدف الحد من المتراكم المخزون منه في موقع الشركة. وتعد الدراسة الحالية واحدة من المحاولات في هذا الاتجاه.

خضعت نماذج من الجبسوم الفوسفاتي الى تحاليل معدنية بتقنية (XRD) وكيميائية بتقنية (XRF) و تشير البيانات احتوائه على معدن أساسي واحد وهو الجبسوم فضلاً عن كميات ثانوية من أطوار لمركبات فوسفاتية. يتحكم الجبسوم وأطوار المركبات الفوسفاتية بتوزيع العناصر الرئيسية والأثرية في الجبسوم الفوسفاتي. إذ تدخل كثير من العناصر مثل Al, Fe, Mg, K, Ti, Cr, V, Rb, Ga ضمن أطوار المركبات الفوسفاتية الهيدروجينية الأحادية  $X-HPO_4$  والثنائية  $X-H_2PO_4$ . بينما تحل عناصر أخرى مثل Sr و Mn محل Ca في الجبسوم بسبب تشابه الهيئة البلورية. كما تمتاز عناصر أخرى مثل Na على معدن الجبسوم. أما معظم العناصر الأنتقالية مثل Cu, Zn, Co, Ni, Pb فضلاً عن U و As فإنها تغتني في الطور الذائب التي تبقى ضمن حامض الفوسفوريك ولذلك تكون وفرة هذه العناصر منخفضة في الجبسوم الفوسفاتي. وعلى ضوء ذلك لا يشكل محتوى الجبسوم من العناصر الملوثة والمشعة أضراراً في حالة استخدامه في الصناعات الأنشائية والطرق مثلاً.

الكلمات الدالة: الجبسوم الفوسفاتي، مطروحات الفوسفات، الأسمدة الفوسفاتية، مطروحات قاعدية.

## Mineralogical and Chemical Characterizations of Iraqi Phosphogypsum

Al-Youzbakey, Kotayba T.

*Dept. of Geology – College of  
Science – Mosul University*

Al-Dabbagh, Salim M.

*Dams and Water Resource  
Research Centre – Mosul  
University*

### Abstract

The Iraqi state company for phosphate throw down phosphogypsum as a waste product of the reaction of concentrated sulfuric acid with concentrated phosphate ore to produce phosphoric acid. The later is used mainly in the production of phosphate fertilizers. As production proceeds with time, enormous quantities of phosphogypsum are accumulated to reach problematic level facing the state company in preparing large storage area and daily monitoring of the consequences of stored phosphogypsum on local and regional environments. The exploitations of phosphogypsum require mineralogical and chemical characterizations to elucidate the nature of the waste material and to delineate the destination of its exploitations. The exploited quantities should be large enough to reduce the accumulated and stored phosphogypsum at the company site.

In the present study, samples of phosphogypsum were subjected to mineralogical (XRD) and chemical (XRF) analysis and the obtained data show that the waste material is mainly composed of gypsum mineral in addition to minor amount of phosphatic compounds. The gypsum and the phosphate phases control the distribution of major and trace elements in phosphogypsum. Many elements e.g. Al, Fe, Mg, K, Ti, Cr, V, Rb found in the mono-hydrogen phosphates  $X-HPO_4$  and di-hydrogen phosphates  $X-H_2PO_4$ . Some elements (Sr and Mn) substitute for Ca in gypsum due to the similarity in crystal lattice. Other elements like Na is adsorbed on the gypsum surface. Elements like Cu, Zn, Co, Ni, Pb, U and As were enriched within phosphoric acid as soluble ions, so that their concentrations in phosphogypsum were lower than that in phosphoric acid. These chemical properties allowed phosphogypsum to be exploited in many constructional works like roads and buildings.



## المقدمة

تقوم الشركة العامة للفوسفات العراقية بطرح نوعين من المخلفات هي السلايم (slime) الذي يمثل مجمل المواد التي تطرح عرضياً من وحدة تركيز الخامات الفوسفاتية في الشركة العامة للفوسفات - القائم، والتي تضم بشكل رئيس مادة هيدروكسيد الكالسيوم الناتجة من إطفاء أوكسيد الكالسيوم الذي يتخلف نتيجة عملية كلسنة الجزء الكربوناتي المصاحب للخامات الفوسفاتية، فضلاً عن الحبيبات الناعمة (أقل من 40 مايكرون) من المكونات الفوسفاتية، ولذلك يطلق على السلايم بالمخلفات القاعدية. أما الجبسوم الفوسفاتي (phosphogypsum) الذي يمثل النوع الآخر من المخلفات فيطرح بوصفه ناتجاً عرضياً لصناعة الأسمدة الفوسفاتية والذي يمثل المخلفات الحامضية بسبب تكونه عن طريق تفاعل حامض الكبريتيك المركز مع المركبات الفوسفاتية (الفوسفوريت)، لإنتاج حامض الفوسفوريك المادة الأساسية لصناعة الأسمدة الفوسفاتية (Sybtra, 1979a). وتجدر الإشارة هنا إلى أن عملية إنتاج طن واحد من حامض الفوسفوريك بصاحبه طرح ما بين 4.5-5.5 طن من الجبسوم الفوسفاتي. وإن كل طن واحد من مادة الخام يتخلف عنه 1.5 طن تقريباً من الجبسوم الفوسفاتي، إلا أن ذلك يعتمد على نقاوة الخامات الفوسفاتية الداخلة في العملية الإنتاجية (Khalil et al., 1993). وتقوم بعض الدول المنتجة للأسمدة الفوسفاتية بالتخلص من الجبسوم الفوسفاتي وذلك بطرحه في مياه البحار، كما تفعله بعض معامل الأسمدة الفوسفاتية في فلوريدا في الولايات المتحدة (Lloyd, 1985)، وإسبانيا (Elbaz-Poulichet et al., 2001) أو يصار إلى تخزينه في أحواض، كما هو الحال في العراق (Sybtra, 1979b).

يطرح الجبسوم الفوسفاتي بشكل مواد مستحلبة، لتسهيل عملية ضخها ونقلها إلى أحواض منفصلة لخزنها خارج الشركة. إلا أن أحواض هذه المخلفات تشكل عبئاً على كادر الشركة، بسبب المساحات الواسعة التي تشغلها والكلف الباهظة التي تتطلبها عملية إنشاء هذه الأحواض فضلاً عن تأثيرها البيئي. ولهذه الأسباب برزت الحاجة إلى دراسة هذه المخلفات والاهتمام بمجالات استخدامها صناعياً والاستفادة منها بهدف التقليل من مخزونها، واستقطب الموضوع عناوين عدد من الندوات والمؤتمرات مثل ندوة الفوسفوجبسوم (استخدامه والتخلص منه)، التي أقامتها المؤسسة العامة للمعادن عام 1986 (بعد حوالي ثلاث سنوات من بدء التشغيل العملي لمعامل الشركة) ولغاية المؤتمر العلمي الأول لقسم الكيمياء / جامعة الأنبار، بالتعاون مع الشركة العامة للفوسفات عام 2002 حول صناعة الأسمدة، والمركبات الفوسفاتية واستخدامها، مروراً بعدة دراسات وأبحاث أجريت خلال تلك الفترة حول نفس الموضوع.

يشغل الجبسوم الفوسفاتي حوضاً واسعاً تبلغ أبعاده (900 × 600) متر، وبارتفاع أكثر من 30 متراً (لغاية عام 2001)، ويضم حوالي 18 مليون طن من الجبسوم الفوسفاتي الجاف، ويتكون من (90-95)% من معدن الجبسوم، في حين تمثل النسبة الباقية مركبات فوسفاتية وشوائب. تبلغ كثافة الجبسوم الفوسفاتي (bulk density) حوالي 1.1 طن/متر مكعب، أما الذالة الحامضية فتتصدر بين (3.4-3.8). تمتاز مادة الجبسوم الفوسفاتي في أحواض الخزن بكونها هشة جداً، وذات لون أبيض وتحتوي في بعض الأماكن على بقع أو طبقة رقيقة جداً بلون رمادي - رمادي غامق. وتكون حبيبات الجبسوم الفوسفاتي ناعمة وذات بريق زجاجي. وتمتاز بعض الأماكن بكونها أكثر صلادة، بسبب فعاليات الحدل والرص التي تقوم بها آليات الشركة لتقوية سداد الحوض والارتفاع بها.

تعنى الدراسة الحالية بدراسة المواصفات المعدنية و الكيميائية للجبسوم الفوسفاتي بهدف توفير البيانات الضرورية لتحديد استغلال الجبسوم الفوسفاتي في المجالات المختلفة.

### طرائق التحليل

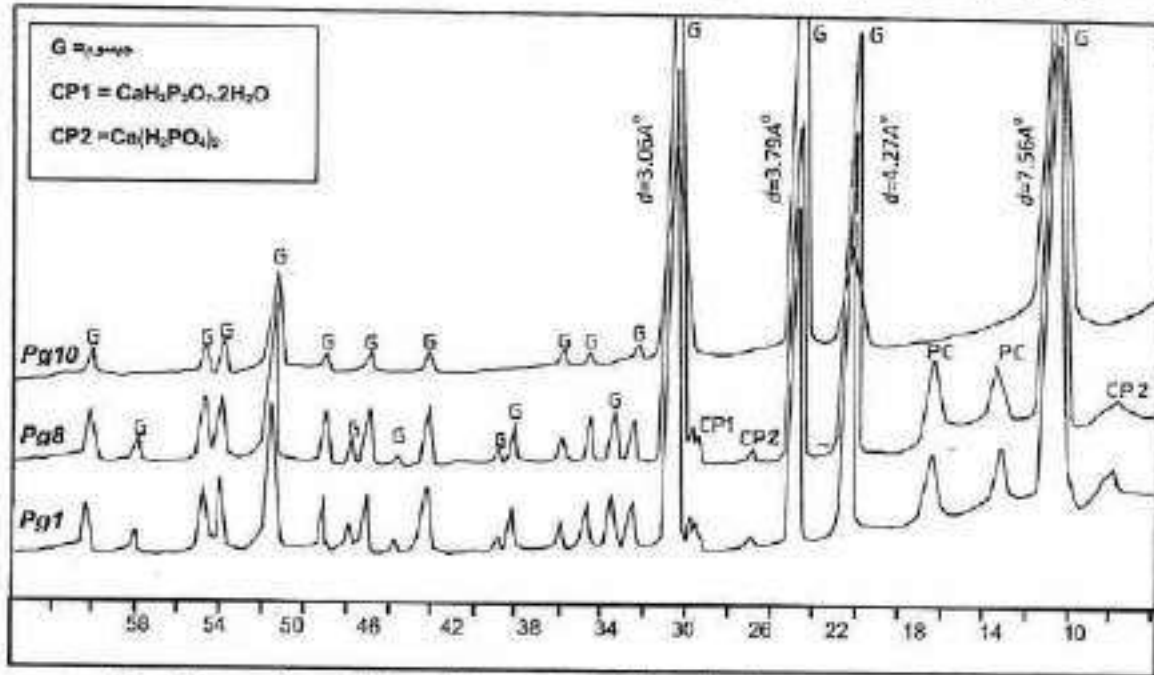
اجري التحليل المعدني بتقنية الأشعة السينية الحائدة لثلاث نماذج من الجبسوم الفوسفاتي في قسم الفيزياء - جامعة البصرة وفق ظروف التحليل: استخدام أنبوب أشعة النحاس ( $CuK\alpha_{1,2}$ )، وقلتر النيكل، بتيار 20 ملي أمبير و 40 كيلوفولت، وكانت سرعة الراسم 20 / اسم، تم قياس الشدة بمقياس (1000 c/sec.) ولخط المرجع (200 c/sec.).

أما التحاليل الكيميائية فقد تم تحليل 19 إنموذجاً من الجبسوم الفوسفاتي، شملت على تحليل العناصر الرئيسية بشكل أكاسيد التي تتكون منها الأطوار المعدنية الفوسفاتية وغير الفوسفاتية، وهي: ( $SiO_2$ ,  $Al_2O_3$ ,  $Fe_2O_3$ ,  $MgO$ ,  $CaO$ ,  $K_2O$ ,  $Na_2O$ ,  $P_2O_5$ ,  $F$ ,  $Cl$ ,  $SO_3$ ,  $CO_2$ ,  $C_{organic}$ ,  $H_2O^+$ ,  $H_2O^-$ )، والعناصر الأثرية ( $Ti$ ,  $V$ ,  $Cr$ ,  $Mn$ ,  $Co$ ,  $Ni$ ,  $Cu$ ,  $Zn$ ,  $Ga$ ,  $As$ ,  $Sr$ ,  $Y$ ,  $Zr$ ,  $Pb$ ,  $U$ ) أجريت التحاليل الكيميائية باستخدام تقنية الأشعة السينية الوميضية (X-ray fluorescence, XRF) في وحدة الأشعة السينية في قسم علوم الأرض - كلية العلوم / جامعة الموصل، وقد تم التحليل وفق الظروف المحورة والمعتمدة في الوحدة، وقد اعتمدت نماذج الجبسوم التي قام (سليمان، 1990) بتحليلها كنماذج قياسية، وتشمل (W40S, W33, W25, W11). استخدمت الطرائق الكيميائية التقليدية لحساب ماء الرطوبة  $H_2O^-$ ، وماء التبلور  $H_2O^+$  والمادة العضوية  $C_{organic}$ .

### النتائج والمناقشة

تتكون مطروحات الجبسوم الفوسفاتي من معدن الجبسوم بشكل رئيس، وكما يظهر في التحاليل المعدنية بالأشعة السينية الحائدة الذروات الأربع الرئيسية عند زوايا الانعكاس (2θ):

11.70° و 20.80° و 23.45° و 29.15° التي تمثل المسافة البلورية ( $d=7.56\text{\AA}$ ) و  $d=3.06\text{\AA}$  و  $d=3.79\text{\AA}$  و  $d=4.27\text{\AA}$  على التوالي، فضلا عن الذروات الثانوية الأخرى شكل (1)، مع نسب ثانوية من أطوار فوسفاتية مثل



شكل (1): مخطط التحليل المعدني بالأشعة السينية الحادة XRD لنماذج مختارة من الجبسوم والفوسفاتية.

و  $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$  و  $\text{CaH}_2\text{P}_2\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  ومركبات فوسفاتية أخرى تأخذ الصيغة العامة  $\text{X}-\text{H}_2\text{PO}_4$  و  $\text{X}-\text{HPO}_4$ ، التي تمثل ارتباط أيون موجب بجذر الفوسفات الهيدروجيني الأحادي والثاني على التوالي.

وتأتي هذه الأطوار من جراء استهلاك بعض من حامض الفوسفوريك في مفاعلة الخامات الفوسفاتية وتكوين هذه الأطوار التي تكون مستقرة في الظروف الحامضية.

### كيميائية الأكاسيد الرئيسية

بالرغم من أن التحليل المعدني يشير إلى وجود معدن الجبسوم بشكل رئيس والمكون من أكاسيد الكالسيوم والكبريت والماء، إلا أن وجود التراكيز الثانوية من المركبات الفوسفاتية الأحادية والثنائية تساهم في توزيع بقية العناصر الرئيسية.

يحتوي الجبسوم الفوسفاتي بشكل رئيس على معدن الجبسوم (شكل 1)، ولذلك فإن نسبة أكسيد الكالسيوم ( $\text{CaO}$ ) تبلغ أكثر من 32% مقارنة للنسبة النظرية في الجبسوم والبالغة 32.57% (Aljubouri, 1972 and Smith and Larew, 1975). يلحظ في الجدول (1).

تظهر علاقات الارتباط قوية بين  $\text{CaO}$  و  $\text{SO}_3$ ، لأنها تمثل الطور المعنني نفسه، وتقل قوة الارتباط نسبياً مع  $\text{H}_2\text{O}^+$ ، لوجود الأخير في أكثر من طور، جدول (2). وبشكل عام تكون علاقات الارتباط عكسية مع بقية الأكاسيد والعناصر، لوجودها ضمن الأطوار المعننية الموجودة بنسب قليلة (كسوائب) ضمن الجبسوم الفوسفاتي، وهي عادة أطوار الفوسفات الهيدروجينية الأحادية ( $\text{X-HPO}_4$ ) والثنائية ( $\text{X-H}_2\text{PO}_4$ ) (Fairbridge, 1972). إذ تلاحظ زيادة في  $\text{CaO}/\text{SO}_3$  التي تبلغ 0.7476 مقارنة مع النسبة النظرية 0.7 بسبب وجود الكالسيوم في تلك الأطوار الفوسفاتية.

يبلغ معدل تركيز خامس أوكسيد الفوسفور ( $\text{P}_2\text{O}_5$ ) والفلور ( $F$ ) في الجبسوم الفوسفاتي 3.68% و 0.49% على التوالي، ولا يرتبطان معا بطور فوسفاتي، لأن تفاعل حامض انكبريتيك مع الخامات المركزة (الفرانكولايت) يؤدي الى تكوين الجبسوم وحامض الفوسفوريك. ولكن عملية تفاعل بعض من حامض الفوسفوريك المتكون مع بعض الخامات المركزة، يؤدي الى تكوين بعض الأطوار المكونة من ارتباط الايونات الموجبة مثل  $\text{Ca}$  و  $\text{Al}$  و  $\text{Fe}$  و  $\text{Mg}$  مع جذور الفوسفات الهيدروجينية مثل  $\text{H}_2\text{PO}_4^-$  و  $\text{HPO}_4^-$  (Fairbridge, 1972 and Parikh, 1976)، وأكثرها استقراراً هو طور  $\text{X-HPO}_4^-$ ، مثل طور مونيتايت

جدول (1): تراكيز الأكاسيد الرئيسية والعناصر الأثرية في نماذج الجبسوم الفوسفاتي (المعدل والمعدل).

| المعدل | المدى       | العناصر الأثرية (ppm) | المعدل | المدى         | الأكاسيد الرئيسية             |
|--------|-------------|-----------------------|--------|---------------|-------------------------------|
| 12     | 37 - 2      | As                    | 0.51   | 1.03 - 0.14   | $\text{SiO}_2$ (wt%)          |
| 1      | 3 - 0       | Co                    | 0.04   | 0.11 - 0.0    | $\text{MgO}$ (wt%)            |
| 132    | 161 - 106   | Cr                    | 32.44  | 32.66 - 32.16 | $\text{CaO}$ (wt%)            |
| 10     | 24 - 0      | Cu                    | 0.32   | 1.47 - 0.0    | $\text{Na}_2\text{O}$ (wt%)   |
| 15     | 19 - 11     | Ga                    | 3.68   | 5.2 - 2.9     | $\text{P}_2\text{O}_5$ (wt%)  |
| 77     | 105 - 55    | Mn                    | 0.49   | 0.97 - 0.1    | F (wt%)                       |
| 2      | 17 - 0      | Ni                    | 0.04   | 0.05 - 0.04   | Cl (wt%)                      |
| 46     | 106 - 0     | Pb                    | 43.39  | 45.4 - 39.67  | $\text{SO}_3$ (wt%)           |
| 2      | 3 - 2       | Rb                    | 0      | 0.0 - 0.0     | $\text{CO}_2$ (wt%)           |
| 1114   | 1278 - 1000 | Sr                    | 18.94  | 19.72 - 18.35 | $\text{H}_2\text{O}^+$ (wt%)  |
| 42     | 59 - 24     | Tl                    | 0.14   | 0.19 - 0.05   | $\text{H}_2\text{O}^-$ (wt%)  |
| 15     | 31 - 7      | U                     | 179    | 294 - 102     | $\text{Al}_2\text{O}_3$ (ppm) |
| 46     | 114 - 8     | V                     | 686    | 1962 - 311    | $\text{Fe}_2\text{O}_3$ (ppm) |
| 30     | 50 - 18     | Y                     | 39     | 129 - 0.0     | $\text{K}_2\text{O}$ (ppm)    |
| 42     | 167 - 0     | Zn                    |        |               |                               |
| 73     | 95 - 54     | Zr                    |        |               |                               |

(Monelite,  $\text{CaHPO}_4$ ) (Kostov, 1968; Neveu, 1976 in Carpenter, 1977) والبروشايت ( $\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ) (Brushite) (Martin and Brown, 1997)، الذي

يشابه في تركيبه البلوري لمعدن الجبسوم (Fairbridge, 1972). ولذلك يلحظ ارتباط  $P_2O_5$  بعلاقات طردية مع كل من  $Al_2O_3$  و  $Fe_2O_3$  و  $MgO$  و  $K_2O$  و  $Ti$  و  $Zn$  و  $Cu$  و  $As$  و  $Cr$ . وجميع هذه العناصر ممكن ان ترتبط مع  $HPO_4^-$  و  $H_2PO_4^-$  وتطرح مع كبريتات الكالسيوم ضمن الجبسوم الفوسفاتي الشكل (2: أ - ج)، ويمكن ان تحل هذه الأطوار في كبريتات الكالسيوم، بسبب تشابه التركيب البلوري (Fairbridge, 1972)

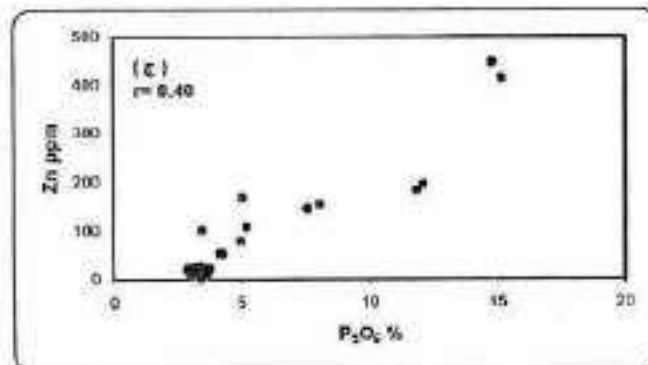
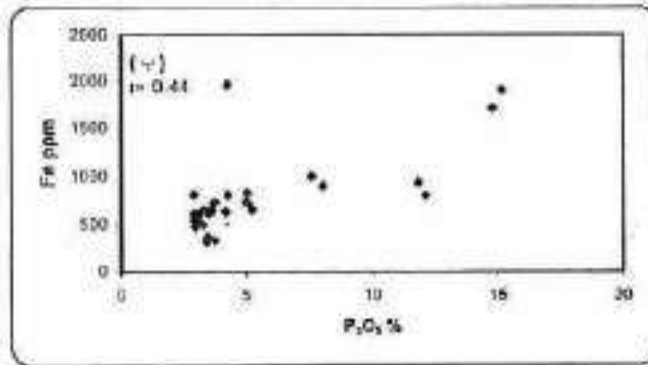
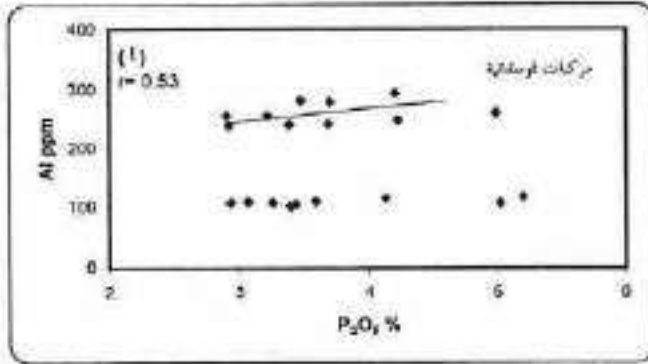
جدول (2): معاملات الارتباط في نماذج الجبسوم الفوسفات (قيم معنوية) (N = 19)

|                                | CaO | SiO <sub>2</sub> | Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | MgO   | K <sub>2</sub> O | Na <sub>2</sub> O | SO <sub>3</sub> | P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> | F | Cl    | H <sub>3</sub> O <sup>+</sup> | Ti    | Zr   |
|--------------------------------|-----|------------------|--------------------------------|--------------------------------|-------|------------------|-------------------|-----------------|-------------------------------|---|-------|-------------------------------|-------|------|
| CaO                            | 1   | -                | -                              | -0.57                          | -0.45 | -0.45            | -0.62             | 0.96            | -0.62                         | - | -0.58 | 0.42                          | -     | -    |
| SiO <sub>2</sub>               |     | 1                | -                              | -                              | -     | -                | -                 | -               | -                             | - | -     | -                             | -     | 0.54 |
| Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> |     |                  | 1                              | -                              | 0.54  | -                | -                 | -0.51           | 0.53                          | - | 0.65  | -                             | 0.62  | -    |
| Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> |     |                  |                                | 1                              | -     | -                | 0.55              | -0.53           | 0.44                          | - | -     | -                             | 0.72  | -    |
| MgO                            |     |                  |                                |                                | 1     | -                | 0.41              | -0.44           | 0.60                          | - | 0.57  | -                             | 0.41  | -    |
| K <sub>2</sub> O               |     |                  |                                |                                |       | 1                | -                 | -0.51           | 0.65                          | - | 0.56  | -                             | -     | -    |
| Na <sub>2</sub> O              |     |                  |                                |                                |       |                  | 1                 | -0.58           | 0.42                          | - | 0.45  | -                             | -     | -    |
| SO <sub>3</sub>                |     |                  |                                |                                |       |                  |                   | 1               | -0.65                         | - | -0.70 | -                             | -0.43 | -    |
| P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>  |     |                  |                                |                                |       |                  |                   |                 | 1                             | - | 0.74  | -0.78                         | 0.59  | -    |
| F                              |     |                  |                                |                                |       |                  |                   |                 |                               | 1 | -0.49 | -0.42                         | -     | -    |
| Cl                             |     |                  |                                |                                |       |                  |                   |                 |                               |   | 1     | -0.57                         | 0.52  | -    |

|                                | Y    | Sr    | U    | Rb | Zn   | Cu    | Ni    | Co    | Mn    | Cr   | V     | Ga    | Pb    | As    |
|--------------------------------|------|-------|------|----|------|-------|-------|-------|-------|------|-------|-------|-------|-------|
| CaO                            | -    | -     | -    | -  | -    | -0.47 | -     | -     | 0.42  | -    | -     | -     | -     | -     |
| SiO <sub>2</sub>               | 0.58 | -     | 0.52 | -  | -    | -     | 0.45  | -     | -     | -    | -     | -     | 0.64  | -     |
| Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | -    | -0.52 | -    | -  | -    | 0.42  | 0.43  | -     | -0.42 | -    | -     | -0.84 | -     | -     |
| Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | -    | -     | -    | -  | -    | -     | -     | -     | -     | 0.51 | -     | -     | -     | -     |
| MgO                            | -    | -     | -    | -  | -    | -     | -     | -     | -     | -    | -0.46 | -0.49 | -0.45 | -     |
| K <sub>2</sub> O               | -    | -     | -    | -  | 0.47 | 0.44  | -     | -0.49 | -     | -    | -     | -     | -     | -     |
| Na <sub>2</sub> O              | -    | -     | -    | -  | -    | -     | -     | -     | -     | -    | -     | -     | -     | -     |
| SO <sub>3</sub>                | -    | -     | -    | -  | -    | -0.50 | -     | -     | 0.52  | -    | -     | 0.52  | -     | -     |
| P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>  | -    | -0.56 | -    | -  | -    | 0.49  | -     | -     | 0.61  | -    | -     | -0.57 | -     | 0.48  |
| F                              | 0.45 | -     | -    | -  | -    | -     | -     | -     | -     | -    | -     | -     | -     | -     |
| Cl                             | -    | -0.50 | -    | -  | -    | 0.42  | -     | -     | -0.62 | -    | -0.43 | -0.59 | -     | 0.42  |
| H <sub>3</sub> O <sup>+</sup>  | -    | 0.61  | -    | -  | -    | -     | -     | -     | -     | -    | -     | -     | -     | -0.64 |
| Ti                             | -    | -0.56 | -    | -  | -    | -     | 0.43  | -     | -0.51 | 0.42 | -     | -0.50 | -     | -     |
| Zr                             | 0.86 | 0.42  | 0.45 | -  | -    | -     | -     | -     | -     | -    | 0.43  | -     | 0.51  | -     |
| Y                              | 1    | 0.50  | 0.53 | -  | -    | -     | -     | -     | -     | -    | 0.41  | 0.41  | 0.55  | -     |
| Sr                             |      | 1     | -    | -  | -    | -     | -0.45 | -     | -     | -    | -     | 0.61  | -     | -     |
| U                              |      |       | 1    | -  | -    | -     | -     | -     | -     | -    | -     | -     | 0.50  | -     |
| Rb                             |      |       |      | 1  | -    | -     | -     | -     | -     | -    | -     | -     | -0.46 | -     |
| Zn                             |      |       |      |    | 1    | 0.62  | -     | -     | -     | -    | -     | -     | -     | -     |
| Cu                             |      |       |      |    |      | 1     | 0.45  | -     | -     | -    | -     | -     | -     | -     |
| Ni                             |      |       |      |    |      |       | 1     | -     | -     | -    | -     | -     | -     | 0.44  |
| Co                             |      |       |      |    |      |       |       | 1     | -     | -    | -     | -     | -     | -     |
| Mn                             |      |       |      |    |      |       |       |       | 1     | -    | 0.41  | -     | -     | -0.55 |
| Cr                             |      |       |      |    |      |       |       |       |       | 1    | -     | -     | -     | -     |
| V                              |      |       |      |    |      |       |       |       |       |      | 1     | -     | 0.48  | -     |

كما ان الوسط الحامضي يسمح بتفاعل جذر  $H_2PO_4^-$  مع ماء التبلور لطور الجبسوم، مما يؤدي الى امتزاز هذه الجذور على سطح الجبسوم مكونة معقدات ذات سطوح كروية ثنائية .Bidentite inner sphere surface complex (Lookman, et al., 1997)

اما الفلور فان عملية تفاعل حامض الكبريتيك مع الخامات المركزة يؤدي الى تكون HF، كما في المعادلة (1)، الذي يتفاعل مع رابع فلوريد السليكون الناتج من تفاعل الفلور مع السليكا مكونا حامض الفلوسيليسيك  $H_2SiF_6$  كما في المعادلة (2)، ويتم فصله عن كل من حامض الفوسفوريك والجبسوم، الا ان بعضا منه ممكن ان يتفاعل مع بعض الايونات الموجبة، مثل الكالسيوم ويترسب مع الجبسوم، ولذلك تظهر العلاقة طردية (على الرغم من كونها غير معنوية) مع السليكا.

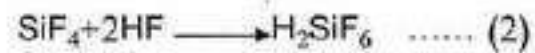
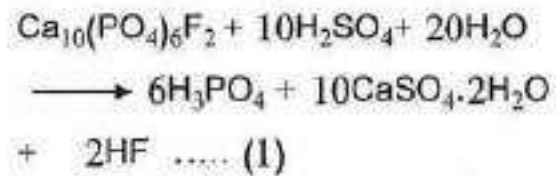


شكل 2 : علاقة خامس أكسيد الفوسفور مع العناصر في الأطوار الفوسفاتية الهيدروجينية في الجبسوم الفوسفاتي.

Sloan et al., 1995) توجد السليكا في الجبسوم الفوسفاتي بهيئة حامض الفلوسيليسيك المتحد مع بعض العناصر الموجبة مثل Ca، الذي يتكون أثناء مرحلة

يوجد ثلاثي أكسيد الكبريت

( $SO_3$ ) في الجبسوم الفوسفاتي كمكون رئيس، ويبلغ معدل تركيزه 43.39%، ويرتبط بعلاقات طردية مع CaO و  $H_2O$ ، في حين يرتبط بعلاقات عكسية مع العناصر التي تتحد مع  $HPO_4^-$  و  $H_2PO_4^-$  وهي Al و Fe و Mg و K، وكذلك النسب القليلة من أملاح الهالائت المذابة، التي بمجموعها تعد بمنزلة شوائب بالنسبة لمعدن الجبسوم.



تتفاعل الأطوار المكونة من السليكا وأكاسيد الألمنيوم والحديد والمغنيسيوم والبوتاسيوم الموجودة في الخامات المركزة مع حامض الفوسفوريك أثناء عملية انتاج هذا الحامض مكونة مركبات فوسفاتية

هيدروجينية أحادية وثنائية مثل  $X^{2+}(H_2PO_4)_2$

و  $X^{3+}(H_2PO_4)_3$  و  $X^{3+}(HPO_4)_3$  مرتبطة مع جزيئة أو أكثر من ماء التبلور ( Sloan et

al., 1995) تطرح ضمن الجبسوم الفوسفاتي. توجد السليكا في الجبسوم الفوسفاتي بهيئة

حامض الفلوسيليسيك المتحد مع بعض العناصر الموجبة مثل Ca، الذي يتكون أثناء مرحلة

انتاج حامض الفوسفوريك إذ تطرح ضمن الجبسوم الفوسفاتي، فضلا عن وجودها ببيئة سليكا حرة (Elbaz-Poulichet et al., 1999).

ينخفض تركيز Cl في نماذج الجبسوم الفوسفاتي، بسبب دور عملية الفصل في اذابة أغلب الهاليت وفصله ضمن السلايم، إذ يبلغ معدل تركيزه في الجبسوم الفوسفاتي 0.07%. اما  $\text{Na}_2\text{O}$  فيبلغ معدل تركيزه 0.26%، بسبب وجود Na ضمن الفرانكولايت في الخامات المركزة وترسيبه مع الجبسوم أثناء انتاج حامض الفوسفوريك، وعادة ما يحل محل الكالسيوم أو يكون بشكل معتز على معدن الجبسوم أو بقية الأطوار المعدنية، فضلا عن ارتباطه مع Cl ببيئة NaCl.

يوجد ماء التبلور ( $\text{H}_2\text{O}$ ) في الجبسوم الفوسفاتي، وتشير العلاقة الطردية بين  $\text{H}_2\text{O}$  و CaO الى وجودهما في معدن الجبسوم (جنول: 2)، ولكن هذه العلاقة لا تظهر قوية مثل معامل الارتباط بين CaO و  $\text{SO}_3$ ، ويعزى ذلك الى وجود أطوار كبريتات الكالسيوم بجزيئات مختلفة من ماء التبلور، وفي أطوار أخرى بتركيز قليلة مكونة من مركبات الفوسفات الهيدروجينية الأحادية والثنائية التي تحوي على جزيئة أو أكثر من ماء التبلور.

#### كيميائية العناصر الاثرية

لا تتباين معدلات تركيز Zr أثناء مراحل خطوط الإنتاج لعدم تأثير ظروف العملية الإنتاجية في كل من الزركون والطور الفوسفاتي الذي يخلقه، كما ان اقتراب معدل تركيز Zr في كل من السلايم والجبسوم الفوسفاتي مع مراحل خطوط الإنتاج، هو بسبب فصل بعض الزركون ضمن السلايم وخاصة الحبيبات الفوسفاتية الناعمة الحجم في حين تبقى الحجوم الخشنة منها ضمن الخامات المركزة.

اما في نماذج الجبسوم الفوسفاتي فان اغلب Y يرتبط مع السليكا والفلور، كما يظهر من معامل الارتباط بين Y و  $\text{SiO}_2$  (الجنول: 2) عن طريق اتحاد حامض الفلوسليسيك مع Y أثناء مرحلة انتاج حامض الفوسفوريك.

يلحظ من الجدول (1) ان معدل تركيز Sr في الجبسوم الفوسفاتي تبلغ 1114 ج.م.م، وهذا يدل أيضا على ان اغلب Sr يبقى في الخامات المركزة ويحتل الموقع Ca(I) في الفرانكولايت وخلال تفاعل الخامات المركزة مع حامض الكبريتيك فان Sr سيحتل في الجبسوم الفوسفاتي موقع الكالسيوم في معدن الجبسوم، فضلا عن وجوده بطور مستقل من كبريتات السنثرونثيوم  $\text{SrSO}_4$  (Aljubouri, 1972)، ولذلك لا تظهر علاقة الارتباط قوية بين الكالسيوم والسنثرونثيوم لوجود الأخير بكثر من طور.

أن تتفاعل حامض الكبريتيك مع الخامات المركزة يؤدي إلى إذابة U ويقائه بطور ذائب في حامض الفوسفوريك، لأن حامض الكبريتيك يعد حامضاً مؤكسداً، لذلك فإن U في هذا الوسط الحامضي سيكون بهيئة  $(UO_2)^{+2}$  الذي يتحد مع جنر الكبريتات الناتجة من تحلل حامض الكبريتيك الفائق مكوناً معقداً ذائباً  $(SO_4)_3^{4-} UO_2$  (EPA, 1995)، لذلك يقل تركيزه في نماذج الجبسوم الفوسفاتي.

يشير معدل تركيز Cr في الجبسوم الفوسفاتي وباللغة 132 ج.م.م (الجدول: 1) مقارنة مع معدل تركيزه (278) ج.م.م في الخامات المركزة (اليوزيكي، 2004) إلى وجود بعضه بطور ذائب في حامض الفوسفوريك، وربما في المياه الحامضية المصاحبة لضخ الجبسوم الفوسفاتي، في حين يترسب الجزء الآخر ضمن الجبسوم الفوسفاتي، كما هو الحال في V إذ يسلك سلوك الحديد والألمنيوم، ولذلك يعتقد وجوده ضمن مركبات الألمنيوم والحديد الفوسفاتية الهيدروجينية الأحادية والثنائية المترسبة ضمن الجبسوم الفوسفاتي، علماً بأن معدل V في الأسمدة الفوسفاتية المصنعة يتحصر بين (88-133) ج.م.م (اليوزيكي، 2004).

تتخفف معدلات تراكيز عناصر التيتانيوم Ti والرنيوم Rb والكالسيوم Ga أثناء مراحل خطوط الإنتاج بمعدلات متشابهة مع السليكا والألومينا، إذ يفصل جزء من هذه العناصر مع أجزاء السليكا والألومينا وتطرح ضمن السليم. أما الجزء المتبقي ضمن الخامات المركزة، فيتفاعل مع حامض الكبريتيك ويترسب ضمن الأطوار الفوسفاتية الهيدروجينية في الجبسوم الفوسفاتي، فضلاً عن أطوار الأسمدة الفوسفاتية المنتجة.

أما انخفاض تركيز عناصر الخارصين Zn والنحاس Cu والنيكل Ni والكوبلت Co في الجبسوم الفوسفاتي فربما يعود إلى قابليتها وخاصة Cu و Ni في تكوين الطور الذائب ضمن حامض الفوسفوريك ولا تدخل الأطوار المترسبة إلا بنسبة ضئيلة.

يشير محتوى الخامات من المنغنيز (31) ج.م.م إلى وجود الجزء الأكبر منه في الفرانكولايت (اليوزيكي، 2004). أما في الجبسوم الفوسفاتي، فإن ارتباط Mn بعلاقة طردية مع CaO يدل على إحلاله في الجبسوم، ومن الممكن أن يدخل أيضاً ضمن المركبات الفوسفاتية (Sloan et al., 1995).

يبقى أغلب As بحالة الطور الذائب ضمن حامض الفوسفوريك، والجزء الأقل منه يترسب ويترسب مع الجبسوم. أما الرصاص فمن المتوقع أن يترسب ضمن جميع الأطوار (F.I.P.R., 1997)، ولذلك لا تظهر علاقة ارتباط له مع أي عنصر من العناصر الأخرى. وتصدر الإشارة هنا إلى أن وجود As و Pb بطور ذائب في حامض الفوسفوريك ينعكس على محتوى الأسمدة الفوسفاتية المصنعة من حامض الفوسفوريك من هذين العنصرين (ذوي التأثير السمي)، وما يترسب على ذلك أثناء تسميد الأراضي من إضافة تراكيز As و Pb إلى التربة والنبات.



### الأستنتاجات:

تتحكم الأطوار المعدنية الفوسفاتية المتكونة من ارتباط أيون موجب بجذر  $\text{HPO}_4^-$  و  $\text{H}_2\text{PO}_4^-$  والمصاحبة لمعدن الجبسوم (على الرغم من تراكيزها الواطئة أقل من 10%) بتوزيع العناصر الرئيسية والأثرية في الجبسوم الفوسفاتي. إذ تدخل كثير من العناصر مثل  $\text{Ca}$ ,  $\text{Al}$ ,  $\text{Fe}$ ,  $\text{Mg}$ ,  $\text{K}$ ,  $\text{Ti}$ ,  $\text{Cr}$ ,  $\text{V}$ ,  $\text{Rb}$ ,  $\text{Ga}$  بأطوار  $\text{X-HPO}_4$  و  $\text{X-H}_2\text{PO}_4$ . بينما تحل عناصر أخرى مثل  $\text{Sr}$  و  $\text{Mn}$  محل  $\text{Ca}$  في الجبسوم بسبب تقارب الأعداد التناسقية لهما مع موقع الكالسيوم، فضلاً عن وجود  $\text{Sr}$  بطور مستقل. كما تمتاز عناصر أخرى إما بشكل مباشر مثل  $\text{Na}$  أو بشكل مركبات معقدة على معدن الجبسوم. أما معظم العناصر الانتقالية مثل  $\text{Cu}$ ,  $\text{Zn}$ ,  $\text{Co}$ ,  $\text{Ni}$ ,  $\text{Pb}$  فضلاً عن  $\text{U}$  و  $\text{As}$  فإنها تكون بالطور الذائب الذي يبقى ضمن حامض الفوسفوريك ولذلك تكون بتراكيز منخفضة في الجبسوم الفوسفاتي. وعلى ضوء ذلك لا يشكل محتوى الجبسوم من العناصر الملوثة والمشعة أضراراً في حالة استخدامه في الصناعات الإنشائية والطرق.

### المصادر

سليمان، ماهر داود (1990) جيوكيميائية، صخرية أصل وتحويرية صخور الجبس في تكوين الفارس الأسفل بطمة الغربية-شمال العراق. رسالة ماجستير غير منشورة، كلية العلوم / جامعة الموصل، 175 صفحة.

اليوزيكي، فتيبة توفيق (2004) الجوانب البتروغرافية والجيوكيميائية وتأثيرها على خطوط إنتاج الأسمدة الفوسفاتية ومطروحاتها / القائم - غربي العراق، أطروحة دكتوراه غير منشورة، كلية العلوم، جامعة الموصل، 278 صفحة.

- Aljubouri, Z. A. (1972) Geochemistry, Origin and Diagenesis of Some Triassic Gypsum Deposits and Associated Sediments in the East Midlands. Unpubl. Ph.D. Thesis. Univ. of Nottingham, England, UK. 520P.
- Carpenter, L.J. (1977) New Developments in Phosphate Fertilizer Technology. Proceeding of the 1976 Tech. Conf. Of ISMA. 31-46.
- Elbaz-Poulichet, F., Morley, N.H., Cruzado, A., Velasquez, Z., Achtenberg, E.P. and Braungardt, C.B. (1999) Trace Metal and Nutrient Distribution in an Extremely Low pH (2.5) River- estuarine System, the Ria of Huelva (South-west Spain) The Science of the Total Environment, 227, 73-83.
- Elbaz-Poulichet, F. Morley, N.H., Beckers, J.M. and Nomerrange, P. (2001) Metal Fluxes through the Strait of Gibraltar: the Influence of the Tinto and Odiel Rivers (SW Spain). Marine Chemistry, 73, 193-213.

- EPA (1995) Technical Research Document, Extraction and Beneficiation of Ores and Minerals, Vol. 5 (Uranium). U.S. Environmental Protection Agency, 70P.
- Fairbridge, R.W. (1972) The Encyclopedia of Geochemistry and Environmental Sciences. Encyclopedia of Earth Sciences Series, Vol., IVA. Dowden, Hutchinson & Ross, Inc.
- F.I.P.R. (1997) Influence of Phosphogypsum on Forage Yield and Quality and on the Environment in Typical Florida Spodosol Soils. Florida.
- Khalil, N.F., Al-Nuaimi, N.M. and Mustafa, M. H. (1993) Chemical Nature of Al-Qaim Phosphogypsum and its Environmental Impact. Iraqi Geol. Journal., 26 (3), 67-79.
- Kostov, I. (1968) Mineralogy. Trans. by Oliver & Boyd LTD. Printed by Robert & Sons LTD. London, 587P.
- Lloyd, G.M. (1985) Phosphogypsum; a Review of the Florida Institute of Phosphate Research Programs to Develop Uses for phosphogypsum. Florida Institute of Phosphate Research, FIPR Pub., (1) 1-14.
- Lookman, R., Grobet, P., Merckx, R. and Van Riemsdijk, W.H. (1997) Application of  $^{31}\text{P}$  and  $^{27}\text{Al}$  MAS NMR for Phosphate Speciation Studies in Soil and Aluminum Hydroxides: Promises and Constraints. Geoderma, 80, 369-388.
- Martin, R. I. and Brown, P. W. (1997) Phase Equilibria Among Acid Calcium Phosphates. Jou. of the American Ceramic Society, 80 (5). (Ext. Abstract).
- Parikh, S.B. (1976) New Development in Phosphate Fertilizer Technology. Proc. Of the 1976 Technical Conference of ISMA Ltd. The Netherlands, 289-313.
- Sloan, J.J., Basta, N.T. and Westerman, R.L. (1995) Aluminum Transformations and Solution Equilibria Induced by Banded Phosphorus Fertilizer in Acid Soil. Soil Science Society of America Journal, 59 (2), 357-364.
- Smith, L.M. and Larew, H.G. (1975) User's Manual for Sulfate Waste in Road Construction. Report No. FHWA-RD-76-11. The National Technical Information Service, Virginia. 28P.
- Sybeta (1979a) Process Design Manual / Unit 300: Phosphoric Acid , Vol. 1/2. F.L. Smith & Co. SOM State Interprise for Phosphate.
- Sybeta (1979b) Fertilizer Complex Phosphogypsum and Slime Disposal Facilities. Rep. No. AP/SB/060/0/01, 122P.

## تأثير فيتامين E وفيتامين C في بعض المتغيرات الكيموحيوية في ذكور الجرذان البالغة المعاملة بكلوريد الألمنيوم

|  |                               |                       |
|--|-------------------------------|-----------------------|
| منى حسين جانكير  | ايمان سالم محمود              | مطاع عبدالمطلب عبد    |
| قسم علوم الحياة /كلية العلوم                                   | قسم علوم الحياة /كلية التربية | قسم الفسلجة/كلية الطب |
| جامعة الموصل   | للبيئات                       | البيطري               |
| E.mail:  | جامعة الموصل                  | جامعة الموصل          |
| <a href="mailto:munahj04aa@yahoo.com">munahj04aa@yahoo.com</a> |                               |                       |

( تاريخ الاستلام 2012/7/29، تاريخ القبول 2013/5/23 )

### الملخص

تضمنت الدراسة الحالية معرفة التأثيرات الوقائية لكل من فيتامين E و C (كمضادات اكسدة غير إنزيمية غذائية) في بعض المتغيرات الكيموحيوية وتركيز العناصر الاساسية في ذكور الجرذان البيض *Rattus norvegicus* بعمر (3-4) أشهر، استخدم في هذه الدراسة 24 ذكراً من الجرذان البيض، قسمت عشوائياً إلى أربعة مجاميع بواقع (6 جرذ/مجموعة) وكانت على التوالي، المجموعة الأولى: جرعت ماء مقطر بوساطة التغذية الانبوية وعند مجموعة سيطرة، المجموعة الثانية: جرعت كلوريد الألمنيوم بجرعة 50 ملغم/كغم من وزن الجسم، المجموعة الثالثة: جرعت كلوريد الألمنيوم بجرعة 50 ملغم/كغم من وزن الجسم وفيتامين E جرعة 500 ملغم/كغم من وزن الجسم والمجموعة الرابعة: جرعت كلوريد الألمنيوم بجرعة 50 ملغم/كغم من وزن الجسم وفيتامين C بجرعة 500 ملغم/كغم من وزن الجسم، وتم التجريع يومياً لمدة 30 يوماً.

أظهرت نتائج المعاملة بكلوريد الألمنيوم انخفاضاً معنوياً في تركيز كل من البروتين الكلي والألبومين والكلوتاثايون GSH والكالسيوم والحديد في مصل ذكور الجرذان المعاملة مقارنة مع مجموعة السيطرة، إذ كان الانخفاض تنازلياً مع الزمن، كما أظهرت النتائج المعاملة بكلوريد الألمنيوم ارتفاعاً معنوياً في تركيز حامض اليوريك والمالوندايالديهيد MDA وفعالية الإنزيمات الناقلة للامين (ناقل امين الانين ALT وناقل امين الاسبارتيت AST) في مصل دم الجرذان المعاملة مقارنة مع مجموعة السيطرة، كما لوحظ انخفاض معنوي في مستوى الكلوتاثايون وارتفاعه ارتفاع معنوي في مستوى المالوندايالديهيد في نسيج الدماغ. مما يدل على قابلية الألمنيوم على إحداث الكرب التأكسدي في الجرذان البيض، كما أظهرت النتائج أن معاملة الجرذان بكل من فيتامين E و C بجرعة 500 ملغم/كغم من وزن الجسم ارتفاعاً معنوياً في مستوى GSH وانخفاضاً معنوياً في مستوى MDA في مصل الدم ونسج الدماغ مقارنة مع السيطرة، فضلاً عن تأثيراتهما

الإيجابية في بعض المتغيرات الكيموحيوية والعناصر الأساسية، وهذا يدل على أن لكل من فيتامين E و C لهما القدرة الوقائية على إزالة تأثيرات الكرب التأكسدي والتأثيرات السامة التي أحدثها كلوريد الألمنيوم.

الكلمات الدالة: كلوريد الألمنيوم، متغيرات كيموحيوية، فيتامين E، فيتامين C.

### Effect of Vitamin E and C on Some Biochemical Parameters in Adult Male Rats Exposed to Aluminum Chloride

Muna H. Jankeer  
Dept. of Biology  
College of Science  
Mosul University

Iman S. Mahmood  
Dept. of Biology  
College of Education of  
Girl  
Mousl University

Mutaa A. Abed  
Dept. of College of  
Veterinary Medicine  
Mosul University

munahj04aa@yahoo.com

#### Abstract

The Present study included investigation of the prophylactic effect of vitamin E and C as non enzymatic antioxidant on the some biochemical parameters and concentration of essential elements in male albino rats *Rattusnorvegicus* aged between (3-4) months. In this study, 24 white male were used, they were divided randomly into 4 groups (6 rats/group). The first group was given distilled water by gavage tube and considered as control. The second group was treated with 50 mg/Kg B.W. aluminum chloride. Third group was treated with 50 mg / Kg aluminum chloride and 500 mg/Kg B.W. vitamin E. The fourth group was treated with 50 mg/Kg aluminum chloride and 500 mg/Kg B.W. vitamin C, treatment were done daily for 30 day.

The results showed that aluminum chloride treatment caused a significant decrease in the concentration of serum total protein, albumin, glutathione GSH, calcium and iron compared with control group. The reduction of the above mentioned parameters was progressive with time. The result also showed that treatment with aluminum chloride caused a significant increase in concentration of serum uric acid, malondialdehyde (MDA) and transaminase activity (alanine transaminase ALT, and aspartate transaminase AST) compared with the control group. A significant decrease in level of GSH, increase in level of MDA in Brain tissue was also observed which indicates the ability of aluminum to induce oxidatives stress in albino rats. The result also showed that treatment with vitamin E and vitamin C at dose 500 mg/Kg B.W. caused a significant increase in GSH level and a significant decrease in MDA level in serum and brain tissue compared with control group. In addition to the positive effect on some biochemical parameters and essential element. Thus, vitamin E and C had prophylactic capacity that would remove any oxidative stress and poisonous effect caused by aluminum chloride.

**Keywords:** Biochemical parameters, Aluminum chloride, Vitamin E, Vitamin C.

## المقدمة

يعد الألمنيوم من أكثر العناصر الفلزية وفرة في القشرة الأرضية، إذ يشكل 8% من وزنها، وترتيبه الثالث حسب وجوده في القشرة الأرضية بعد الأوكسجين والسليكون. ومن المعروف أن الألمنيوم معدن سام ليس له أية وظيفة بايولوجية في الجسم (Osinska *et al.*, 2004)، ونكرت منظمة الصحة العالمية (WHO, 2009) أن أملاح الألمنيوم (كفترات، كبريتات، فوسفات وكوريد الألمنيوم) المشائعة والمصنفة لها تأثيراً سميّاً على اللبائن عند استهلاكها عن طريق الفم. ويستخدم الألمنيوم على نطاق واسع في الصناعات الكهربائية والأصباغ والمطاط وأواني الطبخ وعلب المعلبات ورقائق الألمنيوم (Verissimo *et al.*, 2006)، وفي مواد التجميل والشامبوات المضادة للقشرة ومعجون الأسنان ومضادات التعرق وحشوات الأسنان واللقاحات (لقاح الجدري) والأدوية الطبية مثل مضادات الحموضة والمضادات الفطرية وفي تعقيم مياه الشرب (Becaria *et al.*, 2002; Abbasaliet *al.*, 2005). ونظراً لامتياز الألمنيوم بمقاومته للتآكل ومثاقمه وخفة وزنه وصغر كثافته، لذا يستخدم في صناعة الطائرات واستكمال بناء السفن ونوافذ وأبواب الدور والأثاث (جانكير، 2009).

ولفترة طويلة لم يتم الاهتمام بالألمنيوم ومستويات وجوده في البيئة والأغذية من الناحية السمية بسبب تداخل تأثيراته السمية الملحوظة مع مركبات أخرى عديدة. إن تعرض الإنسان والحيوانات إلى مركبات الألمنيوم من البيئة تأتي بشكل أساسي من تلوث مياه الشرب والأغذية بالإضافة إلى الأدوية الحاوية عليها، ومن غباره في المناطق المتخصصة بصناعة الاسمنت واللقاحات والأدوية الطبية (Jones and Bennett, 1986; Osinka, *et al.*, 2004). يحصل امتصاص الألمنيوم عن طريق الجلد وجهاز التنفسي والهضمي، ثم ينتقل إلى مجرى الدم عبر ارتباطه بالبروتين الناقل للحديد الترانسفيرين (Osinka *et al.*, 2004) ويتراكم في أنسجة وأعضاء الجسم المختلفة كالعظام والرئة والكبد والكلى والدماغ والخصية محدثاً أضراراً شديدة (Fyaid, 2007; WHO, 2009). كما أن للألمنيوم تأثيرات سامة يتداخله مع المسارات المتضمنة أيضاً المعادن الرئيسية كالحديد، الكالسيوم، الفوسفور والخراسين مسبباً خللاً في توازن هذه المعادن في الوظائف الفسلجية، إذ له إلفة عالية للارتباط وتكوين معقدات معها. ويرتبط مع الأحماض النووية، ويثبط فعالية العديد من الإنزيمات المشاركة في العديد من المسارات الأيضية كإنزيم هكسوكاينيز، الفوسفاتيز القاعدي والحامضي وإنزيم الفوسفودايسترز (Exley *et al.*, 1994).

إن التأثيرات السامة للألمنيوم ناتجة عن تكوين الجذور الحرة وحصول الكرب التأكسدي، إذ يعد الألمنيوم عامل محفزاً للأكسدة فهو بادئ الأكسدة Pro-oxidant مؤدياً إلى زيادة

بيروكسدة الدهن وحدوث التلف في الغشاء الخلوي مما يؤدي إلى فقدان مرونة الأغشية الخلوية وزيادة نفاذيتها وتغير وظائفها (Verstraeten and Oteiza, 2002; Esparza, et al., 2003). لذلك هدفت هذه الدراسة إلى معرفة التأثيرات السامة التي يحدثها كلوريد الألمنيوم في بعض المتغيرات الكيموحيوية في أنسجة الدم والدماغ لذكور الجرذان البيض ومعرفة التأثير الوقائي لكل من فيتامين E و C (كمضادات أكسدة غذائية) في التقليل من التأثيرات السامة التي يحدثها كلوريد الألمنيوم.

### المواد وطرائق العمل

#### الحيوانات المستخدمة

##### تهيئة الحيوانات:

استخدم في الدراسة الحالية 24 ذكر من الجرذان البيض *Rattus norvegicus* بعمر (3-4) أشهر ووزن (200-250)غم، وكانت الجرذان جميعها بصحة جيدة، تم الحصول عليها من كلية طب الموصل في جامعة الموصل، ربيت الجرذان في أقفاص بلاستيكية وبظروف قياسية (14 ساعة ضوء و 10 ساعات ظلام يومياً اضاءة طبيعية) ودرجة حرارة (25±3) درجة مئوية مع التهوية، وأعطيت الحيوانات العليقة والماء الطبيعي وبشكل حر *ad libitum* ثم قسمت الحيوانات عشوائياً إلى مجاميع.

##### تصميم التجربة:

استخدم كلوريد الألمنيوم  $AlCl_3$  المجهز من قبل شركة British Drug House الانكليزية بشكل مسحوق لتحضير محلول قياسي لغرض الحصول على سائل التجريب، وتم الحصول على كل من فيتامين E ( $\alpha$ -tocopherol) و C (Ascorbic acid) من الشركة العامة لصناعة الأنوية والمستلزمات الطبية في تينوى لغرض استخدامهما كمضادات أكسدة غذائية (خارجية المنشأ)، حضرت محاليل قياسية من فيتامين E و C لغرض تجريبيها للحيوانات باستخدام التغذية الأنبوية Gavage tube، ثم قسمت الحيوانات إلى أربعة مجاميع عشوائياً، بواقع 6 جرذ/ مجموعة، ووضعت في أقفاص منفصلة وعوملت على النحو الآتي:

1- مجموعة السيطرة: أعطيت عليقة قياسية مع ماء الشرب طيلة فترة التجربة وتم تجريبيها ماء مقطر باستخدام التغذية الأنبوية Gavage tube لمعادلة إجهاد مسك الحيوان.

- 2- مجموعة كلوريد الألمنيوم: أعطيت كلوريد الألمنيوم باستخدام التغذية الانبوية بجرعة 50 ملغم/ كغم من وزن الجسم (Bennett *et al.*, 1974) ولمدة 30 يوماً.
- 3- مجموعة كلوريد الألمنيوم وفيتامين E: أعطيت كلوريد الألمنيوم بجرعة 50 ملغم/ كغم من وزن الجسم وفيتامين E بجرعة 500 ملغم/ كغم من وزن الجسم يومياً وهي الجرعة التي تم اثباتها من قبل (Mohammad *et al.*, 1999) ولمدة 30 يوماً.
- 4- مجموعة كلوريد الألمنيوم وفيتامين C: أعطيت كلوريد الألمنيوم بجرعة 50 ملغم/ كغم من وزن الجسم وفيتامين C بجرعة 500 ملغم/ كغم من وزن الجسم يومياً وهي الجرعة التي تم اثباتها من قبل (الجميل و الجميلي، 2009) ولمدة 30 يوماً.

### جمع وحفظ العينات والانسجة:

تم سحب الدم من وريد محجر العين لكل حيوان باستخدام أنابيب شعرية في يومي 15 و 30 من التجربة، ووضع الدم في أنابيب بلاستيكية ذات أغشية محكمة جافة وخالية من أية مادة مانعة للتخثر، وتركت في درجة حرارة الغرفة لمدة 20 دقيقة لحين تخثر الدم، ثم أجري لها عملية الطرد المركزي بسرعة 3000 دورة/ دقيقة ولمدة 10 دقائق، لغرض الحصول على مصلى الدم لاجراء الفحوصات الكيموحيوية.

وعند انتهاء فترة المعاملة تم قتل بالحيوانات عن طريق الخلع العنقي واستخرج الدماغ بعد فتح جمجمة كل حيوان ووضع في المحلول المنظم Tris-HCl بتركيز 50 ملي مولارو بدالة حامضية 7.6، وتم سحن ومجانسة الدماغ باستخدام جهاز السحن والمجانسة الكهربائية لمدة نصف دقيقة عند سرعة 400 دورة/ دقيقة، وإجري لها عملية الطرد المركزي بواسطة جهاز الطرد المركزي المبرد بسرعة 10000 xg ولمدة 30 دقيقة، لغرض الحصول على راشح الدماغ، الذي تم قياس فيه مستوى المالوندايالديهايد (MDA) والكلوتاثيون (GSH) في نفس يوم السحن.

### الاختبارات الكيموحيوية:

استخدم مصلى الدم لتقدير مستويات بعض المتغيرات الكيموحيوية المختلفة وباستخدام طرائق القياس المشار إليها في الجدول (1):

الجدول 1: طرائق القياس المستخدمة لتقدير بعض المتغيرات الكيموحيوية في الدراسة الحالية

| المصدر                          | انطرائق المستخدمة  | المتغيرات المقاسة                 |
|---------------------------------|--|-----------------------------------|
| Gornal <i>et al.</i> , 1949     | طريقة بايوريت Biuret method                                    | البروتين الكلى                    |
| Jennifer and Findar, 1982       | طريقة البروموكريسول الأخضر<br>Bromocresol green method         | الألبومين                         |
| Newman and Price, 1999          | الطريقة الانزيمية Enzymetic method                             | حامض اليوريك                      |
| Reitman and Frankel, 1957       | الطريقة اللونية Colorimetric Method                            | فعالية ناقل أمين الألتين (ALT)    |
| Reitman and Frankel, 1957       | الطريقة اللونية Colorimetric Method                            | فعالية ناقل أمين الاسبارتيت (AST) |
| Beuge and Aust, 1978            | طريقة تفاعل حامض الثايوبارباتيورك<br>Thiobarbituric acid (TBA) | المالوندايديهايد (MDA)            |
| Al- Zamely <i>et al.</i> , 2001 | طريقة كاشف العان المحورة<br>Modified Ellman's reagent method   | الكلوتاتايون (GSH)                |
| Gilbert <i>et al.</i> , 1984    | طريقة تفاعل حامض الثايوبارباتيورك<br>Thiobarbituric acid       | المالوندايديهايد في نسيج الدماغ   |
| Moron <i>et al.</i> , 1979      | طريقة كاشف العان<br>Ellman's reagent method                    | الكلوتاتايون في نسيج الدماغ       |
| Moorehead and Briggs, 1974      | الطريقة اللونية Colorimetric method                            | الكالسيوم                         |
| Hennesy <i>et al.</i> , 1984    | الطريقة اللونية Colorimetric method                            | الحديد                            |

وقد استخدمت عدد التحاليل الجاهزة من شركة Biolabo و Biomerieux الفرنسية لتقدير تراكيز المتغيرات الآتية: البروتين الكلى، الألبومين، حامض اليوريك، الكالسيوم، الحديد وفعالية إنزيمي ALT و AST أما بقية المتغيرات الأخرى فقد قدرت باستخدام الطرق اليدوية Manual methods للتقدير.

#### التحليل الاحصالي:

حللت النتائج احصائياً بين مجموع السيطرة وكل من مجاميع الدراسة باستخدام اختبار Unpaired T-test. وعدت النتائج معنوية عند مستوى احتمالية ( $P \leq 0.05$ ). وتم التعبير عن النتائج بالمعدل  $\pm$  الخطأ القياسي.