

مجلة العلوم



علمية مدكّمة نصف سنوية



تصدرها كلية العلوم

جامعة مصراتة

السنة الثانية - العدد الأول

فبراير 2015

مجلة العلوم



علمية مدعمة نصف سنوية



تصدرها كلية العلوم جامعة مصراتة

السنة الثانية - العدد الأول

فبراير 2015

مجلة العلوم

مجلة نصف سنوية محكمة في مجال العلوم الأساسية والتطبيقية

تصدرها كلية العلوم - جامعة مصراتة

فبراير 2015

العدد الأول

السنة الثانية

الآراء الواردة في هذه المجلة لا تعبر بالضرورة عن رأي هيئة التحرير

أو سياسة الجامعة

التصميم والإخراج الفني

القسم الفني بالمجلة

بِسْمِ اللَّهِ الرَّحْمَنِ الرَّحِيمِ

﴿وَقُلْ اَعْمَلُوا فَسَيَرَى اللَّهُ عَمَلَكُمْ وَرَسُولُهُ وَالْمُؤْمِنُونَ وَسَتُرَدُّونَ اِلَى

عَالِمِ الْغَيْبِ وَالشَّهَادَةِ فَيُنَبِّئُكُمْ بِمَا كُنْتُمْ تَعْمَلُونَ﴾

صدق العظيم

الآية (106) من سورة التوبة

المراسلات

تتم المراسلات بإحدى الطرق التالية:

مجلة العلوم

كلية العلوم / جامعة مصراتة

ص. ب. 2478، مصراتة، ليبيا.

أو على البريد الإلكتروني:

journalofscience2013@gmail.Com

تعريف بالمجلة

مجلة العلوم؛ مجلة علمية، نصف سنوية، محكمة تعنى بالبحوث في مجالات العلوم الأساسية والتطبيقية، تقبل البحوث للنشر من الباحثين في جميع الجامعات والهيئات العلمية والبحثية بلبيبا، والوطن العربي والدول الأخرى. وتقبل للنشر فيها بحوثاً باللغتين العربية والإنجليزية ضمن مجال تخصص المجلة.

يشترط في البحوث المقدمة ألا يكون قد سبق نشرها، وغير مقدمة أو مقبولة للنشر في مجلة أخرى، ويطلب من الباحث أن يؤكد ذلك في طلب خطي موجه إلى رئيس التحرير، كما أنه لا تجوز إعادة نشر ما قد سبق أن نشر في مجلة العلوم أو نشر ملخص عنه في أي جهة نشر أخرى.

أسرة التحرير

رئيس التحرير

د. هدى شعبان القبي

مدير التحرير

فاطمة محمد السوسي

هيئة التحرير

د. فرج علي أبوشعالة

د. عبد الحميد محمد الحداد

د. فتحية مفتاح المحيشي

أ. مصطفى محمد أبوشحمة

المراجعة اللغوية

د. محمد سالم الرجوبي (لغة عربية)

د. عادل بشير بادي (لغة إنجليزية)

الهيئة الاستشارية للمجلة

د. محمد أعتيقة الباقرمي

د. عبد المجيد بشير مليطان

د. عبد السلام محمد اوحيده

د. أمينة علي السريتي

أ. عبد الهادي محمد القويري

أ. حواء أحمد الروياتي

قواعد النشر

حرصاً على أن تصدر المجلة بالحجم المناسب والمظهر اللائق وفي الوقت المناسب، فإننا نرجو التكرم بمراعاة القواعد التالية عند تقديم البحوث للنشر:

* تقدم البحوث للنشر إما باللغة العربية مصحوبة بملخص باللغة الإنجليزية (في حدود نصف صفحة) وإما باللغة الإنجليزية مصحوبة بملخص باللغة العربية (في حدود نصف صفحة).

* يقدم أصل البحث مخرجاً في صورته النهائية متضمناً الإشارة إلى الجداول والأشكال داخل البحث ومطبوعاً على هيئة صفحات مرقمة ترقيماً متسلسلاً، مع ضرورة إرفاق قرص مضغوط (CD) مطبوعاً عليه البحث على برنامجي (وورد 2007 [word 2007]) و PDF، مرفقاً بثلاث نسخ ورقية، ويجب أن تكون النسخة الورقية للبحث مطابقة تماماً لما هو موجود في القرص المضغوط (CD).

* يكتب عنوان الباحث الأكاديمي في الحاشية السفلية من البحث.

* يكون البحث العربي مرتباً على النحو الآتي (العنوان، المقدمة، المواد وطرق العمل أو الجزء العلمي حسب اختصاص الباحث، النتائج والمناقشة، الاستنتاجات إن وجدت ثم المصادر والمراجع، ثم ABSTRACT). أما البحوث الإنجليزية فتكتب فيها الخلاصة العربية في نهاية البحث على أن لا تزيد الخلاصة على نصف صفحة.

* الكتابة باللغة الإنجليزية للبحوث بخط Times New Roman حجم الخط 12 والعناوين الرئيسية B14 وعنوان البحث يكون B16، أما الكتابة العربية للبحوث فحجم الخط 14 والعناوين الرئيسية B16، وعنوان البحث B18، مع ترك مسافة 1.5 بين الأسطر.

* تترك الهوامش العلوية بمسافة قدرها 5 سم والسفلية 5.7 سم، وهامش يمين الصفحة ويسارها 4 سم.

*الاختصار في مضمون البحث كلما أمكن، وتلافي ازدواج وسائل الإيضاح بحيث لا تزيد صفحات البحث عن 30 صفحة، بما في ذلك الرسوم والأشكال والجداول والملاحق.

* تدرج الرسوم البيانية والأشكال التوضيحية في النص، وتكون الرسوم والأشكال باللونين الأبيض والأسود وترقم ترقيماً متسلسلاً، وتكتب أسماؤها والملاحظات التوضيحية أسفلها.

* تدرج الجداول في النص، وترقم ترقيماً متسلسلاً وتكتب أسماؤها أعلاها. أما الملاحظات التوضيحية فتكتب أسفل الجدول، وتكون الكتابة داخلها بخط 10 للغة الإنجليزية و12 للغة العربية.

* أن يحتوي البحث على قائمة بالمراجع التي اعتمد عليها المؤلف (الباحث) عند إعداده لبحثه، بحيث يتبع في إعداد قائمة المراجع طريقة التهميش المتبعة في هذه المجلة. يكون عرض المراجع داخل البحث المقبول على هيئة أرقام داخل أقواس مثلًا [1]، [1،2]، [1-5] على أن تكتب البحوث مفصلة في قائمة المراجع المفصلة في نهاية المقال. بحيث يكتب اللقب، اختصار الاسم الأول، العنوان، اسم المجلة أو مكان نشر البحث، الصفحة ثم سنة النشر.

* يجب أن يحتوي كل بحث على كلمات مفتاحية (Key Words) توضع أسفل الملخصين العربي أو الإنجليزي على ألا تزيد عن عشر كلمات.

* يخضع البحث للمراجعة العلمية والتدقيق اللغوي من قبل خبيرين، و إن تعارض التقويمان يلجأ إلى تحكيم خبير ثالث للفصل. وعلى صاحب البحث الأخذ بالتوصيات التي يقترحها المراجعون أو إقناعهم بوجهة نظره.

* ضرورة إتباع قواعد النشر الموضحة في المجلة، ويتعذر قبول أي بحث لا يلتزم مؤلفة بقواعد تقديم البحوث للنشر.

الافتتاحية

بِسْمِ اللَّهِ الرَّحْمَنِ الرَّحِيمِ

الحمد لله الذي علّم بالقلم، علم الإنسان ما لم يعلم، أحمده وأشكره وأثني عليه الخير كله، وأصلي وأسلم على نبينا محمد وعلى آله وأصحابه إخواني الأفاضل، السلام عليكم ورحمة الله وبركاته، أمّا بعد:

فمن فضل الله - تعالى- على أهل العلم وطلابه، أن يسر لهيئة تحرير مجلة العلوم المحكمة أن تقدم العدد الثاني للقراء، والذي نأمل أن يكون في مستوى تطلعاتهم ومحل اهتمامهم.

كما تأمل هيئة التحرير أن تترجم حرصها الدائم على رصانة هذا المنبر العلمي التقيد بأصول البحث العلمي وقواعده في تقويم البحوث علمياً، من قبل الخبراء في التخصصات الدقيقة ملتزمةً طريق المجالات العلمية العريقة دون التخلي عن لمسات الإبداع والتطوير.

ختاماً، أتقدم بشكري الجزيل لهيئة التحرير، وللزملاء الذين أسهموا في كتابة المقالات، وللزملاء المحكمين، الذين كان لهم دور بارز في تقييم صلاحية المقالات للنشر. كما أشكر العاملين الإداريين كافة الذين أسهموا بجهودهم ووقتهم لإصدار هذه المجلة.

وفقنا الله وإياكم لما فيه مصلحة بلدنا وأمتنا والله ولي التوفيق

والسلام عليكم ورحمة الله وبركاته

د. هدى شعبان القبلي

رئيسة التحرير

رؤية المجلة

الارتقاء بالبحث العلمي وربطه بقضايا ومشكلات المجتمع

رسالة المجلة

تسعى المجلة لتصبح مرجعاً علمياً للباحثين، ونشر البحوث المحكمة وفق معايير مهنية عالمية متميزة في العلوم الأساسية والتطبيقية، وذلك بنشر الأبحاث العلمية ذات الجودة العالية التي تخدم المجتمع.

أهداف المجلة

أهم الأهداف التي تأمل هيئة تحرير مجلة العلوم تحقيقها:

- (1) تطوير المعرفة وإثرائها وخدمة المختصين والمهتمين بالمجال العلمي.
- (2) إثراء المكتبة العلمية بالبحوث والدراسات المتخصصة.
- (3) خدمة طلاب العلم والباحثين في العلوم الأساسية والتطبيقية، وذلك بتوفير الوسيلة وتهيئة المناخ لهم، وتمكينهم من نشر بحوثهم ودراساتهم وملخصاتهم وإبداعاتهم، بعد تحكيمها من أساتذة متخصصين.
- (4) توفير الفرص لأعضاء هيئة التدريس بالجامعة بصفة خاصة، والمختصين والمثقفين بصفة عامة لنشر بحوثهم.
- (5) تعزيز ثقافة البحث العلمي لدى أعضاء الهيئة التدريسية والطلبة.
- (6) المساهمة في دعم خطط التنمية والنهوض بالأنشطة في المجالات كافة، وذلك من خلال المعلومات والنتائج التي تقدمها البحوث العلمية المنشورة بالمجلة.

المحتويات

الصفحة	البحث	ر.م.
17	تقدير بعض الخصائص الفيزيائية والعناصر الثقيلة في عينات من عسل النحل الليبي بمنطقة مصراتة إبراهيم محمد العصاوي، حنان الصادق الضراط، عادل محمد مليطان، فاطمة الصادق الضراط.	1
35	استخلاص أيون الكاديوم الثنائي من محاليله المائية بواسطة المرتبطة 1- بنزوايل-3-4-كربوكسي فينيل)ثيووريا أحمد امحمد زوبي، المهدي محمد عامر.	2
45	حول مبرهنة لبوهر وفان كامبن عادل بشير بادي.	3
57	دراسة عددية لمسألة ديرشليت الحدية في ثلاثة أبعاد فاطمة التهامي نوح زقوط.	4
77	نبذة عن المعادلات التكاملية نجوى فرج الدرويش.	5
93	الصيغ المعيارية للمعادلات التفاضلية الجزئية الخطية من الرتبة الثانية سمية محمد أبوجلالة.	6
109	نظرية كايلي - هاملتون وتطبيقاتها نجية أبوجلالة.	7

121	تقدير العسرة الكلية وبعض المتغيرات في عينات من مياه الشرب المعبأة في مدينة مصراتة - ليبيا إبراهيم محمد العصاوي، فاطمة الصادق الضراط، رمضان نصر الهلوب.	8
137	إضافة مخلفات لدائن بول كلوريد الفايثيل (PVC) إلى الخرسانة الإسفلتية المحلية ودراسة تأثيراتها على خواص الخرسانة عبد العالي بشير بن صالح، محمد علي التومي الشيباني، يونس إبراهيم أحمد الهريش، محمد محمد قرقد.	9
151	مقاومة مرض بقع التعفن الأسود على ثمار الطماطم المتسبب عن الفطر <i>Aternaria alternata</i> حليمة محمد فريوان، فوزية الفيتوري التريكي، سفيان انقليز، عدنان الراقوبي.	10
167	تأثير المستخلصات المائية الحارة والباردة لأوراق نباتي الريحان والزعتر على نمو فطر <i>Aspergillus niger</i> فتحية محمد أبوجناح، فوزية الفيتوري التريكي.	11

تقدير بعض الخصائص الفيزيائية والعناصر الثقيلة في عينات من عسل النحل الليبي بمنطقة مصراتة

إبراهيم محمد العصاوي

حنان الصادق الضراط

عادل محمد مليطان¹

فاطمة الصادق الضراط

ملخص

تم تجميع عينات من عسل النحل من أربعة مناطق مختلفة من مدينة مصراتة في ليبيا، والعينة الخامسة هي عسل مستورد وذلك لغرض المقارنة. وتم تقدير الرطوبة، الرقم الهيدروجيني (pH) والرماد الكلي و التوصيل الكهربائي وبعض العناصر الثقيلة مثل: الرصاص والكاديوم والنحاس في عينات العسل المختارة. وتم هضم العينات بطريقتين مختلفتين (طريقة الاحماض وطريقة الميكروويف) وكذلك تم قياس محتوى العناصر الثقيلة في العينات بواسطة جهاز الإمتصاص الذري (Atomic-absorption) في مختبرين مختلفين. وكانت النتائج المتحصل عليها من المختبرات قد أظهرت توافق لبعض العينات وإختلاف في أخرى. ثم تمت مقارنة تراكيز العناصر الثقيلة بالقيم المشار إليها بالموصفات المعتمدة في بعض الدول العربية والأجنبية. تراوح الأس الهيدروجيني (pH) من 3.75 إلى 5.2، محتوى الرطوبة من 8.28 % إلى 13.50 %، محتوى الرماد من 0.00 % إلى 0.20 % و التوصيل الكهربائي من 0.69 ms/cm إلى 0.73 ms/cm. تراوح متوسط تركيز الرصاص في العينات التي تم هضمها بطريقة الأحماض من 0.05 إلى 1.856 ملجم / كجم والكاديوم تراوح متوسط تركيزه من 0.016 إلى 0.446 ملجم / كجم أما النحاس فتراوح متوسط

¹جامعة مصراتة / كلية العلوم / قسم الكيمياء adel_mlitan@yahoo.com

تركيزه من 0.24 إلى 1.474 ملجم / كجم، أما في حالة الهضم بالميكروويف فتراوح متوسط تركيز الرصاص من 0.004 إلى 0.005 ملجم / كجم و الكاديوم من 0.092 إلى 0.0094 ملجم / كجم و النحاس من 0.0094 إلى 0.0218 ملجم / كجم

كلمات مفتاحية: العسل، العناصر الثقيلة، المكونات الكيميائية للعسل

المقدمة

منذ العام 1962 يلعب النحل دوراً هاماً في مراقبة التلوث البيئي بالعناصر الثقيلة والمبيدات والمواد المشعة، وأستخدم نحل العسل ومنتجاته كمؤشر على التلوث بالعناصر الثقيلة السامة نظراً إلى عدة خصائص يتمتع بها النحل، منها الخصائص التركيبية (morphological) لنحل العسل تجعله يلعب دور موثوق به في الكشف على التلوث بالعناصر الثقيلة السامة.¹⁻⁶ وهناك عدة مميزات يتميز بها عسل النحل ومن هذه المميزات سهولة عملية التكاثر، و-أيضاً- هو كائن حي موجود في أماكن كثيرة من العالم. كذلك المتطلبات الغذائية للنحل بسيطة جداً ومن المميزات نجد أن جسم النحلة مغطى بشعيرات تساعد على التصاق الملوثات بها والعودة بها إلى الخلية، وتعتبر النحلة حشرة حساسة جداً لأي تغير غير صحيح يحدث في البيئة المحيطة، ومتوسط حياة النحل قصير نسبياً. كذلك يتميز النحل بالحركة الدائمة والتجديد السريع للخلية أو المستعمرة، وكذلك يقوم النحل بالطيران مسافات كبيرة (ويصل نصف قطر المسافة التي يصل إليها النحل ثلاثة كيلومترات يومياً) ولهذا السبب يلعب النحل دوراً هاماً كمؤشر على تلوث هذه المنطقة التي يربى عليها.^{7,8} بالإضافة إلى ذلك نجد أن جميع مكونات البيئة من تربة ونبات وماء وهواء يقوم النحل بزيارتها وأخذ عينات منها والرجوع بها إلى الخلية عن طريق الرحيق، أو حبوب اللقاح، أو صمغ العسل، أو الماء.^{9,10}

تناول البحث إحدى الملوثات غير المنظورة وهي مشكلة التلوث بالعناصر الثقيلة السامة، ومدى إمكانية إيجاد مؤشرات بيولوجية تدل على التلوث بهذه العناصر، واستناداً إلى عدد من الدراسات السابقة في هذا الموضوع تم استخدام عسل النحل كمؤشر على تلوث البيئة بالعناصر الثقيلة في منطقة مصراتة. وتم مقارنة النتائج المتحصل عليها مع المواصفات المعتمدة لبعض الدول العربية والعالمية لعسل النحل.

مواد و طرائق البحث

منطقة الدراسة (Study Area):

تقع منطقة الدراسة في مدينة مصراتة على الشريط الساحلي في المنطقة الغربية من ليبيا، تتميز هذه المنطقة بخصوبة تربتها وجودة إنتاجها الزراعي حيث يتوفر فيها أشجار الفواكه مثل العنب والتفاح والخوخ، وكذلك أشجار الزعتر والسدر، حيث يعتبر مناخ هذه المنطقة مناخاً ملائماً لتربية النحل ولهذه الأسباب تم اختيار هذه المنطقة لتكون منطقة الدراسة.

جمع العينات (Sampling)

تم تجميع اربع عينات من عسل النحل من أربعة أماكن مختلفة من منطقة الدراسة والتي تقع في مدينة مصراتة في الفترة من خريف 2012 الى صيف 2013 وكذلك عينة مستوردة. كانت العينات من أنواع مختلفة من العسل وشملت عسل السدر وعسل الربيع وعسل الغابات وعينة مستوردة من جنوب إفريقيا، و تم أخذ حوالي 250 إلى 500 جرام من كل عينة وتم حفظها في عبوات زجاجية نظيفة و جافة (Clean and dry Glass) Bottle عند درجة حرارة الغرفة (25 درجة مئوية) وفي مكان مظلم إلى حين المباشرة في عملية التحليل.



شكل (1) خريطة منطقة الدراسة موضحا عليها أماكن أخذ العينات وتضاريس المنطقة

والجدول (1) يبين أماكن التقاط العينات وأنواع العينات والاسم المحلي للنبات السائد في المنطقة. عينات عسل السدر تم أخذها في النصف الثاني من شهر ديسمبر والنصف الأول من شهر يناير.

جدول رقم (1): العينات ومكان تجميعها ونوعها واسمها المحلي والعلمي

رقم العينة	مكان التقاط العينة	نوع النبات السائد في المنطقة
		الاسم المحلي
		الاسم العلمي
1	مصراتة (ساسو)	السدر Ziziphus lotus(L.) (Lam.)
2	عسل مستورد (جنوب افريقيا)	عسل الغابات Forest honey
3	مصراتة (طمينة)	السدر Ziziphus lotus(L.) (Lam.)
4	زليتن (سوق الثلاثاء)	السدر Ziziphus lotus(L.) (Lam.)
5	زليتن (سوق الثلاثاء)	الربيع Multiflora

تقدير تراكيز العناصر الثقيلة (Determination of heavy metal)

على الرغم من وجود الكثير من الطرق لتقدير نسبة المعادن في العسل إلا أن طريقة الامتصاص الذري (Atomic absorption) تعتبر من أكثر الطرق المتبعة لقياس تركيز العناصر الثقيلة. هذه الطريقة ذات دقة وكفاءة عالية، وتوفر الكثير من الوقت نظرا لسرعتها في التحليل، ولها حساسية عالية لقياس تراكيز أغلب المعادن. وهناك طرق لتحضير العينة لتكون جاهزة للقياس بواسطة جهاز الامتصاص الذري، مثل: الهضم بواسطة حمض النيتريك، والهضم بواسطة الميكروويف، وفي هذا البحث تم استخدام الطريقتين. وبعد الهضم تم تقدير تركيز عناصر العينات بطريقة الامتصاص الذري في مختبرين مختلفين.¹⁵⁻¹¹

الهضم بالأحماض

تم أخذ كمية من العسل في بوتقة crucible ووضعها في الفرن Dry Oven عند درجة حرارة 500 درجة مئوية لمدة أربع وعشرين ساعة، بعد ذلك أخذت العينة من الفرن ووضعت في المبرد desiccator حتى تبرد. بعد عملية التجفيف والتبريد تم أخذ واحد جرام من العينة بواسطة ميزان حساس Analytical balance، ووضعت في دورق خاص بعملية الهضم. تم إضافة 20 ملم من مخلوط حامض النيتريك HNO₃، وحامض البيروكلوريك HClO₄ بنسبة 1:1 إلى الدورق الموجودة فيه العينة. وضع الدورق الموجود فيه العينة ومخلوط الحامض فوق المسخن ورفع درجة الحرارة بالتدريج لمدة ثلاث ساعات حتى يصفى لون المخلوط ويقارب على الجفاف Dryness. بعد عملية هضم العينة تم تبريد المخلوط إلى درجة حرارة الغرفة وإضافة 5 ملم من حامض الهيدروكلوريك 1N HCl إلى الدورق. بعد ذلك تم إكمال الدورق بالماء المنزوع الأيونات Deionized water إلى

العلامة الموجودة في الدورق الذي سعته 50 ملم ووضع ملصق على الدورق يدل على رقم العينة، وبذلك تصبح العينة جاهزة لقياس العناصر الثقيلة المراد قياسها بواسطة جهاز الإمتصاص الذري.^{17,16}

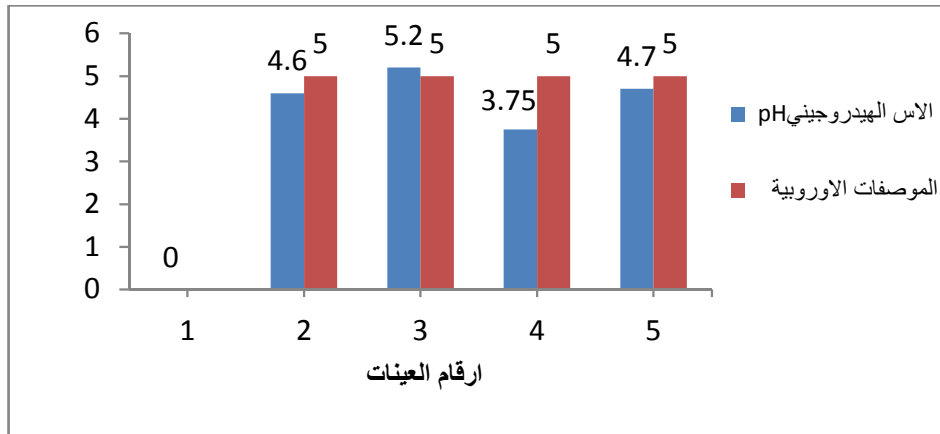
2-الهضم بالميكروويف

تم أخذ عينة من العسل (1 جرام) وهضمت بواسطة 6 مل من حمض النيتريك $65\text{HNO}_3\%$ و 2مل من فوق أكسيد الهيدروجين H_2O_2 ووضعت في الميكروويف للهضم، ثم أضيف 10 مل من الماء المقطر المنزوع الايونات حتي أكمل الحجم إلى 50 مل ووضع ملصق على الدورق يدل على رقم العينة. اجريت عملية الهضم حسب الارشادات المبينة بالجهاز.

النتائج والمناقشة (Results and Discussion)

1.الأس الهيدروجيني (pH)

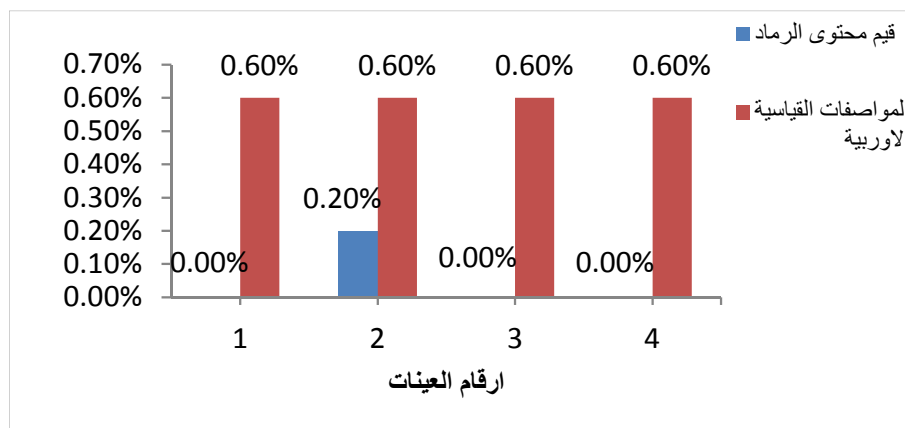
نلاحظ من خلال النتائج من الشكل (2) أن الأس الهيدروجيني (pH) لجميع العينات يتراوح من 3.75 إلى 5.02، والمتوسط لجميع العينات هو 4.56 ويرجع اختلاف قيم الأس الهيدروجيني (pH) لجميع العينات إلى الاختلاف في أنواع العسل، والاختلاف في تغذية النحل من حيث نوع النبات السائد في المنطقة التي يرعى عليها النحل، وكذلك اختلاف التركيب الكيميائي للعسل من حيث نسبة المعادن و الأحماض الموجودة في العسل (Asif et. al., 2002). وكذلك يعكس انخفاض الأس الهيدروجيني (pH) في أغلب العينات قدرة العسل على القضاء وقتل الأحياء الدقيقة عند pH (3.7-4.5)¹⁸، وحسب المواصفات الدولية المعتمدة للعسل وفقا للدستور الغذائي (Codex(1981)، والمواصفات الخليجية (1992) والمصرية (2003) فإن قيمة الأس الهيدروجيني (pH) يجب ألا تزيد عن 4، ولذلك نجد أن عينات العسل المدروسة رقم 2، 3، 5 غير مطابقة لهذه المواصفة، وعدلت المواصفة بعد ذلك (Codex(1998)، لتصبح أكبر قيمة للأس الهيدروجيني 5، لتكون اغلب النتائج المتحصل عليها في عينات العسل المدروسة مطابقة لهذه المواصفة.



شكل (2) قيم الأس الهيدروجيني (pH) في عينات العسل المدروسة

2. محتوى الرماد Ash Content

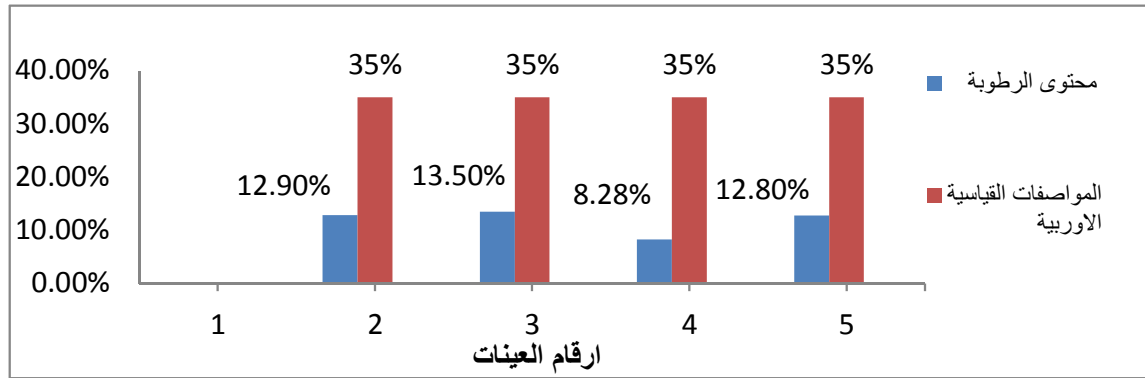
فيما يتعلق بمحتوى الرماد في عينات العسل المدروسة وبالنظر إلى الشكل (3) نجد أن المتوسط يساوي 0.20% والمدى من 0.0% إلى 0.20%، ويرجع الاختلاف في هذه النتائج إلى الاختلاف في نسبة العناصر الموجودة في هذه العينات، وكذلك الاختلاف في نوعية النبات السائد في المنطقة، و-أيضاً- إلى الاختلاف في الموقع الجغرافي لكل عينة. وبمقارنة النتائج المتحصل عليها في عينات العسل المدروسة مع مواصفة الدستور الغذائي (Codex Alimentarius)، والمواصفات الأوروبية (EU honey Standards) وفيهما محتوى الرماد لا يتعدى 0.6 جم / 100 جم نجد أن جميع العينات متطابقة مع هذه المواصفات.¹¹



شكل (3) قيم محتوى الرماد في عينات العسل المدروسة

3. محتوى الرطوبة (Moisture Content)

من خلال الشكل (4) نجد أن نسبة الرطوبة في العينات تتراوح ما بين حد أدنى 8.28% وحد أقصى 13.50%، والمتوسط يساوي 11.87%. جميع النتائج المتحصل عليها متوافقة مع Codex (Alimentarous Commission) ومتوافقة مع المواصفات الأوروبية (EU) اللتان فيهما نسبة الرطوبة لا تزيد على 35%، وبمقارنة النتائج المتحصل عليها في عينات العسل المدروسة نجدها متوافقة مع المواصفات القياسية للعسل، وأقل من اغلب دول العالم، وربما يرجع ذلك إلى ارتفاع درجة الحرارة في ليبيا، بالمقارنة مع بعض دول العالم، وبالتالي جودة العسل الليبي إذا زادت نسبة الرطوبة في العسل أكبر من 17.1% ودرجة حرارة التخزين أكبر من 11 درجة مئوية ونسبة الكربوهيدرات أصغر من 83% يكون العسل عرضة للتخمر، وبالنظر في النتائج المتحصل عليها نجد أن نسبة الرطوبة في عينات العسل في منطقة الدراسة أقل من 17.1% مما يجعل العسل الليبي ذو جودة عالية، ويقاوم عملية التخزين إلى فترة طويلة، وهذا دليل على أن جميع العينات سليمة من الغش.¹²

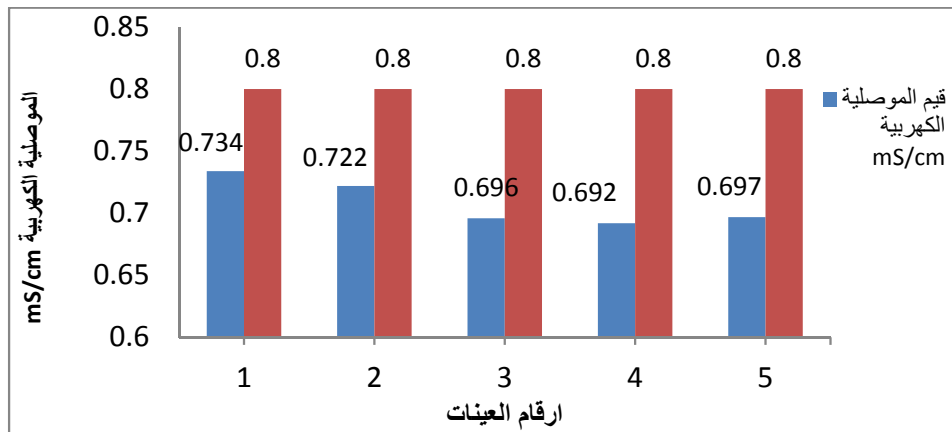


شكل (4) قيم محتوى الرطوبة في عينات العسل المدروسة

4- الموصلية الكهربائية (Electrical Conductivity) :

فيما يتعلق بالمتغير الرابع الموصلية الكهربائية (electrical conductivity EC) ويعتبر من المتغيرات الجيدة لقياس جودة العسل، ومن خلال الشكل (5) نلاحظ أن المتوسط يساوي 0.708 mS/cm والمدى من 0.692 mS/cm إلى 0.734 mS/cm، وهذه النتائج متوافقة مع (Codex Alimentarius) (< 0.8mS/cm)، ومتوافقة مع المواصفة الأوروبية (0.8 mS/cm)

< ووفقاً لهذه النتائج تعتبر عينات العسل المدروسة مطابقة للمواصفات العالمية وذات جودة عالية.^{13 و14}



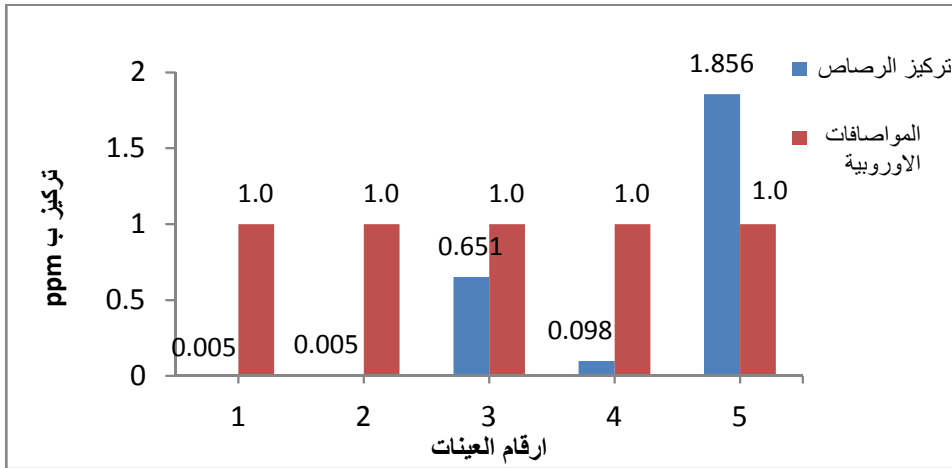
شكل (5) قيم الموصلية الكهربائية لعينات العسل المدروسة

ثانياً : العناصر الثقيلة :

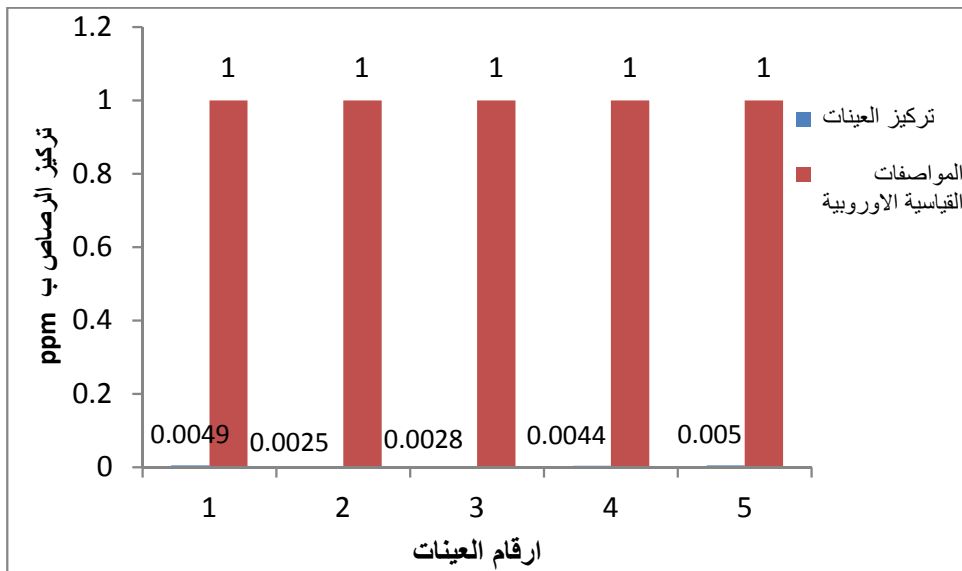
الرصاص Pb

من خلال الجدول (2) والشكل (6) نلاحظ أن مدى تركيز عنصر الرصاص في عينات العسل التي هضمت بالأحماض من 0.005 ملجم/كجم إلى 1.856 ملجم/كجم، والمتوسط الحسابي يساوي 0.6525 ملجم/كجم، بمقارنة هذه النتائج مع المعدلات المسموح بها في بعض دول العالم، نجد أن الحد الأقصى المسموح به في ليبيا ووفقاً للمواصفة الصادرة في 2008 لا يزيد على 0.5 ملجم/كجم¹⁵، وبالمقارنة مع النتائج المتحصل عليها في عينات العسل المدروسة، نجد أن العينات (3،5) أكبر من الحد الأقصى المسموح به، وباقي العينات مطابقة لهذه المواصفة، ويمكن القول أنه لا يوجد تلوث في مناطق أخذ العينات. أما الحد الأقصى المسموح به للرصاص في الاتحاد الأوروبي EU هو (ملجم/كجم 1.0) جدول (2) واستناداً لهذا الحد فإن جميع النتائج المتحصل عليها أقل من الحد الأقصى المسموح به باستثناء عينة (5)، ولا يوجد تلوث بالرصاص في باقي العينات الأخرى. والمناطق التي تم أخذ العينات (3،5) منها هي منطقة طمينة/ بمصراتة ومنطقة سوق الثلاثاء بزلتين على التوالي، وكان تركيزهما (0.65، 1.856 ملجم/كجم على التوالي) وهي مناطق مختلفة ويوجد بينها مسافات بعيدة، وعليه من الممكن أن يعزى سبب التلوث إلى القرب من التجمعات السكانية، و الأسمدة والمبيدات، التي تستخدم بكثرة في هذه المناطق، و العينة رقم (3) يأتي تلوثها أيضاً من

إشعال الحرائق بالقرب من المناحل. أما العينات التي هضمت بالميكروويف شكل (7) فإن تركيزها من 0.0025 ملجم/كجم إلى 0.005 ملجم/كجم وبمقارنة النتائج مع مواصفات بعض الدول نجد أن جميع العينات أقل من الحد الأقصى المسموح به، وجميع العينات مطابقة لهذه المواصفة ولا يوجد تلوث في مناطق أخذ العينات.



شكل (6) تركيز عنصر الرصاص في عينات العسل المدروسة بالأحماض



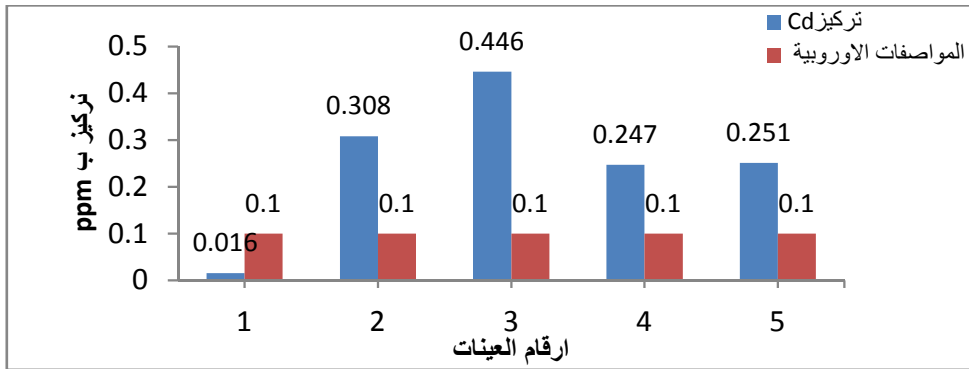
شكل (7) تركيز عنصر الرصاص في عينات العسل المدروسة بالميكروويف

جدول (2) نتائج ومواصفات الرصاص في العسل لبعض دول العالم¹⁰⁻¹⁶

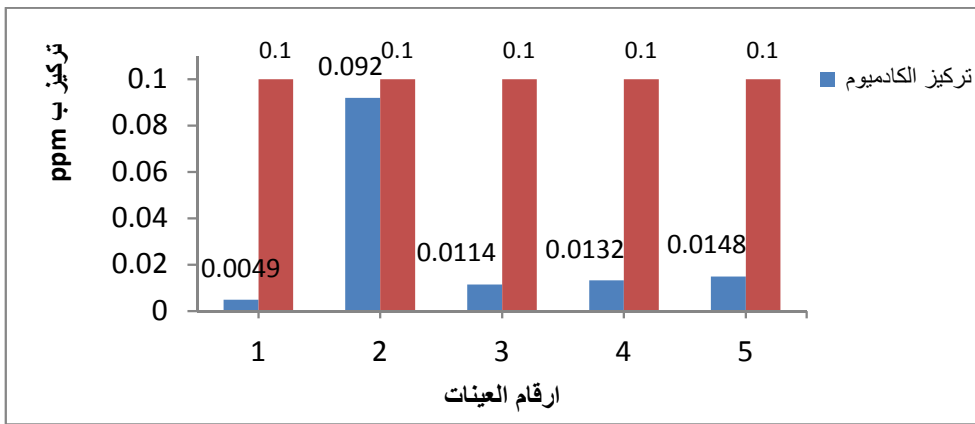
المكان	المدى / المتوسط ملجم/كج
ليبيا (مواصفة)	0.5
بولندا (مواصفة)	0.4 إلى 0.5
أوروبا (مواصفة)	1.0
رومانيا (مواصفة)	0.2
الأردن	0.1 إلى 0.85
تركيا	0.01 إلى 0.0321
إيطاليا	0.0033 إلى 0.45
تركيا (Kayseri)	0.1 إلى 0.85
تشيلي	0.01 إلى 0.11
رومانيا	0.03 إلى 0.18
إنجلترا	0.002 < إلى 0.2
إيطاليا (Siena)	0.0032 إلى 0.186
إسبانيا (Burgos)	0.004 إلى 0.127
مصر	4.2 إلى 9.3
التشيك	0.0184 إلى 1.3

2- الكاديوم Cd

من خلال الشكل (8) (الهضم بالأحماض) نلاحظ أن مدى تركيز عنصر الكاديوم في عينات العسل تتراوح من 0.016 ملجم/كجم إلى 0.446 ملجم/كجم، ومتوسط هذه النتائج للعينات هو 0.313 ملجم/كجم. للعينات 2، 3، 4، 5، أعلى من التركيز المطلوب بالنسبة للمواصفة الأوربية جدول (3)، وعليه تعتبر أغلب العينات المدروسة ملوثة بالكاديوم وفقا لهذه المواصفات، فهي أعلى من المعدل المطلوب دليلا على تلوث هذه العينات بالكاديوم، وبالتالي تلوث المناطق التي أخذت منها العينات، أن أعلى تركيز سجل في العينة رقم 4 (عسل سدر مدينة زليتن)، أن عينات منطقة طمينة وسوق الثلاثاء كانت من العينات المتوقع وجود تلوث بعنصر الكاديوم بها نظرا لقربها من التجمعات السكانية ووجود الكثير من المصانع واستخدام المبيدات (insecticides) في المناطق الزراعية، أما بالنسبة للهضم بطريقة الميكروويف الشكل (9) لاحظنا أن جميع العينات ضمن الحدود المسموح بها وهي 0.005 ملجم/كجم إلى 0.092 ملجم/كجم.



شكل (8) تركيز عنصر الكاديوم في عينات العسل المدروسة الاحماض



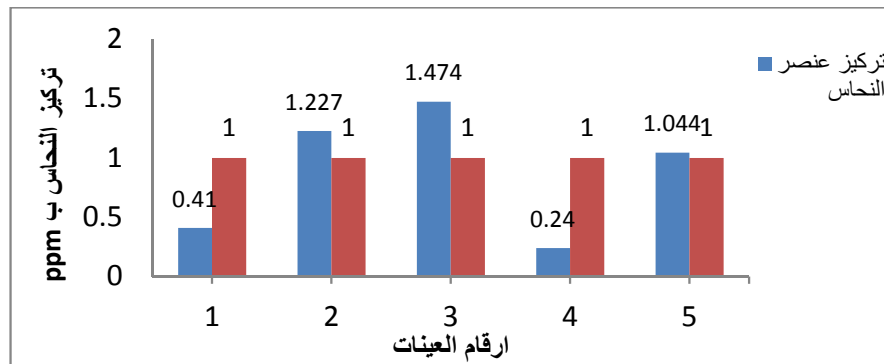
شكل (9) تركيز عنصر الكاديوم في عينات العسل المدروسة بالميكرووف

جدول (3) مواصفات ونتائج الكاديوم في العسل لبعض دول العالم¹⁶⁻¹⁰

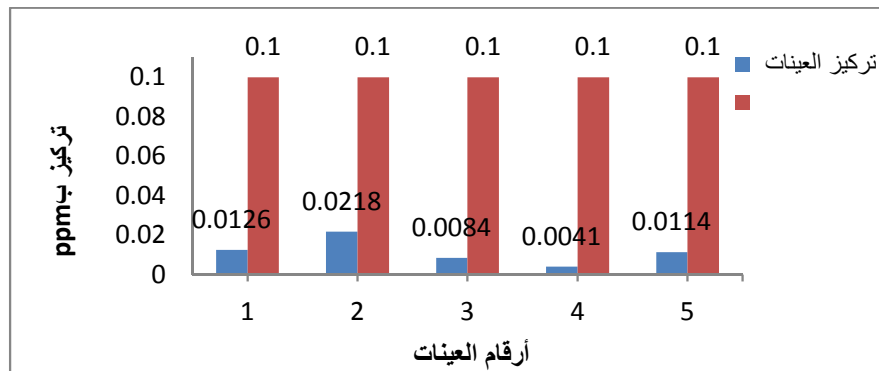
المدى/ المتوسط ملجم/كجم	المكان
0.00	ليبيا (مواصفة)
0.1	بولندا (مواصفة)
0.1	أوروبا (مواصفة)
0.5	التشيك (مواصفة)
0.02	رومانيا (مواصفة)
5.785 إلى 0.0	الأردن
0.35 إلى 0.31	تركيا
0.267 إلى 0.102	أمريكا + السلفادور + المكسيك + الصين
0.18 إلى 0.11	تركيا (Kayseri)
0.05 إلى 0.00	تشيلي
0.0043 إلى 0.0	إسبانيا (Galicia)
0.3 إلى 0.0003	إنجلترا
0.00074 إلى 0.0005	إيطاليا (Siena)
0.00189 إلى 0.00008	إسبانيا (Burgos)
0.5 إلى 0.01	مصر

3-النحاس Cu

من خلال الشكل (10) نرى أن تركيز عنصر النحاس في المدى من 0.24 ملجم/كجم إلى 1.474 ملجم/كجم والمتوسط يساوي 0.879 ملجم/كجم، وبمقارنة هذه النتائج مع المعدلات المسموح بها في بعض دول العالم، جدول رقم (4) وبمقارنة النتائج مع المواصفة الليبية الصادرة 2008، نستنتج أن جميع العينات أعلى من الحد المسموح به ¹⁵ وأي تركيز يسجل فهو تلوث بالنحاس، أما فيما يتعلق بالمواصفة الأمريكية فإن تركيز النحاس في العسل لا يتجاوز 1.0 ملجم/كجم ووفقاً لهذه المواصفة معظم العينات غير مطابقة للمواصفات، ومن خلال النتائج المتحصل عليها في عينات العسل المدروسة نجد أن أعلى تركيز سجل في العينة رقم 3 (سوق الثلاثاء)، والعينة رقم 2 (مستورد) والعينة رقم 5 (طمينة). أما من خلال نتائج الشكل رقم (11) والتي تمثل العينات التي تم هضمها بالميكروويف نجد أن جميع العينات مطابقة للمواصفات القياسية الأمريكية لعل من أهم أسباب التلوث بالنحاس هو استخدام أحد مركباته، وهو كبريتات النحاس في الزراعة لإبادة الحشائش الضارة كون أغلب هذه المناطق من المناطق التي تكثر فيها الزراعة.



شكل (10) تركيز عنصر النحاس في عينات العسل المدروسة بالأحماض



شكل (11) تركيز عنصر النحاس في عينات العسل المدروسة بالميكروويف

جدول (4) مواصفات ونتائج النحاس في العسل لبعض دول العالم

المكان	المدى ملجم/كجم
ليبيا (مواصفة)	0.00
أمريكا	0.1 إلى 1.0
بريطانيا	0.035 إلى 6.51
إيطاليا	0.144 إلى 0.216
إسبانيا	1.2 إلى 2.3
رومانيا	0.0001 إلى 0.05
التشيك	0.057 إلى 1.55
نيجيريا	10.0 إلى 35.0
الأردن	3.368 إلى 34.56
المغرب	0.02 إلى 2.66
مصر	1.0 إلى 1.75
تركيا	0.15 إلى 0.4
جزر الكناري	0.23 إلى 1.73
الخليج العربي	0.0 إلى 2.31

وبمقارنة النتائج نجد أن النتائج المتحصل عليها من المختبرين لنفس العينات متقاربة أحيانا ومتباعدة أحيانا أخرى، ويمكن أن يعزى السبب أو الأسباب في ذلك لجملة من العوامل منها طريقة هضم العينة، فطريقة الهضم بالميكروويف تختلف عن طريقة الهضم بالأحماض. كما يمكن أن يكون المحلل نفسه (الشخص القائم بالتحليل) غير ملم بالطرق القياسية والجيدة (المصدقية) في العمل كما يمكن أن يعزى السبب إلى عوامل أخرى منها -- :

التداخلات الكيميائية والتداخلات الطيفية، وعموماً يمكن القول أنه عندما يكون اللهب المستخدم غير قادر على إتمام عملية التذرية atomization أو يكون أكاسيد ثابتة يصعب تفكيكها فإن ذلك يؤدي إلى حدوث نوع من التداخل مما يؤثر على مصداقية النتائج المتحصل عليها.

مصدر الأشعة الخطي في الجهاز عادة (hallow cathode lamb) و في حالة كانت شدته غير ثابتة ربما يسبب تداخل وهذا قد يؤدي إلى اختلاف في النتائج المتحصل عليها في المختبرين المشار لهما حسب صلاحية مصدر الأشعة لكل جهاز حساسية الجهاز وحد التقدير detection limit وفضل مدى للتركيز. من تعاريف الحساسية : تُعرف أنها التركيز الذي يعطي 0.043 وحدة امتصاص أي ما يعادل 1.0% امتصاص أما حد الاكتشاف detection limit. فيعرف أنه أقل كمية من المادة المراد قياسها ويمكن تمييزها عن المحلول الخالي blank كما يمكن تعريفها إحصائياً أنها

ضعف الحيدود القياسي $L=2s$ standard deviation (s) الحساسية وحد الاكتشاف يختلفان باختلاف الجهاز المستعمل والمواد التي يتم تقديرها والتقنية المستخدمة.

أفضل مدى للتركيز optimum concentration range عادة يبدأ من تراكيز تساوي أضعاف حد الاكتشاف ويمتد إلى التركيز الذي يبدأ عنده منحنى المعايرة calibration curve وللحصول على أفضل النتائج سواء للعينة أو للمحاليل القياسية المستخدمة يجب أن يكون تراكيزها في المدى الأفضل للتركيز الذي يعطيه الجهاز المستخدم في حالة Anatomic absorption Flame غالباً ما يكون مدى العلاقة الخطية للجهاز عالي جداً بالمقارنة بمحتوي العديد من العينات، ولهذا عادة عند تقدير هذه المعادن يتم استخلاص extraction المعدن المطلوب في صورة مترابك عن طريق إضافة MIBK-iso-butyl-ketone-methyl والمادة APP-Cammonium-pyrrolidine- di-thio-carbamate ومن تم تقديمها للشطف باستعمال لهب هواء استلين.

المراجع

- Jones, K. C. (1986). Honey as an indicator of heavy metal contamination. *Water, Air and Soil Pollution* 33, 179-189.
- Marcelo, E. C & Francesco, B. (2000). Honeybee sand their products as potential bioindicators of heavy metals contamination, *Environmental Monitoring and Assessment*, 69, 267–282.
- Kamran, F & Martin, L. (2000). Heavy metals in finnishhoney, Pollen and honey bees. *Apiacta*, 35(2), 85-95.
- Omar, M.; Atrouse, Sawsan, A. O&Soud Y. Al-Abadi (2004). Chemical analysis and identification of pollen grains from different jordanian honey samples. *International Journal of Food Science and Technology*, 39, 1–5.
- Feryalerbilir& OzlemErdo Grul (2004). Determiation of heavy metals inhoney in Kahramanmaras, city, Turkey , *Environmental Monitoring and Assessment*, 109, 181–187.
- Bratu, I &Georgescu C. (2005). Chemical contamination of bee-honey identifying sensor of the Environment pollution. *Journal of Central European Agriculture* 6:1,4
- Emma Muñoz&Susana Palmero (2005). Determiation of heavy metals in honey bypotentiometric stripping analysis and using a continuous flow-methodology food chemistry , 94, 3, Pages 478-483.
- Demirezen, D. A. (2005). Determiationof heavy metals in bee honey using by inductively coupled plasma optical emission spectrometry (ICP-OES) , *G.Ü. Fen Bilimleri Dergisi* , 18(4) , 569-575.

- WalidKaakeh&Gadelhak, G. (2005). Sensory Evaluation and Chemical -9 Analysis of Apismellifera Honey from the Arab Gulf Region. *Journal of Food and Drug Analysis* , Vol. 13, No. 4, , Pages 331-337.
- Mustafa, T& Mustafa, S (2005). Trace Heavy Metal Levels in Digested -10 microwave HoneySamples from Middle Anatolia, Turkey.
- Fredes C. & G. Montenegro (2006). Heavy metals and other trace elements -11 contents in Chilean honey, *Cien. Inv. Agr.* 33(1), 50-58.
- Teresa M. F.; Mendes,S.; Nivaldo, B and Solange, C. (2006).Sample Treatment -12 Procedures for the Determination of Mineral Constituents in Honey by Inductively Coupled Plasma Optical Emission Spectrometry. *J. Braz. Chem. Soc.*, Vol. 17, No. 1, 168-176,.
- 13- عبدالقادر يوسف العمروني،2006،2007 استخدام عسل النحل كمؤشر على تلوث البيئة بالعناصر الثقيلة في مناطق شرق ليبيا.
- 14 -محمد الدراوي العائب،2007،2006،استخدام عسل النحل كمؤشر على تلوث البيئة بالعناصر الثقيلة في مناطق شرق ليبيا.
- 15- الزوي، الطاهر عمر. وآخرون (2008). دليل اختبارات المطابقة الخاصة بالسلع الغذائية. مركز الرقابة على الأغذية والأدوية، ليبيا.
- 16 - AOAC. (1990)- "Official Methods of Analysis", 15th ed. Association of Official Analytical Chemists, Published by the Association of Official Analytical Chemists, Inc. USA
- Adebiyi, F.;Akpan,I.;Obiajunwa, E.I. and Olaniyi,H.B. (2004) Chemical / -17 Physical Characterization of Nigerian Honey. *Pakistan Journal of Nutrition* 3 (5): 278-281.

Determination of some physical properties and heavy metals in Libyan honey bees at Misrata region

Ibrahim M. Al Assawi

Hanan S. Derrat

Adel M. Mlitan

Fatma S. Al Durrat

Abstract

Samples of Libyan honey bees were collected from four different areas from Misurata region and the fifth honey samples was imported from South Africa for comparing. Determination of moisture content, pH, total ash and electrical conductivity were studied in addition to some heavy metals; lead, cadmium and copper. Samples had digested by two different methods i.e acids and microwave. Heavy metals were determined by two in two laboratories by atomic absorption technique and the results which obtained from two laboratories showed agree to some samples and difference in others.

Results have compared with the specifications adopted in some Arab and foreign countries and most results agree with Arabic and international specifications. pH ranged from 3.75 to 5.2, moisture content from 8.28% to 13.50%, ash content from 0.00% to 0.20% and the electrical conductivity 0.69 to 0.37.

For samples which digested by acids, lead concentrations ranged from 0.005 to 1.856mg/kg, cadmium from 0.016 to 0.446mg/kg, and coper from 0.24 to 1.474mg/kg. For samples which digested by microwave method, lead concentrations ranged from 0.004 to 0.005mg/kg, cadmium from 0.092 to 0.0094mg/kg, and coper from 0.0034 to 0.0218mg/kg.

.Keywords: Honey, physical properties, heavy metals

استخلاص أيون الكاديوم الثنائي من محاليله المائية بواسطة المرتبطة 1-بنزوايل-3-(4-كربوكسي فينيل) ثيوبوريا

أحمد امحمد زوبي¹

المهدي محمد عامر²

الملخص

يعتبر التلوث البيئي بالمعادن الثقيلة أحد أكبر اهتمامات البحوث العلمية الحديثة. منها ما يبحث عن إيجاد أنسب الطرق لتقدير واستخلاص أيونات المعادن الثقيلة، لما يسببه تراكم هذه العناصر من خطورة كبيرة على صحة الإنسان والبيئة. أظهرت مشتقات الثيوبوريا قدرة عالية على تكوين معقدات مستقرة مع عدة معادن منها الكاديوم، لذلك تم تحضير المركب 1-بنزوايل-3-(4-كربوكسي فينيل) ثيوبوريا، وقد تم تشخيص المركب بواسطة طيف الرنين النووي المغناطيسي NMR والتحليل العنصري (CHN). دُرست كفاءة المركب المحضر في استخلاص أيون الكاديوم الثنائي من محاليله المائية من خلال مقارنة تركيزه قبل وبعد الاستخلاص المقاس بواسطة مطياف الامتصاص الذري، وقد أظهر كفاءة استخلاص تفوق 80% في المحاليل المخففة.

الكلمات المفتاحية: التلوث البيئي، استخلاص الكاديوم، مشتقات الثيوبوريا.

المقدمة

يعتبر تراكم المعادن الانتقالية الثقيلة في التربة والمياه والغذاء، من أهم مؤشرات التلوث البيئي المتزايد الذي يؤثر سلبا على حياة الإنسان والحيوان والنبات، لذلك تبحث الكثير من الدراسات عن

¹ قسم الكيمياء بكلية العلوم – جامعة مصراتة.

² قسم الكيمياء بكلية التربية – جامعة مصراتة.

إيجاد بدائل مناسبة للحد من تراكم هذه المعادن، وكذلك البحث عن طرق استخلاص ذات كفاءة عالية لمعالجة مياه الصرف الملوثة الناتجة عن مصادر التلوث.

تستخدم مركبات الثيوبيوريا كمواد مضادة للتآكل ومضادة للأكسدة، وفي صناعة بعض البوليمرات [1]، كما ازداد حديثاً استخدام مشتقات الثيوبيوريا في تحضير العديد من المعقدات الفعالة بيولوجياً [2،3]، وذلك لاحتوائها على عنصري الكبريت والنيتروجين، حيث تمتلك المتصلات المحتوية على هذين العنصرين غالباً القدرة على تكوين معقدات تتميز بنشاطها البيولوجي [4]، فمنها ما يستخدم كعقاقير مضادة للثايرويد، وفي معالجة الكثير من الأمراض المزمنة كالسل [5] وسرطان المبيض [6،7] والإيدز، وبعض أنواع البكتيريا [8،9]، كما استخدم بعضها كمنظمات لنمو النبات [10،11]. كما تعد معقدات الثيوبيوريا من أهم المركبات المستخدمة في استخلاص بعض المعادن الثقيلة، وفي علاج التسمم البشري بالزئبق والرصاص، لقدرتها العالية على تكوين معقدات مستقرة مع هذه الفلزات [12].

إن مركبات بنزوايل ثيوبيوريا من أهم مشتقات الثيوبيوريا النشطة بيولوجياً، حيث يستخدم بعضها كمضادات للبكتيريا [13]، ومضادات للفطريات K [14]، وكمبيدات للأعشاب [15]، والحشرات [16]. وقد أجريت العديد من البحوث لدراسة التركيب البنائي لهذا النوع من المعقدات، ففي دراسة أجريت عام 2002م لمعقد ثنائي فينيل ثيوبيوريا مع فلزي النيكل الثنائي والزنك الثنائي [17]، حيث وجد أن معقد النيكل أحادي النواة ويأخذ شكل مربع مستوي (square planer) وترتبط فيه الثيوبيوريا بشكل ثنائي السن من خلال ذرتي الكبريت والنيتروجين، أما معقد الزنك وجد أنه ثنائي النواة (binuclear complex). وفي سنة 2003م تم تحضير مجموعة جديدة من مشتقات ثيوبيوريا [18] تشمل: ثنائي نورمال بروبايل-N-(4-كلوروينزوايل) ثيوبيوريا و N^-,N -ثنائي فينيل-N-(4-كلوروفينيل) ثيوبيوريا و N^-,N -ثنائي فينيل-N-(4-فينيل-بنزاييل) ثيوبيوريا. وقد تمت دراسة معقداتها مع $Co(II)$ و $Ni(II)$ و $Cu(II)$ وقد أثبت أنها تمتلك شكل رباعي السطوح المشوه (distorted tetrahedral). كما تم تحضير سلسلة من معقدات الكاديوم الثنائي مع مشتقات ألكيلية وأروماتية للثيوبيوريا، ووجد أن التناسق يتم من خلال ذرة الكبريت في الثيوبيوريا إلى أيون $Cd(II)$ [6،7،19].

يستخدم الكاديوم في العديد من الصناعات مثل صناعة بعض الدوائر الكهربائية وصناعة بعض الأسلحة، كما وجد في بعض الأسمدة الفوسفاتية مما أدى إلى زيادة تركيز الكاديوم في بعض المناطق. كما وجدت بعض الأدلة على ارتفاع محتوى بعض الأغذية من عنصر الكاديوم الذي يسبب في مخاطر كبيرة على صحة الإنسان والبيئة. حيث توجد العديد من التقارير على سمية أيون الكاديوم الثنائي، الذي يؤثر سلبيًا على العظام والكلية والجهاز العصبي والأنسجة الحية عموماً. كما يؤدي إلى زيادة مخاطر الإصابة ببعض أنواع السرطان [20]. ونظراً إلى تشابه أيون Cd (II) مع أيون Zn (II) فإن أيون الكاديوم يستطيع أن يحل محله في مراكز الارتباط في العديد من الإنزيمات والبروتينات مكونة بروتينات الكاديوم التي لا تستطيع أن تؤدي الوظائف الحيوية التي تقوم بها بروتينات الزنك مما يسبب ضعفاً شديداً في الهيكل العظمي للإنسان مسببة مرض Itai-itai [21].

يهدف البحث إلى تحضير المرتبطة 1-بنزوايل-3-(4-كربوكسي فينيل) ثيويوريا، ودراسة مدى كفاءتها في استخلاص أيون الكاديوم الثنائي، الذي يعتبر من العناصر الثقيلة المسببة للتلوث البيئي بهدف التقليل من تراكمه في البيئة.

الجزء العملي

المواد الكيميائية: ثيوسيانات البوتاسيوم، كلوريد البنزوايل، حامض بارا-أمينوبنزويك، خلات الكاديوم، البنزين الجاف والإيثانول. كل الكيماويات والمذيبات المستخدمة من Aldrich و Merck بدون أي عمليات تنقية إضافية. واستخدام ماء منزوع الأيونات لتحضير المحاليل المائية.

الأجهزة المستخدمة: عينت درجات الانصهار بواسطة جهاز قياس درجات الانصهار الميكروسكوبي (Gallen Kamp Hot Stage) وأجريت التحليل الدقيق للعناصر في المعمل المتقدم للتحاليل الكيميائية التابع للهيئة القومية للبحث العلمي بطرابلس باستخدام جهاز (Elementer, Vario E1)، وتم تسجيل أطياف الرنين النووي المغناطيسي بجهاز Bruker 300 MHz، وسجل طيف الأشعة تحت الحمراء بواسطة جهاز Infrared spectrometer (Bruker, ISS 25) كما استخدم لتقدير تركيز الكاديوم جهاز قياس الامتصاص الذري (Hitachi 30-180) في معمل التحليل بمصنع الحديد والصلب بمصراتة.

تحضير 1-بنزوايل-3-(4-كربوكسي فينيل) ثيوبوريا:

أضيف ملح ثيوسيانات البوتاسيوم (0.5 مول، 48.5 جم) الصلب الجاف على صورة مسحوق ناعم إلى محلول كلوريد البنزوايل (0.5 مول، 69.25 جم) في البنزين الجاف، سخن خليط التفاعل في حمام زيتي عند 120°م مع التحريك تحت مكثف راد يحمل كلوريد كالسيوم لمدة 12 ساعة. ثم بُرد الخليط ورشح كلوريد بوتاسيوم المترسب، وبتبخير المذيب تحت ضغط مخلخل تم الحصول على أيزوثيوسيانات البنزوايل كزيت ثقيل. ثم بعد ذلك في الخطوة الثانية أضيف (0.1 مول، 16.3 جم) من هذا المركب إلى محلول حامض 4-أمينوبنزويك (0.1 مول، 13.7 جم) في حوالي 30 مل من الإيثانول، ثم سخن الخليط تحت مكثف راد لمدة ساعتين مع التحريك، ثم بُرد المحلول في حمام ثلجي حيث يترسب مشتق الثيوبوريا. وبعد ذلك رُشح الراسب وُغسل بالإيثانول البارد، ثم أُجريت له إعادة بلورة في الإيثانول وجفف وحفظ في وعاء التجفيف يحوي كلوريد كالسيوم تحت ضغط مخلخل. نسبة الناتج 76%، درجة انصهاره 234-236°م. أهم امتصاصات المركب لطيف الأشعة تحت الحمراء:

IR (KBr, Cm^{-1}): 3368 $\nu(\text{O-H})$, 3258 $\nu_{\text{as}}(\text{N-H})$, 3005 $\nu_{\text{s}}(\text{N-H})$, 2848 $\nu(\text{Ar-H})$, 1698 $\nu(\text{C=O carboxylic})$, 1682 $\nu(\text{C=O amide})$, 1603 $\nu(\text{C=C})$, 768 $\nu(\text{C=S})$.

كما سجل طيف $^1\text{H-NMR}$ للمركب الناتج في DMSO-d_6 :

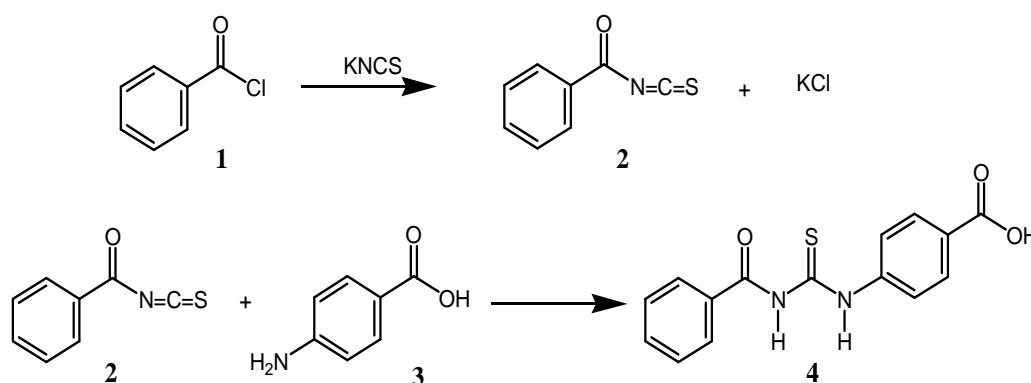
δ (300 MHz, DMSO-d_6): 7.66 (t, 2H, benzoyl group), 7.78 (t, 1H, benzoyl group), 7.81 (d, 2H, benzoyl group). 7.88 (d, 2H, substituted phenyl group, $J = 8.5$ Hz), 7.93 (d, 2H, substituted phenyl group, $J = 8.5$ Hz). 10.54 (s, 1H, .Ar- NH-CS), 11.66 (s, 1H, CS-NH-CO), 12.79 (s, 1H, COOH)

طريقة الاستخلاص: تم اختبار كفاءة المرتبطة المحضرة في استخلاص أيون الكادميوم الثنائي من محاليل مائية مختلفة التركيز من خلات الكادميوم (1، 3، 5، 7 و 100 جزء بالمليون محضرة بالتخفيف) بنسب مولية متساوية (1:1) من أيون الكادميوم والمرتبطة. حيث أذبيت المرتبطة في 10 مل من الإيثانول الساخن، ثم أضيف هذا المحلول إلى محلول مائي من خلات الكادميوم (40 مل)

وغلي المزيج لمدة نصف ساعة ثم تبريده، وبعد التبريد يُرشح المعقد المترسب وقدرت الكمية المتبقية من الكادميوم في المحلول بواسطة مطياف الامتصاص الذري.

النتائج والمناقشة

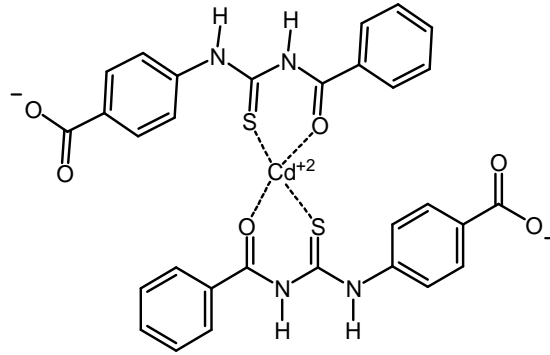
تم الحصول على المرتبطة المستهدفة على خطوتين وفق المعادلة التالية:



حُضِر في الخطوة الأولى المركب أيزوثيوسيانات البنزوايل (2) بمفاعلة كلوريد البنزوايل (1) مع ثيوسيانات البوتاسيوم في البنزين الجاف عند درجة حرارة 120 °م، ثم فوعل الناتج مع حامض بارا-أمينوبنزويك (3) في الإيثانول، ثم أجريت إعادة بلورة للراسب في الإيثانول للحصول على المرتبطة (4)، وأثبت التركيب الكيميائي للمركب بتسجيل طيف الرنين النووي المغناطيسي والتحليل الكمي للعناصر.

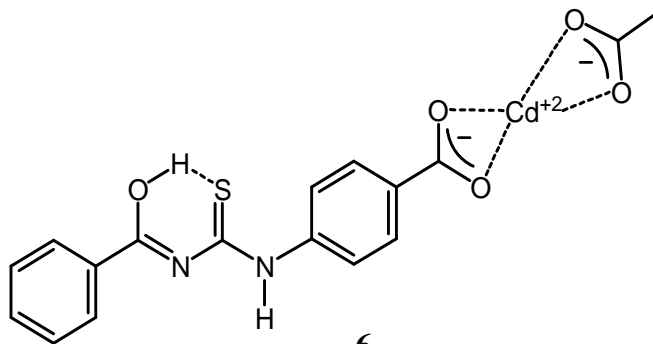
استخدمت المرتبطة بعد التأكد من تركيبها الكيميائي بواسطة طيف الرنين النووي المغناطيسي، والتحليل الكمي للعناصر في استخلاص أيون الكادميوم من محلوله المائي. فعند غلي المحلول المكون من المرتبطة، وخلات الكادميوم (بنسبة مولية 1:1) لمدة نصف ساعة، لإتمام عملية الاستخلاص لوحظ تكون راسب لونه أصفر في البداية، ثم تغير إلى اللون الأبيض مع تقدم زمن التفاعل، ويمكن تفسير هذا التغير استنادا إلى المعلومات المتوفرة [6,7] عن هذا النوع من المعقدات ونتائج التحليل الكمي للعناصر وطيف الرنين النووي المغناطيسي للبروتون ($^1\text{H-NMR}$) للمعقد. فمن المعلوم أن معقد الكادميوم مع مشتقات الثيوبوريا ينتج من تفاعل المرتبطة مع أيون الكادميوم بنسبة 1:2 مكونة معقدا أصفر اللون [22]. وبالتالي استنادا إلى نتائج التحليل فإن المعقد الأصفر

المتكون في البداية ناتج من ارتباط ذرتي الأكسجين والكبريت في الثيوبوريا مع أيون الكاديوم (المركب 5)، ثم حدثت إعادة ترتيب في موضع الارتباط ليتكون الراسب الأبيض.



5

عند مقارنة طيف ($^1\text{H-NMR}$) للمرتبطة والمعقد أبيض اللون لوحظ اختفاء إشارة بروتون مجموعة -NH- الواقعة بين مجموعتي C=O و C=S ، وكذلك اختفاء إشارة بروتون مجموعة الكربوكسيل في طيف المعقد مع ظهورهما في طيف المرتبطة عند 11.65 و 12.79 جزء بالمليون على التوالي، بالمقابل ظهرت إشارة جديدة في طيف المعقد ناتجة من بروتونات مجموعة الخلات عند 1.94 جزء بالمليون. بالإضافة إلى عدم ظهور حزمة امتصاص مجموعة الكربونيل في طيف الأشعة تحت الحمراء للمعقد مما يدل على وجودها في الصورة الإينولية. بناءً على هذه البيانات يمكن استنتاج أن أيون الكاديوم مرتبط مع مجموعة الكربوكسيلات بالمرتبطة في شكل ثنائي السن ومع كربوكسيلات مجموعة الخلات (المركب 6)، مع وجود مجموعة الكربونيل في الثيوبوريا في صورة الإينول ويرتبط بروتون الإينول برابطة هيدروجينية مع ذرة الكبريت، وهو ما يفسر ظهور إشارة عريضة وضعيفة في طيف ($^1\text{H-NMR}$) عند جزء بالمليون. وقد تم تأكيد هذا التركيب من خلال نتائج التحليل الكمي للعناصر بـ(الجدول 1).



6

المركب	الصيغة الجزيئية	درجة الانصهار (م°)	لون البلورات	التحليل الكمي للعناصر: المحسوبة و (العملية)		
				C %	H %	N %
المرتبطة	C ₁₅ H ₁₂ N ₂ O ₃ S	236-234	أصفر	60.00	4.028	9.325
(4)				(60.28)	(4.043)	(9.293)
المعقد	(C ₁₇ H ₁₄ N ₂ O ₅ S)Cd	< 360	أبيض	43.06	3.21	5.28
(6)				(42.66)	(3.15)	(5.93)

جدول 1: بعض الخواص الفيزيائية ونتائج التحليل الكمي للمرتبطة ومعقدها مع الكادميوم الثنائي

في ما يتعلق باختبار كفاءة المرتبطة المحضرة في استخلاص أيون الكادميوم الثنائي، فقد استخدم جهاز قياس (الطيف الذري) لتقدير تركيز هذا الأيون قبل وبعد عملية الاستخلاص. استخدمت محاليل منخفضة التركيز من خلات الكادميوم (1، 3، 5، 7 جزء بالمليون)، بالإضافة إلى محلول مركز نسبي (100 جزء بالمليون) لمقارنة كفاءة الاستخلاص عند هذه التراكيز. أوضحت النتائج المتحصل عليها (جدول 2) أن كفاءة الاستخلاص كانت جيدة جدا تتعدى جميعها نسبة 80% في المحاليل المخففة، بينما كانت أقل نسبيا مع المحلول الأكثر تركيزا حيث بلغت 65%. هذه النسب المرتفعة توضح الكفاءة العالية نسبيا لهذه المرتبطة في استخلاص عنصر الكادميوم، على الرغم من أنها أقل من الكفاءة المتحصل عليها من دراسة سابقة للمشتق 1-بنزوايل-3-فينيل ثيوبوريا [23]، وقد يرجع سبب انخفاض كفاءة الاستخلاص إلى وجود مجموعة الكربوكسيل التي أدت إلى حدوث إعادة ترتيب في موقع الارتباط لتكوين المركب 6 الذي يحتمل أن تكون قابلية ذوبانه في الماء أعلى من المركب 5.

جدول 2: نتائج عملية الاستخلاص

رقم العينة	متوسط تركيز أيون الكادميوم (جزء بالمليون)		النسبة المئوية للاستخلاص
	قبل الاستخلاص	بعد الاستخلاص	
1	0.06 ± 1.01	0.05 ± 0.14	86.14%
2	0.05 ± 3.02	0.02 ± 0.50	83.44%
3	0.04 ± 5.01	0.04 ± 0.22	95.61%
4	0.03 ± 6.99	0.05 ± 0.74	89.41%
5	0.45 ± 99.99	0.18 ± 34.61	65.39%

حساسية الجهاز = 0.01 جزء بالمليون.

الاستنتاج

تم تحضير المركب 1-بنزوايل-3-(4-كربوكسي فينيل)ثيويوريا بنجاح وقد أجريت التحاليل اللازمة للتأكد من تركيبه الكيميائي، واستخدم هذا المركب في استخلاص أيون الكادميوم الثنائي. تم تحديد التركيب الكيميائي للمعدن الناتج بواسطة طيف ($^1\text{H-NMR}$) والتحليل الكمي للعناصر (C, H, N) الداخلة في تكوين المعدن. أظهر مشتق الثيويوريا المحضر كفاءة عالية في استخلاص أيون الكادميوم من محاليله المائية بنسبة استخلاص تجاوزت 80%. وهو ما يفيد أن هذا المركب مؤهل لاستخدامه في معالجة المياه الملوثة بالكادميوم للتقليل من معدل تراكمه في البيئة.

المراجع

1. Katritzky, A. and Gordeev, M., *J. Chem. Soc., Perkin* 1991, 1, 2199
2. Ren, J.; Diprose, J.; Warren, J.; Esnouf, R.; Bird, L.; Ikemizu, S.; Slater, M.; Milton, J., Balzarini, J.; Stuart, D. and Stammers, D., *J. Biol. Chem.* 2000, 275, 5633
3. Elmali, F.; Avciata, U. and Demirhan, N., *Main Group Chemistry* 2011, 10, 17
4. Zhang, J. A.; Pan, M.; Zang, J. Y.; Kang, B. and Su, C., *Inorganic Chimica Acta* 2009, 362, 3519
5. Karakus, S. and Rollas, S., *Farmaco* 2000, 57, 577
6. زوبي، أ. : تحضير وتشخيص طيفي لبعض المعقدات الجديدة لمشتقات N-بنزوايل-N⁻(2-بيريدائل) ثيويوريا ومشتقات N-بنزوايل ثيويوريا للحوامض الأمينية مع الفلزات الانتقالية ودراسة تأثيراتها الحيوية. رسالة ماجستير، قسم الكيمياء بكلية العلوم، جامعة مصراتة، 2003.
7. الشاوش، هـ. : تحضير بعض معقدات الفلزات الانتقالية لمشتقات الثيويوريا الأمينية ودراسة بعض تأثيراتها الحيوية. رسالة ماجستير، قسم الكيمياء بكلية العلوم، جامعة مصراتة، 2004.
8. Venkachalam, T.; Sudbeck, E.; Mao, C. and Faith, M., *Bioorg. Med. Chem. Lett.* 2001, 11, 523
9. Struga, M.; Kossakowski, J.; Kedzierska, E.; Fidecka, S. and Stefanska, J., *Chem. Pharm. Bull* 2007, 55 (5), 796
10. Xue, S.; Shan Zou, J. and Yong, H., *Chin. Chem. Letters* 2000, 11 (1), 19
11. Fengling, C; Yanrui, C.; Hongxia, L.; Xiaojun, Y.; Jing, F. and Yan, L., *Chinese Science Bulletin* 2006, 51 (18), 2201
12. Soriano, M.; Chave, G.; Cedillo, F.; Petez, A. and Hernandez, G., *Japan Society For Analytical Chemistry* 2001, 17, 799
13. Saeed, A.; Khera, R.; Abbas, N.; Latif, M.; Sajid, I. and Flörke, U., *Turk. J. Chem.* 2010, 34 (3), 335

- Eweis, M.; Elkholy, S. and Elsabee, M., *Inter. J. Biol. Macromolec* 2006, 38 .14
(1), 1
- Soung, M.; Park, K.; Song, J. and Sung, N., *J. Kore. Soc. Appl. Biolo. Chem.* 2008, 51 (3), 219 .15
- .Saeed, A. and Batool, M., *Medic. Chem. Res.* 2007, 16 (3), 143 .16
- .Akinckan, N. and Drozdowski, P., *Africa Journal* 2002, 9 .17
- .Arslan, H.; Kuluc, N. and Florke, U., *Kluwer Academica* 2003, 28, 817 .18
- Moloto, M.; Malik, M.; Brien, P.; Motevalli, M. and Kolawole, G., *Polyhedron* 2003, 22, 595. .19
- Peng, X.; Du, J.; Fan, J.; Wang, J.; Wu, Y.; Zhao, J.; Sun, S. and Xu, T., *J. Am. Chem. Soc.* 2007, 129, 1500 .20
- Park, S. and Kim, H., *Sensors and Actuators B* 2012, 168, 376. .21
- .Sarkis, G. and Faisal, E., *J. Heterocyclic chem.* 1985, 22, 137 .22
- Alkherraz, A.; Lusta, Z. and Zubi, A., *International Journal of Chemical, Materials Science and Engineering* 2014, 8, 38 .23

Extraction of Cadmium Ion (II) From its Aqueous Solutions by 1-benzoyl-3-(4-carboxyphenyl)thiourea

Ahmed E. Zubi¹

Almahdi M. Amer²

Abstract

The environmental pollution by heavy metals has recently gained a great interest in terms of determination and extraction heavy metal ions, since accumulation of these ions cause dangerous health problems on human and environment. Thiourea derivatives have shown great ability to form stable complexes with many heavy metals including cadmium. Therefore, 1-benzoyl-3-(4-carboxyphenyl) thiourea was successfully synthesised then characterised by NMR and CHN elemental analysis. The efficiency of this compound in extraction of Cd (II) from its aqueous solutions was evaluated. The concentrations of Cd (II) before and after extraction were determined by atomic absorption spectroscopy. The results show the efficiency of extraction was more than 80% in the diluted solutions.

Keyword: Thiourea derivatives, 1-benzoyl-3-(4-carboxyphenyl) thiourea,

Chemistry department, Faculty of sciences, University of Misurata ¹

Chemistry department, Faculty of Education, University of Misurata ²

حول مبرهنة (لبوهر) و (فان كامبن)

عادل بشير بادى¹

الملخص

لتكن K زمرة تبولوجية مترابطة ومتراصة ولتكن $\vartheta : K \rightarrow \mathbb{C}$ دالة مستمرة بحيث أن $\vartheta(g) \neq 0$ لكل $g \in K$. هناك مبرهنة أثبتها (فان كامبن) تقتضي أن الدالة ϑ يمكن أن تكتب على الصورة $\vartheta = \rho e^{\omega}$ حيث أن $\omega : K \rightarrow \mathbb{C}$ دالة مستمرة و $\rho : K \rightarrow \mathbb{T}$ تشاكل زُمري مستمر و \mathbb{T} هي دائرة الوحدة في المستوي المركب. نقدم في هذه الورقة برهاناً لهذه الخاصية يختلف عن البرهان الأصلي الذي قدمه فان كامبن.

كلمات مفتاحية: الزمر التبولوجية - الزمر المترابطة والمتراصة - جيور باناخ - قياس هار - مؤثرات توبلنز

مقدمة

في الورقة [12] قدم (فان كامبن) (E. van Kampen) مبرهنة لتعميم إحدى مبرهنات بوهر (H. Bohr) [4]. تنص مبرهنة (فان كامبن) على أنه إذا كانت K زمرة مترابطة ومتراصة وكانت $\vartheta : K \rightarrow \mathbb{C}$ دالة مستمرة بحيث إن $\vartheta(g) \neq 0$ لكل $g \in K$ ، فإن $\vartheta = \rho e^{\omega}$ حيث $\omega : K \rightarrow \mathbb{C}$ دالة مستمرة و ρ تشاكل جبري مستمر من الزمرة K إلى الزمرة $\mathbb{T} = \{\lambda : \lambda \in \mathbb{C}, |\lambda| = 1\}$. الرمز \mathbb{C} يشير إلى حقل الأعداد المركبة. المقصود هنا بزمرة مترابطة ومتربطة هو زمرة تبولوجية مترابطة ومتراصة وتحقق شرط هاوسدورف. البرهان الذي قدمه (فان كامبن) يقوم على خواص متقدمة لزمر لي (Lie Groups) وهو مختصر جداً. في الورقة [11] تم طرح برهان لهذه الخاصية في سياق جيور القياس (Measure Algebras) وهو برهان

¹ أستاذ مشارك بقسم الرياضيات - كلية العلوم جامعة مصراتة adbabadi@yahoo.com

مختصر ويستخدم أفكار ونتائج من نظرية الكوهومولوجيا (Cohomology Theory)، كما لم تتم الإشارة إلى ورقة (فان كامبن) أو ورقة (يوهر) في [11]. نقدم هنا برهاناً لهذه المبرهنة يقوم على الأفكار التي وردت في الورقة [11]. البرهان الذي نقدمه هنا هو تبسيط للأفكار الواردة في [11] حيث نستخدم بعض الخصائص الأساسية للزمر التوبولوجية المتراسة موضعياً مثل وجود قياس هار (Haar Measure) وبعض الخواص الأساسية لجبر باناخ (Banach Algebras).

مبرهنة (فان كامبن) هي أداة مهمة جداً لحساب قيمة الدليل (Index) لمؤثرات توبلتز (Toeplitz operators) التي فضاء الرمز لها (Symbol space) هو فضاء الدوال المستمرة على زمرة مترابطة ومتراسة، أنظر [10,9,8,7,5,3,1]. في الورقة [2] هناك إثبات لمبرهنة مشابهة على النطاقات المحدودة المتماثلة ذات النوع الأنوبي (Bounded symmetric domains of tube-type).

بعض الخواص الأولية المهمة

نقدم في هذا البند بعض المفاهيم والخواص الهامة التي سنحتاج إليها في البند القادم. المبرهنة التالية سنستخدمها عدة مرات في هذه الورقة.

مبرهنة 1

لتكن $h : X \times Y \rightarrow \mathbb{C}$ دالة مستمرة حيث أن X, Y فضاءان توبولوجيان. نفرض أن Y فضاء توبولوجي متراس. لأي $x_0 \in X$ ولأي $\varepsilon > 0$ توجد مجموعة مفتوحة $O \subseteq X$ تحتوي على

$$x_0 \text{ بحيث أن } \forall x \in O, y \in Y \text{ لكل } |h(x, y) - h(x_0, y)| < \varepsilon.$$

البرهان: ليكن $x_0 \in X, \varepsilon > 0$. من استمرارية الدالة h نجد أنه لكل $y \in Y$ توجد مجموعتان مفتوحتان $U_y \subseteq X, V_y \subseteq Y$ حيث إن $x_0 \in U_y, y \in V_y$ والمتباينة $|h(u, v) - h(x_0, y)| < \frac{\varepsilon}{2}$ متحققة لأي $u \in U_y$ ولأي $v \in V_y$. من الواضح أن العائلة $\{V_y\}_{y \in Y}$ هي غطاء مفتوح للفضاء التوبولوجي المتراس Y . ولذلك فإنه توجد مجموعة منتهية من

النقاط y_1, y_2, \dots, y_n حيث إن $Y = \bigcup_{j=1}^n V_{y_j}$. نعرف المجموعة المفتوحة

$$x_0 \in O = \bigcap_{j=1}^n U_{y_j}$$

إذا كان $x \in O, y \in Y$ ، فإنه يوجد $1 \leq j \leq n$ حيث إن $y \in V_{y_j}$. لاحظ أن $x \in U_{y_j}$ وبذلك فإن

$$|h(x, y) - h(x_0, y_j)| < \frac{\varepsilon}{2}$$

ولأن $(x_0, y) \in U_{y_j} \times V_{y_j}$ فإن

$$|h(x_0, y) - h(x_0, y_j)| < \frac{\varepsilon}{2}$$

ومن المتباينتين الأخيرتين نجد أن

$$|h(x, y) - h(x_0, y)| < \varepsilon$$

وبهذا يتحقق المطلوب وينتهي البرهان. \square

إذا كان X فضاءً توبولوجياً متراسماً، فإننا نعرف المجموعة $C(X)$ على أنها مجموعة الدوال مركبة القيمة والمستمرة على X . إذا عرفنا $\|f\| = \max_{x \in X} |f(x)|$ لكل $f \in C(X)$ ، فإن المجموعة $C(X)$ تكون جبر باناخ مع هذا التنظيم. نعرف المجموعة

$$\text{Inv}(C(X)) = \{f \in C(X) : f(x) \neq 0 (\forall x \in X)\}$$

المجموعة $\text{Inv}(C(X))$ هي مجموعة مفتوحة في $C(X)$. لأي $f \in C(X)$ نعرف الدالة

$$e^f = 1 + \frac{1}{1!}f + \frac{1}{2!}f^2 + \frac{1}{3!}f^3 + \dots = \sum_{n=0}^{\infty} \frac{1}{n!}f^n$$

لاحظ أن هذه المتسلسلة متقاربة وأن $e^f \in C(X)$.

إذا عرفنا المجموعة $\exp(C(X)) = \{e^f : f \in C(X)\}$ ، فإننا نلاحظ أن

$$\exp(C(X)) \subseteq \text{Inv}(C(X))$$

الدالة المعرفة بالعلاقة $x \mapsto 1, X \rightarrow \mathbb{C}$ نرمز لها بالرمز 1. لاحظ أن 1 هو المحايد الضربي لجبر باناخ $C(X)$ وأن $1 = e^0 \in \exp(X)$. لتكن $f \in C(X)$. لاحظ أن الدالة $\varrho : [0; 1] \rightarrow \exp(C(X))$ المعرفة بالعلاقة $\varrho(t) = e^{tf}$ هي دالة مستمرة. وبذلك فإن ϱ مسار من 1 إلى e^f في $\exp(C(X))$. وبما أن f اختيارية فإن هذا يضمن أن $\exp(C(X))$ مجموعة مترابطة.

علاوة على ذلك فإن النتيجة 2.15 في [6] تقتضي أن $\exp(C(X))$ هي المركبة المترابطة في $\text{Inv}(C(X))$ التي تحتوي على الدالة 1.

مبرهنة بوهر- فان كامبن

مبرهنة 2 (بوهر- فان كامبن)

إذا كانت K زمرة مترابطة ومتراصة وكانت $\vartheta : K \rightarrow \mathbb{C}$ دالة مستمرة بحيث أن $\vartheta(g) \neq 0$ لكل $g \in K$ ، فإنه يوجد تشاكل زمري $\rho : K \rightarrow \mathbb{T}$ مستمر ووحيد حيث إن $\vartheta = \rho e^\omega$ لبعض $\omega \in C(K)$.

إثبات هذه المبرهنة يحتاج إلى عدة خطوات. هذه الخطوات تتمثل في عدة تمهيدات للوصول إلى برهنة المطلوب. في بقية هذا البند سنفترض أن K زمرة مترابطة ومتراصة وأن $\vartheta : K \rightarrow \mathbb{C}$ دالة مستمرة بحيث أن $\vartheta(g) \neq 0$ لكل $g \in K$. كذلك نحتاج إلى الفرض أن $\vartheta(i) = 1$ ، حيث أن i هو العنصر المحايد في الزمرة K .

تمهيد 3

يمكن كتابة المجموعة K على الصورة $K = C_1 \cup \dots \cup C_n$ حيث C_1, \dots, C_n هي جماعة منتهية من المجموعات المترابطة والمتراصة K حيث إنه لكل $j = 1, \dots, n$ توجد دالة مستمرة $\nu_j : C_j \times K \rightarrow \mathbb{C}$ تحقق الشرطين التاليين:

$$(1) \quad \nu_j(g, i) = 0 \text{ لكل } g \in C_j.$$

$$(2) \quad \vartheta(gh) = \vartheta(g)\vartheta(h)e^{\nu_j(g,h)} \text{ لكل } g \in C_j, h \in G.$$

البرهان: إذا كان $g \in K$ ، فإننا نعرف الدالة $\vartheta_g : K \rightarrow \mathbb{C}$ حيث $\vartheta_g(h) = \vartheta(gh)/\vartheta(h)$ لكل $h \in G$. لاحظ أن $\vartheta_g \in \text{Inv}(C(K))$. نبين أن الدالة $\Phi_\vartheta : K \rightarrow \text{Inv}(C(K))$ المعرفة بالعلاقة $\Phi_\vartheta(g) = \vartheta_g$ هي دالة مستمرة.

نثبت $g_0 \in K$ وليكن $\varepsilon > 0$. بما أن الدالة $\varphi : K \times K \rightarrow \mathbb{C}$ مستمرة، حيث إن $\varphi(g, h) = \vartheta_g(h)$ لكل $g, h \in K$ ، فإنه من المبرهنة 1 يوجد جوار مفتوح O للعنصر g_0 بحيث إن $|\varphi(g, h) - \varphi(g_0, h)| < \varepsilon$ لكل $g \in O, h \in K$ وبذلك فإن

$$\begin{aligned} \|\Phi_{\vartheta}(g) - \Phi_{\vartheta}(g_0)\| &= \max_{h \in K} |\vartheta_g(h) - \vartheta_{g_0}(h)| \\ &= \max_{h \in K} |\varphi(g, h) - \varphi(g_0, h)| \\ &\leq \varepsilon \end{aligned}$$

لكل $g \in O$. هذه المتباينة تضمن أن الدالة Φ_{ϑ} مستمرة عند g_0 وبهذا فإن Φ_{ϑ} مستمرة على K لأن g_0 اختياري.

من البند السابق؛ المجموعة $\exp(C(K))$ هي المركبة المترابطة في $\text{Inv}(C(K))$ التي تحتوي على الدالة $1 \in C(K)$. لاحظ أن الزمرة K هي مجموعة مترابطة وبما أن

$$\Phi_{\vartheta}(1) = 1 \in \exp(C(K)), \text{ فإن } \Phi_{\vartheta}(g) \in \exp(C(K)) \text{ لكل } g \in K.$$

إذا ثبتنا العنصر $g_0 \in K$ مرة أخرى، فإنه توجد دالة $\psi_{g_0} \in C(K)$ حيث إن $\Phi_{\vartheta}(g_0) = \vartheta_{g_0} = e^{\psi_{g_0}}$. نعرف الدالة المستمرة $\psi : K \times K \rightarrow \mathbb{C}$ كالتالي:

$$\psi(g, h) = \vartheta_g(h) e^{-\psi_{g_0}(h)} = \vartheta(gh) (\vartheta(h))^{-1} e^{-\psi_{g_0}(h)}$$

لكل $g, h \in K$.

من المبرهنة 1، يمكننا اختيار جوار متراص C_0 للعنصر g_0 حيث إن $|\psi(g, h) - 1| < 1$ لكل $g \in C_0, h \in K$ (لاحظ أن $\psi(g_0, h) = 1$ لكل $h \in K$). هذه المتباينة تضمن أن $\psi(C_0 \times K) \subseteq \{\lambda \in \mathbb{C} : |\lambda - 1| < 1\}$. ليكن Log هو الفرع الأساسي للوغاريتم المركب.

بما أن Log مستمرة على المجموعة $\{\lambda \in \mathbb{C} : |\lambda - 1| < 1\}$ ، فإن الدالة $\theta : C_0 \times K \rightarrow \mathbb{C}$ مستمرة، حيث إن الدالة θ معرفة بالعلاقة $\theta(g, h) = \psi_{g_0}(h) + \text{Log}(\psi(g, h))$ لكل

$$g \in C_0, h \in K. \text{ لاحظ أن } \vartheta(gh) = \vartheta(h) e^{\theta(g, h)}, \text{ لكل } g \in C_0, h \in K.$$

نعرف الدالة المستمرة $\nu_0 : C_0 \times K \rightarrow \mathbb{C}$ ، $\nu_0(g, h) = \theta(g, h) - \theta(g, 1)$ من الواضح

أن ν_0 تحقق الشرط (1). بما أن $\vartheta(g) = e^{\theta(g, 1)}$ ، فإن $\vartheta(gh) = \vartheta(g) \vartheta(h) e^{\nu_0(g, h)}$ لكل

$$g \in C_0, h \in K.$$

بما أن g_0 اختياري، فإنه يمكننا اختيار عدد منته من العناصر $g_1, \dots, g_n \in G$ حيث إن الجوارات المتراصة C_1, \dots, C_n المرتبطة بهذه العناصر على الترتيب تكون غطاءً للزمرة K ،

كما أن الدوال المستمرة $\nu_j : C_j \times K \rightarrow \mathbb{C}$, $1 \leq j \leq n$ المرتبطة بهذه العناصر على الترتيب تحقق الشرطين (1)، (2). □

لتكن C_1, \dots, C_n المجموعات المتراسة المعرفة في التمهيد 3 ولتكن ν_1, \dots, ν_n الدوال المستمرة المتعلقة بهذه المجموعات على الترتيب. نعرف المجموعات البوريلية (Borel Sets) $B_1, \dots, B_n \subseteq G$ كالتالي: $B_1 = C_1$ و $B_j = C_j \setminus \bigcup_{1 \leq l < j} C_l$ عندما $1 < j \leq n$. لاحظ أن المجموعات B_1, \dots, B_n منفصلة ثنائياً وأن $G = B_1 \cup \dots \cup B_n$.

نعرف الدالة $\tau : K \times K \rightarrow \mathbb{C}$ ، حيث أن $\tau(g, h) = \nu_j(g, h)$ إذا كان $g \in B_j$.

تمهيد 4

الدالة τ المعرفة أعلاه هي دالة بوريلية تتمتع بالخواص التالية:

$$(1) \quad \tau(g, i) = 0 \quad \text{لكل } g \in K.$$

$$(2) \quad \vartheta(gh) = \vartheta(g)\vartheta(h)e^{\tau(g,h)} \quad \text{لكل } g, h \in K.$$

$$(3) \quad \text{لكل } g \in G, \text{ الدالة } \tau_g : K \rightarrow \mathbb{C}, h \mapsto \tau(g, h) \text{ مستمرة.}$$

$$(4) \quad \tau(g, h) + \tau(p, gh) = \tau(p, g) + \tau(pg, h) \quad \text{لكل } g, h, p \in K.$$

البرهان: من تعريف الدالة τ نلاحظ أنها دالة بوريلية تحقق الخصائص (1)، (2)، (3). لإثبات (4) لاحظ أن (2) تضمن أن

$$\vartheta(pgh) = \vartheta(p)\vartheta(gh)e^{\tau(p,gh)} = \vartheta(p)\vartheta(g)\vartheta(h)e^{\tau(g,h)+\tau(p,gh)}$$

$$\vartheta(pgh) = \vartheta(pg)\vartheta(h)e^{\tau(pg,h)} = \vartheta(p)\vartheta(g)\vartheta(h)e^{\tau(p,g)+\tau(pg,h)}$$

لكل $g, h, p \in K$. ومنه نجد أن

$$\tau(g, h) + \tau(p, gh) = \tau(p, g) + \tau(pg, h) + 2i\pi L(g, h, p)$$

حيث إن $L(x, y, z)$ عدد صحيح. من السهل التأكد من أنه عند تثبيت g, p فإن الدالة المعرفة بالعلاقة $h \mapsto L(g, h, p)$ تكون دالة مستمرة من فضاء مترابط إلى فضاء منقطع وهذا يؤدي إلى أنها دالة ثابتة. إذن العدد $L(g, h, p)$ يعتمد فقط على المتغيرين g, p ، ومن ذلك نجد أن:

$$\begin{aligned}
2i\pi L(g, h, p) &= 2i\pi L(g, \iota, p) \\
&= \tau(g, \iota) + \tau(p, g) - \tau(p, g) - \tau(pg, \iota) \\
&= 0
\end{aligned}$$

□. $g, h, p \in K$ لكل، $\tau(g, h) + \tau(p, gh) = \tau(p, g) + \tau(pg, h)$ إذن

ليكن μ قياس هار على الزمرة K حيث إن $\mu(K) = 1$. نعرف الدالة $\omega : K \rightarrow \mathbb{C}$ ، حيث إن

$$\omega(g) = - \int_K \tau(p, g) d\mu(p)$$

لكل $g \in K$. لاحظ أن هذا التكامل متقارب لكل العناصر g لأن τ دالة بوريلية محدودة.

تمهيد 5

الدالة ω المعرفة أعلاه هي دالة مستمرة و $\tau(g, h) - \omega(gh) = -\omega(g) - \omega(h)$ لكل $g, h \in K$.

البرهان: نبرهن أولاً أن ω مستمرة. ليكن $g_0 \in K$ وليكن $\varepsilon > 0$. بحسب المبرهنة 1 فإنه لكل $1 \leq j \leq n$ يمكننا اختيار جوار مفتوح O_j للعنصر g_0 بحيث $|\nu_j(p, g) - \nu_j(p, g_0)| < \frac{\varepsilon}{n}$ لكل $p \in C_j, g \in O_j$. ليكن g أي عنصر في المجموعة المفتوحة $O = O_1 \cap \dots \cap O_n$ فإن:

$$\begin{aligned}
|\omega(g) - \omega(g_0)| &\leq \int_K |\tau(p, g_0) - \tau(p, g)| d\mu(p) \\
&= \sum_{j=1}^n \int_{B_j} |\nu_j(p, g_0) - \nu_j(p, g)| d\mu(p) \\
&\leq \sum_{j=1}^n \int_{C_j} |\nu_j(p, g_0) - \nu_j(p, g)| d\mu(p) \\
&\leq \sum_{j=1}^n \frac{\varepsilon}{n} \mu(C_j) \leq \varepsilon
\end{aligned}$$

وهذا يضمن أن الدالة ω مستمرة على K لأن g_0 اختياري.

بمكاملة المساواة في الخاصية (4) في التمهيد 4 بالنسبة للمتغير p ، نجد أن:

$$\int_K \tau(g, h) d\mu(p) + \int_K \tau(p, gh) d\mu(p) = \int_K \tau(p, g) d\mu(p) + \int_K \tau(pg, h) d\mu(p)$$

لكل $g, h \in K$. لاحظ أن $\int_K \tau(g, h) d\mu(p) = \tau(g, h) \int_K d\mu(p) = \tau(g, h)$ كما ينتج من

$$\text{لاتغير القياس } \mu \text{ أن } \int_K \tau(pg, h) d\mu(p) = \int_K \tau(p, h) d\mu(p) = -\omega(h) \text{ إذن}$$

$$\tau(g, h) - \omega(gh) = -\omega(g) - \omega(h)$$

لكل $g, h \in K$ وبذلك ينتهي البرهان. □

المساواة في التمهيد 5 تتضمن النتيجة التالية بشكل مباشر.

نتيجة 6

الدالة τ المعرفة أعلاه هي دالة مستمرة.

نصل الآن إلى برهان مبرهنة بوهر - فان كامبن.

البرهان [المبرهنة 2]: نعرف الدالة $\rho \in C(K)$ بالعلاقة $\rho = \vartheta e^{-\omega}$ الخاصية (2) من التمهيد

4 ومن التمهيد 5 نجد أن

$$\begin{aligned} \rho(gh) &= \vartheta(gh) e^{-\psi(gh)} = \vartheta(g)\vartheta(h) e^{\tau(g,h) - \omega(gh)} \\ &= \vartheta(g)\vartheta(h) e^{-\omega(g) - \omega(h)} = \rho(g)\rho(h) \end{aligned}$$

لكل $g, h \in K$. بما أن الدالة ρ محدودة، فإننا نستطيع بمناقشة بسيطة بيان أن $|\rho(g)| = 1$ لكل

$g \in K$ إذن الدالة $\rho : K \rightarrow \mathbb{T}$ تشاكل زُمري مستمر. وبذلك نجد أن $\vartheta = \rho e^{\psi}$.

لقد برهنا وجود ω ، ρ تحت الشرط الإضافي $\vartheta(\iota) = 1$. إذا لم يكن هذا الشرط متحققاً فإننا نطبق

النتيجة التي توصلنا إليها على الدالة $\vartheta = (\vartheta(\iota))^{-1} \tilde{\vartheta}$ فنجد أن $\tilde{\vartheta} = \rho e^{\tilde{\omega}}$ يمكننا كتابة العدد

المركب $\vartheta(\iota)$ على الصورة e^c حيث c عدد مركب. وبذلك فإن $\vartheta = \rho e^{\tilde{\omega} + c}$

وبوضع $\omega = \tilde{\omega} + c$ نصل إلى المطلوب.

لم يبقى سوى إثبات أن التشاكل ρ وحيد. نفرض أن $\rho_1, \rho_2 : K \rightarrow \mathbb{T}$ تشاكلان مستمران حيث أن $\psi_1, \psi_2 \in C(K)$ لبعض $\vartheta = \rho_1 e^{\omega_1} = \rho_2 e^{\omega_2}$.

بوضع $\rho_0 = e^{\psi_0}$ حيث $\rho_0 = \rho_2/\rho_1, \omega_0 = \omega_1 - \omega_2$ لاحظ أن تشاكل، وبذلك فإن

$$e^{\omega_0(gh)} = \rho_0(gh) = \rho_0(g)\rho_0(h) = e^{\omega_0(g)+\omega_0(h)} \quad (g, h \in K)$$

من هذه العلاقة ومن استمرارية الدالة ω_0 نجد أنه يوجد عدد صحيح وحيد k حيث إن $\omega_0(gh) = \omega_0(g) + \omega_0(h) + 2\pi ik$ لكل $g, h \in K$. من مبدأ الاستقراء نجد أن $\omega_0(g^n) + 2\pi ik = n(\omega_0(g) + 2\pi ik)$ لأي $g \in K$ ولأي عدد صحيح موجب n . بما أن ω_0 دالة محدودة، فإن $\omega_0(g) + 2\pi ik = 0$ إذن $\rho_0 = 1$ ، أي أن التشاكل ρ وحيد. \square

ملاحظة 7

الدالة ω في المبرهنة 2 ليست وحيدة. إذا كانت $\omega, \tilde{\omega} : K \rightarrow \mathbb{C}$ دالتين مستمرتين وتحقق $\vartheta = \rho e^{\omega} = \rho e^{\tilde{\omega}}$ لأن K مجموعة متراسة فإنه يوجد ثابت صحيح k حيث إن $\tilde{\omega} = \omega + 2ki\pi$.

المراجع

1. A. B. Badi, An Index Theorem for Toeplitz Operators on the Quarter-Plane, Proc. Amer. Math. Soc. 137 (2009), 3779–3786.
2. A. B. Badi, Non-Vanishing functions and Toeplitz Operators on Tube-Type Domains, J. Funct. Anal. 258, No. 11, 3841-3854 (2010).
3. C. A. Berger and L. A. Coburn, Wiener-Hopf operators on U_2 , J. Integr. Equ. Oper. Theory 2 (1979), 139–173.
4. H. Bohr, Uber die Argumentvariation einer Fastperiodischen Funktion, Danske vidensk. Selskab. X (1930), 10.
5. L. A. Coburn, R. G. Douglas, D. Schaeffer, and I. M. Singer, C^* -Algebras of Operators on a Half-Space II. Index Theory, Inst. Hautes Etudes Sci. Publ. Math. 40 (1971), 69–79.
6. R. G. Douglas, Banach Algebra Techniques in Operator Theory, Academic Press, New York, 1972.
7. G. J. Murphy, Spectral and Index Theory for Toeplitz Operators, Proc. Royal Irish Acad. 91A (1991), no. 1, 1–6. New York, 1972.

- .8 *G. J. Murphy, An Index Theorem for Toeplitz Operators, J. Oper. Theory* **29** (1993), 97–114.
- .9 *G. J. Murphy, Topological and Analytical Indices in C*-Algebras, J. Functional Analysis* **234** (2006) 261-276.
- .10 *G. J. Murphy, The Index Theory Associated to a Non-Finite Trace on a C*-Algebras, Canadian Math. Bull.* **48** (2005), no. 2, 251–259.
- .11 *J. L. Taylor, Measure Algebras, Amer. Math. Soc., Providence, Rhode Island, 1991.*
- .12 *E. van Kampen, On Almost Periodic Functions of Constant Absolute Value, J. London Math. Soc.* **12** (1937), 3–6.

On a Theorem of Bohr and van Kampen

Adel B. Badi¹

Abstract

Let G be a compact and connected topological group and let $\varphi : G \rightarrow \mathbb{C}$ be a continuous function such that $\varphi(g) \neq 0$ for all $g \in G$. There is a result of van Kampen asserting that φ can be written in the form $\varphi = \chi e^\psi$ where $\psi : G \rightarrow \mathbb{C}$ is a continuous function, $\chi : G \rightarrow \mathbb{T}$ is a continuous group homomorphism and \mathbb{T} is the unit circle in the complex plane. In this paper we introduce a proof of this property which is different from the original proof introduced by van Kampen's.

Keywords: Topological Groups – Compact Connected Groups – Banach Algebras – Haar Measure – Toeplitz Operators.

¹Associate professor- Math Department-Misurata University. adbabadi@yahoo.com

دراسة عددية لمسألة ديرشليت الحدية في ثلاثة أبعاد

فاطمة التهامي نوح زقوط¹

المخلص

في هذا البحث تناولت دراسة بعض الخوارزميات العددية لحل مسألة القيمة الحدية ذات شروط ديرشليت في ثلاثة ابعاد. هذه الطرق تضمنت خوارزميات الفروق المنتهية (تحديدا الفروق المركزية المنتهية) والطريقة الضمنية للاتجاهات المتبادلة The Alternating Direction Implicit Method (A.D.I).

كلمات مفتاحية: معادلة لابلاس، مسألة القيمة الحدية، الفروق المنتهية.

1 - المقدمة

معادلة لابلاس تعتبر أحد أبسط وأهم المعادلات في مسائل الفيزياء الرياضية وحلول هذه المعادلة تسمى بالدوال التوافقية (Harmonic Functions)، وهذه الدوال لها خصائص كثيرة هامة، وإحدى أهم هذه الخصائص التي يمكن حسابها حسيا هي مبدأ القيمة القصوى [1].

إذا حدث إن كان $\nabla^2 u = 0$ في منطقة ما فانه لا يمكن أن تكون للدالة u نهاية صغرى أو عظمى داخل المنطقة إلا إذا كانت u ثابتة. فإذا أخذنا u على أنها تمثل توزيع الحرارة في الحالة المستقرة في لوحة معدنية، فإنه من الواضح أن الحرارة عند نقطة ما لن تكون أكبر منها عند كل النقاط القريبة، لأنه لو حدثت هذه الحالة لانسابت الحرارة من النقاط الساخنة إلى الباردة مقللة بذلك من الحرارة عند النقاط الساخنة.

¹ جامعة مصراتة - كلية العلوم - قسم الرياضيات

عدديا، خوارزميات الفروق المنتهية تعتبر من أهم الطرق المستخدمة لإيجاد حلول مسائل القيمة الحدية المشتملة على هذا النوع من المعادلات التفاضلية، حيث يتم استبدال المشتقات في المعادلة التفاضلية بتقريبات الفروق النهائية [1],[2].

2 – بعض المفاهيم الأساسية

تعريف 1 : مسألة القيمة الحدية هي (Boundary Value Problem)، والمسألة التي تهدف إلى تحديد حل المعادلة التفاضلية وفقا لشروط معينة على دالة الحل عند قيمتين أو أكثر للمتغير المستقل هذه الشروط تسمى شروطا حدية (Boundary Conditions).

تعريف 2 : الشروط الحدية

توجد ثلاثة أنواع من الشروط الحدية تعريفها كالآتي:

1 – شرط ديرشليت (Dirichlet Condition)

إذا أعطيت قيمة الدالة u على الحدود، فالمسألة تسمى مسألة ديرشليت (Dirichlet Problem) وهذه المسألة لها حل وحيد يحسب بواسطة الشروط الحدية.

2 – شرط فان – نيومان (Von-Neumann)

إذا أعطيت المشتقة الاتجاهية $\frac{\partial u}{\partial n}$ في الاتجاه العمودي على الحدود، فالمسألة تسمى مسألة نيومان. وحلول هذه المسألة ليست وحيدة، لأنه إذا كانت u حلا للمسألة فإنه بإضافة ثابت c على الحل u نحصل على حل آخر أيضا وهو $u + c$.

3 – شرط روبن (Robin Condition)

هو تركيب خطي لشرطي ديرشليت ونيومان وله الصيغة:

$$\ell \frac{\partial u}{\partial n} + hu = f$$

ويمكن الحصول على شرطي ديرشليت ونيومان بوضع كلا من h و ℓ تساوى الصفر في المعادلة السابقة على الترتيب.

في هذا البحث سنقتصر على دراسة مسألة القيمة الحدية المرافقة لشروط ديرشليت.

تعريف 3 : الفروق المنتهية وتشمل الفروق الأمامية والخلفية والمركزية, وسنكتفي بتعريف الفرق المركزي المطبق في هذه الدراسة.

الفرق المركزي: (Central Difference)

يُعرّف الفرق المركزي الأول للدالة f عند x على النحو التالي :

$$\delta f(x) = f\left(x + \frac{h}{2}\right) - f\left(x - \frac{h}{2}\right)$$

ويعرف الفرق المركزي الثاني للدالة f عند x بالطريقة ذاتها

$$\delta^2 f(x) = \delta(\delta f(x)) = \delta f\left(x + \frac{h}{2}\right) - \delta f\left(x - \frac{h}{2}\right)$$

$$= f(x+h) - 2f(x) + f(x-h)$$

وبصورة عامة:

$$\delta^n f(x) = \delta^{n-1}(\delta f(x))$$

تعريف 4 : خوارزمية الاسترخاء الزائد المتتالي (Successive Over Relaxation Algorithm, S.O.R) وهي الخوارزمية المطبقة عددياً في هذا البحث و الصيغة العامة لهذه الخوارزمية هي:

$$x_i^{(k)} = (1 - \omega)x_i^{(k-1)} + \frac{\omega}{a_{ii}} \left[b_i - \sum_{j=1}^{i-1} a_{ij}x_j^{(k)} - \sum_{j=i+1}^n a_{ij}x_j^{(k-1)} \right]$$

حيث ω تسمى وسيط الاسترخاء, $0 < \omega < 2$.

3 - تقريب المشتقات من الرتبة الثانية :

خوارزميات الفروق المنتهية تقوم على أساس تقريب المشتقات بالمعادلة التفاضلية أي: استبدال المشتقات بخوارج قسمة فروق محولين المعادلة التفاضلية الجزئية إلى معادلة فرق، وتكون النتيجة تحويل مسألة القيمة الحدية إلى منظومة من المعادلات الجبرية الخطية الآنية (Simultaneous) والتي بالإمكان حلها لتقريب الحل لمسألة القيمة الحدية.

معادلة لابلاس المتضمنة في هذا البحث

$$\nabla^2 u = \frac{\partial^2 u}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 u}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 u}{\partial z^2} = 0$$

تشتمل على مشتقات جزئية من الرتبة الثانية، لتوضيح كيفية تقريب المشتقات من الرتبة الثانية نفرض دالة ولتكن u في متغيرين x, y فللحصول على صيغة الفرق المركزي لمشتقة

$$\frac{\partial^2 u}{\partial x^2}(x, y) \text{ نستخدم}$$

$$u(x+h, y) = u(x, y) + h \frac{\partial u}{\partial x}(x, y) + \frac{h^2}{2!} \frac{\partial^2 u}{\partial x^2}(x, y) + \frac{h^3}{3!} \frac{\partial^3 u}{\partial x^3}(x, y) + \frac{h^4}{4!} \frac{\partial^4 u}{\partial x^4}(\zeta^+, y) \quad (1)$$

$$; \zeta^+ \in (x, x+h)$$

$$u(x-h, y) = u(x, y) - h \frac{\partial u}{\partial x}(x, y) + \frac{h^2}{2!} \frac{\partial^2 u}{\partial x^2}(x, y) - \frac{h^3}{3!} \frac{\partial^3 u}{\partial x^3}(x, y) + \frac{h^4}{4!} \frac{\partial^4 u}{\partial x^4}(\zeta^-, y) \quad (2)$$

$$; \zeta^- \in (x-h, x)$$

بجمع المعادلتين (1) و (2) نحصل على:

$$\frac{\partial^2 u}{\partial x^2}(x, y) = \frac{1}{h^2} [u(x+h, y) - 2u(x, y) + u(x-h, y)] - \frac{h^2}{4!} \left[\frac{\partial^4 u}{\partial x^4}(\zeta^+, y) + \frac{\partial^4 u}{\partial x^4}(\zeta^-, y) \right]$$

أو

$$\frac{\partial^2 u}{\partial x^2}(x, y) = \frac{1}{h^2} [u(x+h, y) - 2u(x, y) + u(x-h, y)] - \frac{h^2}{12} \left[\frac{\partial^4 u}{\partial x^4}(\zeta, y) \right] \quad (3)$$

$$; \zeta \in (x-h, x+h)$$

وبصورة مماثلة يتم استخدام مفكوك تايلور للدالة u في المتغير y للحصول على صيغة الفرق

المركزي لـ $\frac{\partial^2 u}{\partial x^2}(x, y)$ حيث

$$\frac{\partial^2 u}{\partial y^2}(x, y) = \frac{1}{k^2} [u(x, y+k) - 2u(x, y) + u(x, y-k)] - \frac{k^2}{12} \frac{\partial^4 u}{\partial y^4}(x, \eta) \quad (4)$$

$$; \eta \in (y-k, y+k)$$

واختصارا يمكننا كتابة:

$$\frac{f(x_n+h) - 2f(x_n) + f(x_n-h)}{h^2} = f''(x_n) + \frac{f^{iv}(\zeta)}{12} + h^2$$

أو

$$\frac{f_{n+1} - 2f_n + f_{n-1}}{h^2} = f''_n + O(h^2) \quad (5)$$

4 - معادلة لابلاس في ثلاثة أبعاد :-

معادلة لابلاس في ثلاثة أبعاد تكتب كالتالي :

$$\nabla^2 u = \frac{\partial^2 u}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 u}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 u}{\partial z^2} = 0 \quad (6)$$

و لتقريب المشتقات في هذه المعادلة يتم استخدام تقريب الفرق المركزي المعرف بالمعادلة (5) وذلك باستبدال المشتقات بمكونات الفروق التي تقرب المشتقات عند النقطة (x_i, y_j, z_k) . و بوضع

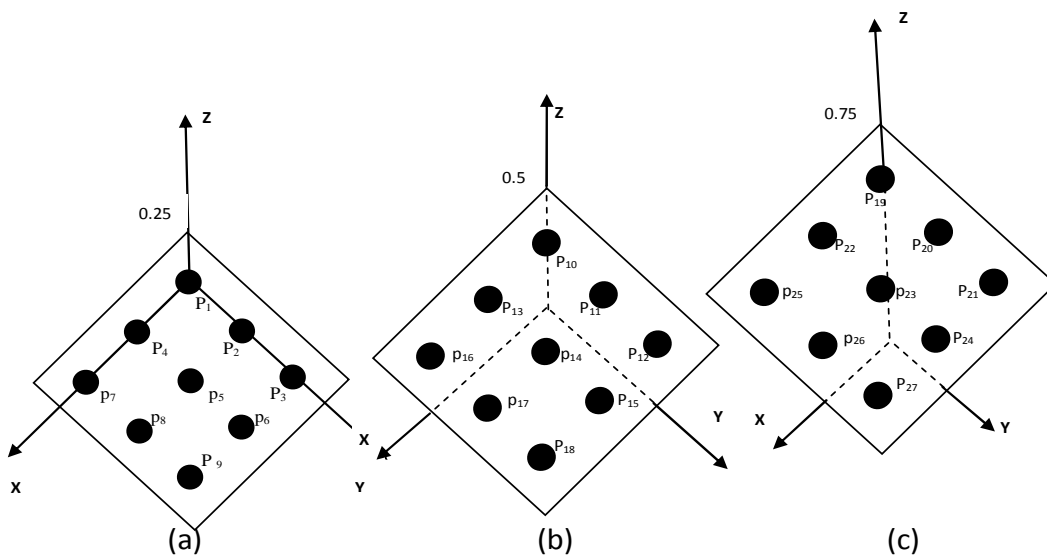
$\Delta x = \Delta y = \Delta z = h$, يمكن كتابة هذه المعادلة كما يلي :

$$\nabla^2 u = \frac{u_{i+1,j,k} - 2u_{i,j,k} + u_{i-1,j,k}}{h^2} + \frac{u_{i,j+1,k} - 2u_{i,j,k} + u_{i,j-1,k}}{h^2} + \frac{u_{i,j,k+1} - 2u_{i,j,k} + u_{i,j,k-1}}{h^2} = 0 \quad (7)$$

أو :

$$\nabla^2 u = \frac{1}{h^2} \left[\begin{array}{c} 1 \\ | \\ 1 \\ | \\ 1 \\ | \\ 1 \\ | \\ 1 \\ | \\ 1 \end{array} \right] u_{i,j,k} = 0 \quad (8)$$

أي أن الجهد u يكون مساويا لمتوسط القيم الست المجاورة، و لتوضيح ترتيب النقاط، نفرض $n=m=4$ كما هو موضح في الشكل المقابل :



النقطة	X	Y	Z	الحل العددي
P ₁	0.25	0.25	0.25	3.7500000000000000E-001
P ₂	0.25	0.50	0.25	4.6875000000000000E-001
P ₃	0.25	0.75	0.25	9.9218750000000000E-001
P ₄	0.50	0.25	0.25	4.6845000000000000E-001
P ₅	0.50	0.50	0.25	8.8737500000000000E-001
P ₆	0.50	0.75	0.25	1.1191406250000000
P ₇	0.75	0.25	0.25	9.9218750000000000E-001
P ₈	0.75	0.50	0.25	1.1191406250000000
P ₉	0.75	0.75	0.25	1.9345703125000000
P ₁₀	0.25	0.25	0.50	4.6875000000000000E-001
P ₁₁	0.25	0.50	0.50	4.8437500000000000E-001
P ₁₂	0.25	0.75	0.50	1.1191406250000000
P ₁₃	0.50	0.25	0.50	4.8437500000000000E-001
P ₁₄	0.50	0.50	0.50	3.6328150000000000E-001
P ₁₅	0.50	0.75	0.50	1.1503906250000000
P ₁₆	0.75	0.25	0.50	1.1191406250000000
P ₁₇	0.75	0.50	0.50	1.1503906250000000
P ₁₈	0.75	0.75	0.50	2.1838378906250000
P ₁₉	0.25	0.25	0.75	9.9218750000000000E-001
P ₂₀	0.25	0.50	0.75	1.1191406250000000
P ₂₁	0.25	0.75	0.75	1.9345703125000000
P ₂₂	0.50	0.25	0.75	1.1191406250000000
P ₂₃	0.50	0.50	0.75	1.1503906250000000
P ₂₄	0.50	0.75	0.75	2.1838378906250000
P ₂₅	0.75	0.25	0.75	1.9345703125000000
P ₂₆	0.75	0.50	0.75	2.1838378906250000
P ₂₇	0.75	0.75	0.75	3.512878417968750

جدول (1)

و درجات الحرارة عند التكرار التاسع والعشرون هي :

النقطة	X	Y	Z	الحل العددي
P ₁	0.25	0.25	0.25	7.499999925368525E-001
P ₂	0.25	0.50	0.25	1.000000004220556
P ₃	0.25	0.75	0.25	1.250000004032780
P ₄	0.50	0.25	0.25	1.000000004220556
P ₅	0.50	0.50	0.25	1.250000006468170
P ₆	0.50	0.75	0.25	1.500000000756622
P ₇	0.75	0.25	0.25	1.250000004032780
P ₈	0.75	0.50	0.25	1.500000000756622
P ₉	0.75	0.75	0.25	1.75000000003342312
P ₁₀	0.25	0.25	0.50	1.000000004220556
P ₁₁	0.25	0.50	0.50	1.25000000006468170
P ₁₂	0.25	0.75	0.50	1.500000000756622
P ₁₃	0.50	0.25	0.50	1.25000000006468170
P ₁₄	0.50	0.50	0.50	1.50000000004777328
P ₁₅	0.50	0.75	0.50	1.75000000004574050
P ₁₆	0.75	0.25	0.50	1.500000000756622
P ₁₇	0.75	0.50	0.50	1.75000000004574050
P ₁₈	0.75	0.75	0.50	2.0000000000371461
P ₁₉	0.25	0.25	0.75	1.250000004032780
P ₂₀	0.25	0.50	0.75	1.500000000756622
P ₂₁	0.25	0.75	0.75	1.75000000003342312
P ₂₂	0.50	0.25	0.75	1.500000000756622
P ₂₃	0.50	0.50	0.75	1.75000000004574049
P ₂₄	0.50	0.75	0.75	2.0000000000371461
P ₂₅	0.75	0.25	0.75	1.75000000003342312
P ₂₆	0.75	0.50	0.75	2.0000000000371460
P ₂₇	0.75	0.75	0.75	2.2500000000294815

جدول (2)

و درجات حرارة الاستقرار، نحصل عليها عند التكرار الثامن و الخمسون.

والجدول التالي يتضمن مقارنة الحل العددي مع الحل الفعلي عند النقاط المناظرة.

النقطة	X	Y	z	الحل العددي	الحل الفعلي	الخطأ المطلق
P ₁	0.25	0.25	0.25	7.500000000000000E-001	0.75	0.000
P ₂	0.25	0.50	0.25	1.000000000000000	1.00	0.000
P ₃	0.25	0.75	0.25	1.250000000000000	1.25	0.000
P ₄	0.50	0.25	0.25	1.000000000000000	1.00	0.000
P ₅	0.50	0.50	0.25	1.250000000000000	1.25	0.000
P ₆	0.50	0.75	0.25	1.500000000000000	1.50	0.000
P ₇	0.75	0.25	0.25	1.250000000000000	1.25	0.000
P ₈	0.75	0.50	0.25	1.500000000000000	1.50	0.000
P ₉	0.75	0.75	0.25	1.750000000000000	1.75	0.000
P ₁₀	0.25	0.25	0.50	1.000000000000000	1.00	0.000
P ₁₁	0.25	0.50	0.50	1.250000000000000	1.25	0.000
P ₁₂	0.25	0.75	0.50	1.500000000000000	1.50	0.000
P ₁₃	0.50	0.25	0.50	1.250000000000000	1.25	0.000
P ₁₄	0.50	0.50	0.50	1.500000000000000	1.50	0.000
P ₁₅	0.50	0.75	0.50	1.750000000000000	1.75	0.000
P ₁₆	0.75	0.25	0.50	1.500000000000000	1.50	0.000
P ₁₇	0.75	0.50	0.50	1.750000000000000	1.75	0.000
P ₁₈	0.75	0.75	0.50	2.000000000000000	2.00	0.000
P ₁₉	0.25	0.25	0.75	1.250000000000000	1.25	0.000
P ₂₀	0.25	0.50	0.75	1.500000000000000	1.50	0.000
P ₂₁	0.25	0.75	0.75	1.750000000000000	1.75	0.000
P ₂₂	0.50	0.25	0.75	1.500000000000000	1.50	0.000
P ₂₃	0.50	0.50	0.75	1.750000000000000	1.75	0.000
P ₂₄	0.50	0.75	0.75	2.000000000000000	2.00	0.000
P ₂₅	0.75	0.25	0.75	1.750000000000000	1.75	0.000
P ₂₆	0.75	0.50	0.75	2.000000000000000	2.00	0.000
P ₂₇	0.75	0.75	0.75	2.250000000000000	2.25	0.000

جدول (3)

5 - الطريقة الضمنية للاتجاهات المتبادلة

The Alternating Direction Implicit Method (A.D.I)

عند استخدام طريقة الفروق المنتهية لحل المعادلات التفاضلية الجزئية، نجد أن مصفوفة المعاملات الناتجة تكون شريطية القطر (Banded)، و معظم عناصرها أصفار (Sparse) [2-1].

و للحصول على مصفوفة معاملات ثلاثية الأقطار، سواء أكانت المسألة في بعدين أو ثلاثة أبعاد، يتم استخدام الطريقة الضمنية للاتجاهات المتبادلة.

فعند استخدام طريقة A.D.I للمسائل في بعدين، معادلة لابلاس تكتب كما يلي :

$$\nabla^2 u = \frac{u_L - 2u_O + u_R}{(\Delta x)^2} + \frac{u_A - 2u_O + u_B}{(\Delta y)^2} \quad (9)$$

حيث u_B, u_A, u_R, u_L تشير إلى النقاط يسار ويمين و اعلى و أسفل النقطة المركزية u_O على التوالي.

وبفرض $\Delta x = \Delta y$ فإنه يمكننا إعادة كتابة المعادلة (9) في الصيغة التكرارية التالية :

$$(u_L - 2u_O + u_R)^{(K+1)} = -(u_A - 2u_O + u_B)^{(k)} \quad (10)$$

حيث إنَّ القيم في الجانب الأيمن عبارة عن ثوابت، و عند التكرار (k+2) المعادلات تكون :

$$(u_A - 2u_O + u_B)^{(K+2)} = -(u_L - 2u_O + u_R)^{(k+1)} \quad (11)$$

كذلك، القيم في الطرف اليمين عبارة عن ثوابت، و لتعجيل التقارب تكتب الطريقة كما يلي :

$$u_O^{(k+1)} = u_O^{(k)} + \rho((u_L - 2u_O + u_R)^K + (u_A - 2u_O + u_B)^{(k+1)}) \quad (12)$$

و المعادلة (11) تصبح :

$$u_O^{(k+2)} = u_O^{(k+1)} + \rho((u_A - 2u_O + u_B)^{(K+1)} + (u_L - 2u_O + u_R)^{(k+2)}) \quad (13)$$

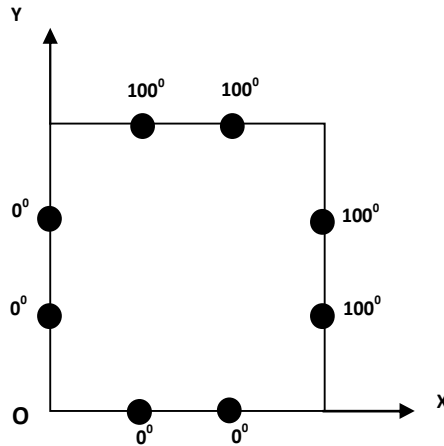
حيث يتم التعويض بالقيم الناتجة من كل اتجاه في الطرف اليمين في الاتجاه التالي له، وبإعادة تنظيم المعادلتين (12) , (13) نحصل على :

$$-u_L^{(k+1)} + \left(\frac{1}{\rho} + 2\right)u_O^{(k+1)} - u_R^{(k+1)} = \left[u_A + \left(\frac{1}{\rho} - 2\right)u_O + u_B \right]^{(k)} \quad (14)$$

$$-u_A^{(k+2)} + \left(\frac{1}{\rho} + 2\right)u_O^{(k+2)} - u_B^{(k+2)} = \left[u_L + \left(\frac{1}{\rho} - 2\right)u_O + u_R \right]^{(k+1)} \quad (15)$$

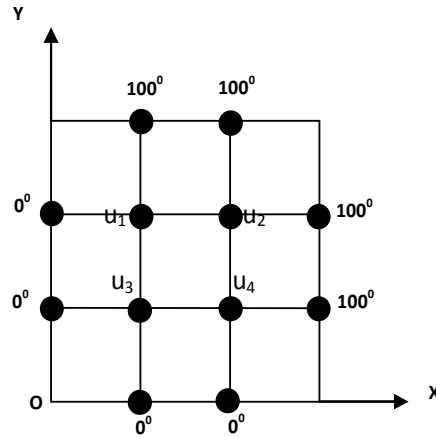
في الاتجاهين الأفقي و الرأسي على التوالي.

مثال (2) للتوضيح نفترض صفيحة مربعة الشكل، ودرجات الحرارة على حدود الصفيحة، معطاة كما في الشكل (2)، و المطلوب حساب درجات حرارة حالة الاستقرار في هذه الصفيحة.



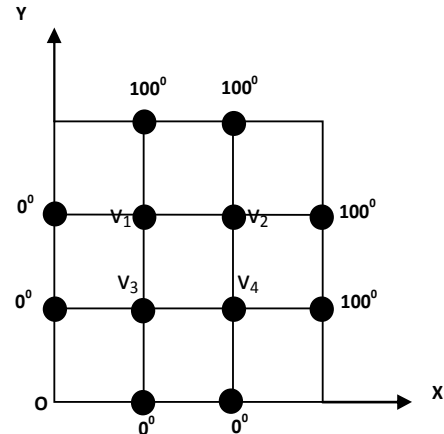
شكل (2)

في هذه الحالة يتم ترقيم النقاط في اتجاه المحورين على التوالي كما هو موضح في الشكلين التاليين :



شكل (3-أ)

في اتجاه محور x



شكل (3-ب)

في اتجاه محور y

وبأخذ $\rho = 0.9$ و اختيار $u^{(0)} = (0,0,0,0)^t$, نجد أن النتائج العددية المتحصل عليها عند تطبيق طريقة A.D.I هي كما في الجدول التالي :

جدول (4)

i	التكرار	u_i				v_i			
0	0	0	0	0	0				
1						35.846	11.522	83.21	
							58.89		
2	49.86	75.46	24.26	49.86					
3					50.70	25.26	74.73	49.71	
4	50.0	74.98	25.0	50.0					
5					49.99	24.99	75.00	50.00	
6	50.0	75.0	25.0	50.0					
7					50.00	25.00	75.00	50.00	

للمسائل في ثلاثة أبعاد يتم كتابة معادلة لابلاس كما يلي :

$$-u_{xx} = u_{yy} + u_{zz}$$

و بتبادل الاتجاهات على التوالي يتم إيجاد مصفوفة المعاملات في كل اتجاه على حده, مع اعتبار القيم في الطرف اليمين (في كل حالة) ثوابت.

مثال (3) نفترض مسألة القيمة الحدية المعطاة في المثال الأول :

$$\begin{aligned} \nabla^2 u &= 0 & 0 < x < 1, 0 < y < 1, 0 < z < 1 \\ u(x, y, 0) &= x + y & , 0 < x < 1, 0 < y < 1 \\ u(x, y, 1) &= x + y + 1 & , 0 < x < 1, 0 < y < 1 \\ u(x, 0, z) &= x + z & , 0 < x < 1, 0 < z < 1 \\ u(x, 1, z) &= x + 1 + z & , 0 < x < 1, 0 < z < 1 \\ u(0, y, z) &= y + z & , 0 < y < 1, 0 < z < 1 \\ u(1, y, z) &= 1 + y + z & , 0 < y < 1, 0 < z < 1 \end{aligned}$$

باعتبار المتجهات الابتدائية .. $c^{(0)} = (0,0,...)^t = v^{(0)} = (0,0,...,0)^t = ..$ وبتعاقب التعويض في الاتجاهات الثلاثة على التوالي نحصل على التكرارات الموضحة أدناه، حيث إنَّ القيم مقربة إلى أقرب ثلاثة أرقام معنوية على النحو الآتي :

القيم عند التكرار الأول:

النقطة	X	Y	Z	الحل العددي
P ₁	0.25	0.25	0.25	0.476
P ₂	0.50	0.25	0.25	0.644
P ₃	0.75	0.25	0.25	0.921
P ₄	0.25	0.50	0.25	0.443
P ₅	0.50	0.50	0.25	0.493
P ₆	0.75	0.50	0.25	0.776
P ₇	0.25	0.75	0.25	1.052
P ₈	0.50	0.75	0.25	1.233
P ₉	0.75	0.75	0.25	1.496
P ₁₀	0.25	0.25	0.50	0.443
P ₁₁	0.50	0.25	0.50	0.493
P ₁₂	0.75	0.25	0.50	0.776
P ₁₃	0.25	0.50	0.50	0.259
P ₁₄	0.50	0.50	0.50	0.164
P ₁₅	0.75	0.50	0.50	0.481
P ₁₆	0.25	0.75	0.50	0.868
P ₁₇	0.50	0.75	0.50	0.904

P ₁₈	0.75	0.75	0.50	1.201
P ₁₉	0.25	0.25	0.75	1.052
P ₂₀	0.50	0.25	0.75	1.233
P ₂₁	0.75	0.25	0.75	1.496
P ₂₂	0.25	0.50	0.75	0.868
P ₂₃	0.50	0.50	0.75	0.904
P ₂₄	0.75	0.50	0.75	1.201
P ₂₅	0.25	0.75	0.75	1.627
P ₂₆	0.50	0.75	0.75	1.822
P ₂₇	0.75	0.75	0.75	2.072

جدول (5)

القيم عند التكرار الثاني:

النقطة	X	Y	Z	الحل العددي
P ₁	0.25	0.25	0.25	0.595
P ₂	0.50	0.25	0.25	0.772
P ₃	0.75	0.25	0.25	1.106
P ₄	0.25	0.50	0.25	0.772
P ₅	0.50	0.50	0.25	0.898
P ₆	0.75	0.50	0.25	1.295
P ₇	0.25	0.75	0.25	1.106
P ₈	0.50	0.75	0.25	1.295
P ₉	0.75	0.75	0.25	1.618
P ₁₀	0.25	0.25	0.50	0.514
P ₁₁	0.50	0.25	0.50	0.543
P ₁₂	0.75	0.25	0.50	0.892
P ₁₃	0.25	0.50	0.50	0.543
P ₁₄	0.50	0.50	0.50	0.469
P ₁₅	0.75	0.50	0.50	0.908
P ₁₆	0.25	0.75	0.50	0.892
P ₁₇	0.50	0.75	0.50	0.909
P ₁₈	0.75	0.75	0.50	1.269
P ₁₉	0.25	0.25	0.75	1.255
P ₂₀	0.50	0.25	0.75	1.446
P ₂₁	0.75	0.25	0.75	1.767
P ₂₂	0.25	0.50	0.75	1.443
P ₂₃	0.50	0.50	0.75	1.578
P ₂₄	0.75	0.50	0.75	1.966

P ₂₅	0.25	0.75	0.75	1.767
P ₂₆	0.50	0.75	0.75	2.039
P ₂₇	0.75	0.75	0.75	2.278

جدول (6)

القيم عند التكرار الثالث :

النقطة	X	Y	Z	الحل العددي
P ₁	0.25	0.25	0.25	0.755
P ₂	0.50	0.25	0.25	0.913
P ₃	0.75	0.25	0.25	1.319
P ₄	0.25	0.50	0.25	0.913
P ₅	0.50	0.50	0.25	1.021
P ₆	0.75	0.50	0.25	1.508
P ₇	0.25	0.75	0.25	0.740
P ₈	0.50	0.75	0.25	1.509
P ₉	0.75	0.75	0.25	1.906
P ₁₀	0.25	0.25	0.50	1.021
P ₁₁	0.50	0.25	0.50	1.022
P ₁₂	0.75	0.25	0.50	1.509
P ₁₃	0.25	0.50	0.50	1.022
P ₁₄	0.50	0.50	0.50	1.004
P ₁₅	0.75	0.50	0.50	1.609
P ₁₆	0.25	0.75	0.50	1.374
P ₁₇	0.50	0.75	0.50	1.609
P ₁₈	0.75	0.75	0.50	2.106
P ₁₉	0.25	0.25	0.75	1.338
P ₂₀	0.50	0.25	0.75	1.514
P ₂₁	0.75	0.25	0.75	1.906
P ₂₂	0.25	0.50	0.75	1.516
P ₂₃	0.50	0.50	0.75	1.623
P ₂₄	0.75	0.50	0.75	2.106
P ₂₅	0.25	0.75	0.75	1.876
P ₂₆	0.50	0.75	0.75	2.101
P ₂₇	0.75	0.75	0.75	2.493

جدول (7)

وهكذا تستمر العملية التكرارية حتى يتم الحصول على درجات حالة الاستقرار، حيث إنَّ درجات حالة الاستقرار هي الموضحة في جدول (3).

المراجع

urtis F. Gerald & Patric O. Wheatley, Applied Numerical Analysis, fifth edition, -1
1994, America, Addison Wesley Publishing Company.

Donald W. Trim, Applied Partial Differential Equations, 1990, PWS Publishing -2
Company.

J.W.Thomas, Numerical Partial Differential Equations- Conservation Laws & -3
Elliptic Equations, 1999, Springer.

Richard L. Burden & J. Douglas Faires, Numerical Analysis, fifth edition, 1993, - 4
America, Prindle, Weber & Shmidt.

A Numerical Study for Dirichlet Boundary Problem in Three Dimensions

Fatma Altuhami Noah Zaggout¹

Abstract

In this research some numerical methods have been discussed for boundary value problem with Dirichlet conditions in three dimensions. These methods include the finite – differences algorithms (central differences) and the alternating direction implicit method (A.D.I).

Keywords: Laplace Equation – Boundary Value Problems – Finite Differences.

¹Misurata university – Science Faculty – Maths Department

نبذة عن المعادلات التكاملية

نجوى فرج الدرويش¹

الملخص

إنَّ العديد من المسائل الفيزيائية التي يمكن حلها باستخدام المعادلات التفاضلية، نستطيع -أيضاً- حلها بخوارزميات أكثر دقة هي المعادلات التكاملية التي ظهرت أخيراً كعلاج لمسائل في الفيزياء التطبيقية وميكانيكا الموائع، وفي هذا البحث درستُ الصور العامة لمعادلة (فرد هولم) التكاملية، ومعادلة (فولتيرا) التكاملية وذكرتُ بعض الأمثلة وطريقة حلها لمعادلة (فرد هولم) التكاملية من النوع الثاني، مع نواة قابلة للفصل، وكذلك عندما تكون المعادلة متجانسة، وكما قمت بتوضيح طريقة تحويل معادلة تفاضلية من الرتبة الثانية إلى معادلة تكاملية.

كلمات مفتاحية: معادلة تكاملية- معادلة تفاضلية- معادلة فرد هولم- معادلة فولتيرا- النواة.

المقدمة

إنَّ العديد من التطبيقات الفيزيائية التي يمكن حلها بمعادلات تفاضلية، نستطيع حلها بخوارزميات أكثر دقة كالمعادلات التكاملية وكذلك يمكن استخدامها عندما تكون المسألة غير قابلة للحل باستخدام الطرق التقليدية لحل المعادلات التفاضلية. وفي هذا البحث سنتطرق إلى بعض أنواع هذه المعادلات التكاملية ذات النواة القابلة للفصل وتصنيفها، ثم إعطاء بعض الطرق لحلها مع ذكر بعض الأمثلة، وكذلك تحويل معادلة تفاضلية عادية إلى معادلة تكاملية وحلها.

¹ محاضر في كلية العلوم/جامعة مصراتة

تعريف المعادلة التكاملية: [2],[3]

هي معادلة تظهر فيها الدالة المجهولة كدالة مكاملة مرة واحدة أو عدة مرات.

تصنيف المعادلات التكاملية:

تصنف المعادلة التكاملية إلى ثلاث أنواع: [1],[2],[3]

إذا كانت نهايتي التكامل (في المعادلة التكاملية) ثابتة فنقول عن المعادلة أنها معادلة (فرد هولم) التكاملية Fredholm Integral Equation، وإذا كانت إحدى النهايتين متغيرة فنقول عنها أنها معادلة (فولتيرا) التكاملية Volterra Integral Equation.

إذا كانت الدالة المجهولة تظهر فقط تحت علامة التكامل تسمى من النوع الأول، وإذا ظهرت في كلا الجانبين وخارج عملية التكامل تكون من النوع الثاني.

مثلا:

معادلة (فرد هولم) التكاملية من النوع الأول تكون على الصورة:

$$f(x) = \int_a^b k(x, t)\varphi(t) dt$$

وتكون المعادلة من النوع الثاني (فرد هولم) إذا كانت:

$$\varphi(x) = f(x) + \lambda \int_a^b k(x, t)\varphi(t) dt$$

أما معادلة (فولتيرا) من النوع الأول فهي على الصورة:

$$f(x) = \int_a^x k(x, t)\varphi(t) dt$$

و(فولتيرا) من النوع الثاني لها الصورة:

$$\varphi(x) = f(x) + \int_a^x k(x, t)\varphi(t)dt$$

حيث $\varphi(t)$ تسمى الدالة المجهولة أو المطلوبة و $k(x, t)$ تسمى نواة التكامل (kernel), $f(x)$, تكون دالة معلومة و λ بارامتر يسمي بالقيمة الذاتية.

وعندما $f(x) = 0$ تكون المعادلة متجانسة *homogeneous*

$$\varphi(x) = \lambda \int_a^b k(x, t)\varphi(t)dt$$

تكون المعادلات التكاملية شاذة عندما تكون إحدى نهايتي التكامل أو كلاهما لانتهائية. أو عندما تكون نواة التكامل لا نهائية عند نقطة أو أكثر في مدى التكامل مثل:

$$\varphi(x) = f(x) + \lambda \int_{-\infty}^{\infty} (\exp - |x - t|)\varphi(t)dt$$

$$f(x) = \int_0^x [1/(x - t)^2]\varphi(t)dt$$

أنواع نواة التكامل: [2]

لدينا نوعين من نواة التكامل:

نواة قابلة للفصل *separable kernel*

وهي التي يمكن كتابتها على الصورة مجموع نهائي من الحدود

$$k(x, t) = \sum_{i=1}^n a_i(x) b_i(t)$$

حيث إنَّ الدوال $a_i(x)$ مستقلة خطياً.

نواة متماثلة symmetric kernel

إذا كانت $k(x, t) = k^*(t, x)$

حيث الرمز (*) يرمز لمرافق الدالة المركبة

وعندما تكون حقيقية $k(x, t) = k(t, x)$

القيم الذاتية والمتجهات الذاتية [2]

إذا كتبنا معادلة (فرد هولم) المتجانسة على الصورة:

$$\int_a^b k(x, t)\varphi(t)dt = \mu\varphi(x), \mu = 1/\lambda$$

حيث إنَّ μ قيمة ذاتية، $\varphi(t)$ تناظر الدالة الذاتية أو الدالة المميزة.

حل معادلات تكاملية مع نواة قابلة للفصل: [2],[3]

عند إيجاد حل المعادلة التكاملية لفرد هولم من النوع الثاني مع نواة قابلة للفصل أي حل المعادلة

$$\varphi(x) = f(x) + \lambda \int k(x, t)\varphi(t)dt$$

$$k(x, t) = \sum_{i=1}^n a_i(x)b_i(t)$$

تصبح المعادلة:

$$\varphi(x) = f(x) + \lambda \sum_{i=1}^n a_i(x) \int b_i(t)\varphi(t)dt$$

حل هذه المعادلة مبني على اختيار البارامتر المركب λ وعلي تعريف

$$c_i = \int b_i(t)\varphi(t)dt$$

حيث c_i ثوابت وبالتعويض في المعادلة

$$\varphi(x) = f(x) + \lambda \sum_{i=1}^n c_i \cdot a_i(x)$$

والمسألة تصبح هي إيجاد c_i فنعوض ب (1.6.4) في (1.6.3) نحصل على

$$\sum_{i=1}^n a_i(x) \left\{ c_i - \int b_i(t) \left[f(t) + \lambda \sum_{k=1}^n c_k a_k(t) \right] dt \right\} = 0$$

لكن الدوال $a_i(x)$ تكون مستقلة خطيا أي أن

$$c_i - \int b_i(t) \left[f(t) + \lambda \sum_{k=1}^n c_k a_k(t) \right] dt = 0$$

$$i = 1, \dots, n$$

$$\int b_i(t) f(t) dt = f_i$$

$$\int b_i(t) a_k(t) dt = a_{ik}$$

حيث $f_i a_{ik}$ ثوابت معلومة وبالتالي تصبح المعادلة (1.6.6)

$$c_i - \lambda \sum_{k=1}^n a_{ik} c_k = f_i, i = 1, \dots, n$$

وهو نظام جبري في n من المعادلات حيث c_i المجاهيل ومحدد المعادلات فيه

$$D(\lambda) = \begin{vmatrix} 1 - \lambda a_{11} & -\lambda a_{12} & \dots & -\lambda a_{1n} \\ -\lambda a_{21} & 1 - \lambda a_{22} & \dots & -\lambda a_{2n} \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ -\lambda a_{n1} & -\lambda a_{n2} & \dots & 1 - \lambda a_{nn} \end{vmatrix}$$

وهو متعددة حدود من الدرجة n في λ

وهنا $\lambda \neq 0$ ، لأنه عندما $\lambda = 0$ نحصل على الوحدة ولكل قيم λ التي تجعل $D(\lambda) \neq 0$ يكون للنظام الجبري $c_i - \lambda \sum a_k c_k = f_i$ ، $i = 1, \dots, n$ والمعادلة التكاملية حل وحيد.

ومن جهة أخرى لكل قيم λ التي تجعل $D(\lambda) = 0$ فإن النظام الجبري السابق والمعادلة التكاملية (1.6.1) تكون ليست قابلة للحل أو لها عدد لانهائي من الحلول.

مثال (1.1.1)

أوجد حل معادلة (فرد هولم) التكاملية من النوع الثاني الآتية:

$$g(x) = x + \lambda \int_0^1 (xt^2 + x^2t)g(t)dt$$

الحل: حيث إنَّ النواة $k(x, t) = xt^2 + x^2t$ قابلة للفصل. ويمكن كتابتها على الصورة:

$$k(x, t) = \sum_{i=1}^2 a_i(x)b_i(t)$$

$$a_1(x) = x, a_2(x) = x^2, b_1(t) = t^2, b_2(t) = t$$

$$\int b_i(t)a_k(t)dt = a_{ik} \quad \text{وبما أن}$$

بذلك تكون المعاملات هي:

$$a_{11} = \int_0^1 b_1(t)a_1(t)dt = \int_0^1 t^2 \cdot t dt = \frac{1}{4}$$

$$a_{12} = \int_0^1 b_1(t)a_2(t)dt = \int_0^1 t^2 t^2 dt = \frac{1}{5},$$

$$a_{21} = \int_0^1 b_2(t)a_1(t)dt = \int_0^1 t \cdot t dt = \frac{1}{3},$$

$$a_{22} = \int_0^1 b_2(t)a_2(t)dt = \int_0^1 t \cdot t^2 dt = \frac{1}{4}.$$

وبالتالي يمكن كتابة محدد المعاملات على الصورة:

$$D(\lambda) = \begin{bmatrix} 1 - \frac{1}{4}\lambda & -\frac{\lambda}{5} \\ -\frac{\lambda}{3} & 1 - \frac{1}{4}\lambda \end{bmatrix}$$

$$\left(1 - \frac{1}{4}\lambda\right)^2 - \frac{\lambda^2}{15} = 0 \quad \text{نجد أن}$$

$$240 - 120\lambda - \lambda^2 = 0 \quad \text{ومنها فإن}$$

والتي نحصل منها على القيم الذاتية

$$\lambda_1 = -60 + 16\sqrt{15}, \quad \lambda_2 = -60 - 16\sqrt{15}$$

ولأجل هاتين القيمتين المعادلة المتجانسة لها حل غير صفري وفي العموم المعادلة التكاملية تكون ليست قابلة للحل. ولكن عندما λ تختلف عن هاتين القيمتين فإن الحل للنظام الجبري حيث إن:

$$c_1 = \int_0^1 t^2 g(t) dt, c_2 = \int_0^1 t g(t) dt$$

تصبح المعادلة

$$g(x) = x + \lambda c_1 x + \lambda c_2 x^2$$

التي بالتعويض عنها في المعادلة تتحول إلى نظام جبري من المعادلات

$$c_1 = \frac{1}{4} + \frac{1}{4} \lambda c_1 + \frac{1}{5} \lambda c_2$$

$$c_2 = \frac{1}{3} + \frac{1}{3} \lambda c_1 + \frac{1}{4} \lambda c_2$$

وحل هاتين المعادلتين يكون:

$$c_1 = (60 + \lambda)/(240 - 120\lambda - \lambda^2)$$

$$c_2 = 80/(240 - 120\lambda - \lambda^2)$$

$$g(x) = (240 - 60\lambda)x + 80\lambda x^2 / (240 - 120\lambda - \lambda^2)$$

والأخير يمثل الحل للمعادلة التكاملية لفرد هولم

مثال (1.1.2)

أوجد حل معادلة (فرد هولم) التكاملية من النوع الثاني :

$$g(x) = \cosh x + \int_0^1 xt g(t) dt$$

هنا $k(x, t) = xt$ قابلة للفصل ويمكن حل المعادلة بسهولة

$$g(x) = \cosh x + x \int_0^1 t g(t) dt$$

$$= \cosh x + cx$$

حيث إنَّ c ثابت ويكون

$$c = \int_0^1 t(\cosh t + ct) dt$$

$$= \int_0^1 t \cosh t dt + c \int_0^1 t^2 dt$$

$$= 1 - e^{-1} + c\left(\frac{1}{3}\right)$$

وبالتالي فإنَّ قيمة c هي $c = \frac{3}{2}(1 - e^{-1})$

والحل يكون :

$$g(x) = \cosh x + \frac{3}{2}(1 - e^{-1})x$$

مثال (1.1.3):

أوجد حل معادلة (فرد هولم) المتجانسة : $g(x) = \lambda \int_0^{\pi/2} \sin x \sin t g(t) dt$

الحل:

$$g(x) = \lambda \sin x \int_0^{\pi/2} \sin t g(t) dt = c \lambda \sin x$$

حيث إنَّ c هو:

$$\begin{aligned} c &= \int_0^{\pi/2} \sin t g(t) dt \\ &= \int_0^{\pi/2} \sin t (c \lambda \sin t) dt \\ &= c \lambda \int_0^{\pi/2} \frac{1}{2} (1 - \cos 2t) dt \\ &= \frac{c \lambda}{2} \left[t - \frac{1}{2} \sin 2t \right] \Big|_0^{\pi/2} = c \frac{\lambda \pi}{4} \end{aligned}$$

$$c = \left(1 - \frac{\lambda \pi}{4} \right) = 0$$

$$\lambda = \frac{4}{\pi}$$

والحل المقابل لهذه القيمة هو:

$$g(x) = A \sin x$$

حيث إنَّ A ثابت اختياري.

1.7 تحويل معادلة تفاضلية إلى معادلة تكاملية:

إذا كانت لدينا معادلة تفاضلية من الرتبة الثانية

$$y'' + A(s)y' + B(s)y = F(s)$$

مع الشروط الابتدائية

$$y(a) = q_0, \quad y'(a) = q_1$$

حيث y', y'' تفاضلات الدالة y بالنسبة ل s والدوال A, B, F معرفة ومتصلة في الفترة المغلقة $a \leq s \leq b$ بالتكامل بالنسبة ل s على الفترة من a إلى s

$$y'|_a^s + \int_a^s A(s)y' ds + \int_a^s B(s)y ds = \int_a^s F(s) ds$$

وباستخدام الشروط الابتدائية نحصل على :

$$y'(s) - q_1 = - \int_a^s A(s)y' ds - \int_a^s B(s)y ds + \int_a^s F(s) ds$$

وباستخدام التكامل بالتجزئ للحد الأول نحصل على:

$$y'(s) - q_1 =$$

$$-A(s)y(s) - \int_a^s (B(s_1) - A'(s_1))y(s_1) ds_1 + \int_a^s F(s_1) ds_1 + A(a)q_0$$

وبالتكامل مرة أخرى نحصل على:

$$y(s) - q_0 = - \int_a^s A(s_1)y(s_1) ds_1 - \int_a^s \int_a^{s_1} [B(s_1) - A'(s_1)] y(s_1) ds_1 ds_2 + \int_a^s \int_a^{s_1} F(s_1) ds_1 ds_2 + [A(a)q_0 + q_1](s - a)$$

وباستخدام مطابقة مساعدة في الملحق الموجود في المرجع (1) صفحه 285

حيث إنَّ المتطابقة هي:

$$\begin{aligned} \int_a^s \int_a^{s_n} \dots \int_a^{s_3} \int_a^{s_2} F(s_1) ds_1 ds_2 \dots ds_{n-1} ds_n \\ = \left[\frac{1}{(n-1)!} \right] \int_a^s (s-t)^{n-1} F(t) dt \end{aligned}$$

وهنا سنستخدم:

$$\int_a^s \int_a^{s_1} f(s_1) ds_1 ds_2 = \int_a^s (s-t) F(t) dt$$

$$\begin{aligned} \therefore y(s) &= q_0 + [A(a)q_0 + q_1](s-a) \\ &+ \int_a^s (s-t) F(t) dt \\ &- \int_a^s \{A(t) + (s-t)[B(t) - A'(t)]\} y(t) dt \end{aligned}$$

إذا اخترنا:

$$k(s, t) = (t-s)[B(t) - A'(t)] - A(t)$$

$$f(s) = \int_a^s (s-t) F(t) dt + [A(a)q_0 + q_1](s-a) + q_0$$

$$\therefore y(s) = f(s) + \int_a^s k(s, t) y(t) dt$$

وهي معادلة فولتيرا من النوع الثاني.

مثال:

حول المعادلة التفاضلية التالية إلى معادلة تكاملية:

$$y'' + \omega^2 y = 0 \quad , \quad y(0) = 0, y'(0) = 1$$

وهي معادلة تذبذب خطية *LINEAR OSCILLATOR EQUATION*

بمقارنتها مع المعادلة السابقة نجد

$$A(x) = 0 \quad , \quad B(x) = \omega^2, g(x) = 0$$

وبالتعويض في الصيغ السابقة نجد أن:

$$y(x) = x + \omega^2 \int_0^x (t-x)y(t)dt$$

هذه المعادلة تكون مكافئة للمعادلة التفاضلية الأصلية مع الشروط الابتدائية.

أما إذا كانت مع الشروط الحدية

$$y'(b) = 0, y(0) = 0$$

حيث إن $y'(0)$ غير معطى.

$$y' = -\omega^2 \int_0^x y dx + y'(0)$$

وبالتكامل مرة اخرى نحصل على:

$$y = -\omega^2 \int_0^x (x-t)y(t)dt + y'(0)x$$

لتحديد $y'(0)$ نعوض بالشرط $y(b) = 0$

$$\omega^2 \int_0^b (b-t)y(t)dt = by'(0)$$

وبالتعويض بهذه القيمة في المعادلة الاخيرة نحصل على:

$$y(x) = -\omega^2 \int_0^x (x-t)y(t)dt + \omega^2 \frac{x}{b} \int_0^b (b-t)y(t)dt$$

إذا نحن جزأنا الفترة المغلقة $[0, b]$ إلى فترتين $[0, x]$, $[x, b]$ حيث إنَّ

$$\frac{x}{b}(b-t) - (x-t) = \frac{t}{b}(b-x)$$

$$y(x) = \omega^2 \int_0^x \frac{t}{b}(b-x)y(t)dt + \omega^2 \int_x^b \frac{x}{b}(b-t)y(t)dt$$

فإذا عرفنا النواة على الصورة:

$$K(x, t) = \begin{cases} \frac{t}{b}(b-x) & , t < x \\ \frac{x}{b}(b-t) & , x < t \end{cases}$$

وبذلك نحصل على:

$$y(x) = \omega^2 \int_0^b K(x, t)y(t)dt$$

وهي معادلة فردهولم المتجانسة من الرتبة الثانية.

المراجع

1. محاضرات في طرق الرياضيات أ.د. علي عوين. كلية العلوم/جامعة الفاتح طرابلس/ليبيا _ دار الكتب الجديدة المتحدة. ط1.

Linear Integral Equations. Theory and Technique. Ram.P.Kanwal, Pennsylvania.2 state university, Academic press 1971.

Mathematical Methods for Physicists. G.Arphen, miami university. Oxford, ohio, .3 Third ED

Introduction about Integral Equations

Najwa Farij Eldarwish¹

Abstract

Many physical problems which are usually solved by differential equation methods can be solved more effectively by Integral equation methods. Indeed, the latter have been appearing in current literature with increasing frequency and have provided solutions to problems heretofore not solveable by standard methods of differential equations. Such problems abound in many applied fields, and the types of solutions explored here will be usefull particularly in applied mathematics, theoretical mechanics, and mathematical physics.

In this search we study the form of Fredholm and Voltera Integral Equations from the first and second kind with separable Kernel, and we give some examples finally how we can transform differential equation of second order to integral equation.

KeyWords: Differential Equation, Integral Equation, Kernel, Fredholm Equation, Voltera Equation.

¹Lecturer - sciences faculty- Misurata University

الصيغ المعيارية للمعادلات التفاضلية الجزئية الخطية من الرتبة الثانية

سمية محمد أبو جلاله¹

الملخص

تكمن أهمية تصنيف المعادلات التفاضلية الجزئية الخطية إلى: زائدية، ومكافئة، وناقصة، في تقسيم المسائل الفيزيائية إلى ثلاثة أنماط أساسية هي: نقل الموجة، والانتشار، ومسائل الحالة المستقرة.

تتمثل فائدة تحويل المعادلات التفاضلية الجزئية إلى الصيغة المعيارية في تبسيط هذه المعادلات، بحيث تشتمل على مشتقة جزئية واحدة من الرتبة الثانية عندما تكون المعادلات التفاضلية زائدية أو مكافئة؛ وتشتمل على مشتقتين جزئيتين من الرتبة الثانية في الصيغة المعيارية الحقيقية للمعادلات التفاضلية الناقصة؛ وبذلك يسهل إيجاد الحل التحليلي للمعادلات التفاضلية الجزئية.

كلمات مفتاحية: تصنيف المعادلات التفاضلية الجزئية-الصيغة المعيارية-الحل التحليلي للمعادلات التفاضلية الجزئية

(1) المقدمة:

نظراً لأهمية دراسة المعادلات التفاضلية الجزئية، وبناء الحلول لها، لطلبة الرياضيات؛ ودخول هذه المعادلات في وصف العديد من الظواهر الفيزيائية، سواء أكانت في حقل سريان الموائع الكهربائية، الميكانيكية، البصرية أم في سريان الحرارة. فأردت أن أبين في هذه الورقة البحثية، كيفية تصنيف المعادلات التفاضلية الجزئية من الرتبة الثانية؛ لأنها تضم الأغلبية العظمى من

¹كلية العلوم / جامعة مصراتة

المعادلات المهمة. وسوف نبدأ في هذه الورقة بدراسة الصيغة المعيارية للمعادلات التفاضلية الجزئية من الرتبة الأولى، من أجل إدخال مفهوم التحويلات التي تحول المعادلة من الاحداثيات الأصلية إلى احداثيات أخرى، للحصول على الصيغة المعيارية لها، وبالتالي توفير الأساس للصيغ المعيارية لمعادلات الرتبة الثانية. ثم سنسرد كيفية صياغة الصيغة المعيارية لكل نمط من أنماط المعادلات التفاضلية الجزئية من الرتبة الثانية مع التوضيح بالأمثلة. وقبل دراسة الصيغ المعيارية نتعرض أولاً لبعض التعريفات:

تعريف 1: [1]

الدالة الناعمة هي: دالة متصلة ومشتقتها متصلة عند كل نقطة من نقاط نطاقها.

تعريف 2: [1]

التحويل θ و η يسمى تحويل غير شاد إذا كان قابلاً للانعكاس بحيث:

$$J = \frac{\partial(\theta, \eta)}{\partial(x, y)} = \begin{vmatrix} \theta_x & \theta_y \\ \eta_x & \eta_y \end{vmatrix} \neq 0$$

(2) الصيغة المعيارية للمعادلات التفاضلية الجزئية الخطية من الرتبة الأولى: [3]

إذا اعتبرنا المعادلة التفاضلية الجزئية الخطية من الرتبة الأولى على الصورة:

$$E(x, y)u_x + D(x, y)u_y + F(x, y)u + G(x, y) = 0 \quad (1)$$

ونريد تحويل هذه المعادلة إلى الصيغة المعيارية وذلك باستخدام تحويل ناعم وغير شاد وليكن θ و η دالتين والعلاقة بينهما وبين المتغيرات الأصلية تكون:

$$\theta = \theta(x, y) , \quad \eta = \eta(x, y)$$

والعلاقات العكسية هي:

$$x = x(\theta, \eta) , \quad y = y(\theta, \eta)$$

للحصول على المعادلة (1) بدلالة الإحداثيات الجديدة θ و η يتطلب إيجاد المشتقات الجزئية في المعادلة بدلالة الإحداثيات θ و η وذلك بتطبيق قاعدة السلسلة:

$$u_x = u_\theta \theta_x + u_\eta \eta_x, \quad u_y = u_\theta \theta_y + u_\eta \eta_y$$

بالتعويض في (1) نجد أن:

$$(E\theta_x + D\theta_y)u_\theta + (E\eta_x + D\eta_y)u_\eta + Fu + G = 0 \quad (2)$$

ويتم وضع $E\theta_x + D\theta_y = 0$ أو $E\eta_x + D\eta_y = 0$ وإذا أخذنا الاختيار الأول نحصل على المعادلة:

$$(E\eta_x + D\eta_y)u_\eta + Fu + G = 0 \quad (3)$$

و يمكن إيجاد θ من المنظومة التالية:

$$\frac{dx}{E} = \frac{dy}{D} = \frac{d\theta}{0}$$

و يتم اختيار η بحيث يكون التحويل ناعم وغير شاد ويسهل إيجاد θ و η بدلالة x و y .

مثال 1: أوجد الصيغة المعيارية للمعادلة التفاضلية الجزئية الآتية ثم أوجد الحل:

$$u_x + xu_y = y$$

الحل:

بالتعويض بالمشتقات الجزئية في المعادلة نتحصل على:

$$(\theta_x + x\theta_y)u_\theta + (\eta_x + x\eta_y)u_\eta = y$$

يمكن إيجاد η من المعادلة $\eta_x + x\eta_y = 0$ وحل هذه المعادلة يعطي $\eta = \frac{1}{2}x^2 - y$ وباختيار

$$\theta = x$$

$$\text{إذن } J = \frac{\partial(\theta, \eta)}{\partial(x, y)} = \begin{vmatrix} 1 & 0 \\ x & -1 \end{vmatrix} = -1 \neq 0$$

إذاً العلاقات العكسية هي $x = \theta, y = \frac{1}{2}\theta^2 - \eta$ وبالتعويض في المعادلة الأصلية نتحصل على:

$$u_\theta = \frac{1}{2}\theta^2 - \eta \Rightarrow u = \frac{1}{6}\theta^3 - \eta\theta + \phi(\eta)$$

وبالرجوع إلى الاحداثيات الاصلية نجد أن:

$$u = \frac{1}{6}x^3 - x\left(\frac{1}{2}x^2 - y\right) + \phi\left(\frac{1}{2}x^2 - y\right)$$

حيث إن ϕ دالة اختيارية.

(3) الصيغة المعيارية للمعادلات التفاضلية الجزئية الخطية من الرتبة الثانية: [5, 2, 1]
المعادلة التفاضلية الجزئية الخطية ذات متغيرين مستقلين $(x, y) \in D$ يمكن أن تكتب على الصورة:

$$Au_{xx} + Bu_{xy} + Cu_{yy} + Du_x + Eu_y + Fu + G = 0 \quad (4)$$

حيث إن A, B, C, D, E, F, G دوال بدلالة x, y . تصنف هذه المعادلة كما يلي:

(1) المعادلة تكون زائدية عند النقطة (x, y) إذا كان $\Delta = B^2 - 4AC > 0$.

المعادلة تكون مكافئة عند النقطة (x, y) إذا كان $\Delta = 0$.

المعادلة تكون ناقصة عند النقطة (x, y) إذا كان $\Delta < 0$.

و المعادلة التفاضلية الجزئية تكون زائدية أو مكافئة أو ناقصة على النطاق D إذا كانت المعادلة التفاضلية الجزئية زائدية أو مكافئة أو ناقصة على جميع نقاط النطاق D .

مثال 2: صنف المعادلات التفاضلية الجزئية الآتية:

$$1) u_{xx} - 2u_{xy} + u_{yy} = 0$$

$$2) u_{xx} + 2\sin x u_{xy} - \cos^2 x u_{yy} - \cos x u_y = 0$$

$$3) u_{xx} + u_{yy} = 0 \text{ (معادلة لابلاس)}$$

$$4) xu_{xx} + yu_{yy} + xu_x + yu_y = 0$$

الحل:

$$1) A = 1, B = -2, C = 1 \Rightarrow \Delta = B^2 - 4AC = 4 - 4 = 0$$

إذاً المعادلة تكون مكافئة.

$$2) A = 1, B = 2\sin x, C = -\cos^2 x$$

$$\Rightarrow \Delta = B^2 - 4AC = 4\sin^2 x + 4\cos^2 x = 4 > 0$$

إذاً المعادلة تكون زائدية.

$$3) A = 1, B = 0, C = 1 \Rightarrow \Delta = B^2 - 4AC = 0 - 4 = -4 < 0$$

إذاً المعادلة تكون ناقصة.

$$4) A = x, B = 0, C = y \Rightarrow \Delta = B^2 - 4AC = 0 - xy$$

(i) المعادلة تكون مكافئة على محور x ومحور y .

(ii) المعادلة تكون زائديه في الربع الثاني والرابع.

(iii) المعادلة تكون ناقصة في الربع الأول والثالث.

ونلاحظ في المثال الرابع أن نمط المعادلة التفاضلية الجزئية يتغير من نمط إلى آخر باختلاف المناطق.

يتم تحويل المعادلة (4) إلى الصيغة القياسية باستخدام تحويل ناعم وغير شاذ وليكن θ و η والعلاقة بينهما وبين المتغيرات الأصلية تكون:

$$\theta = \theta(x, y) , \quad \eta = \eta(x, y)$$

وبحساب المشتقات الجزئية للمعادلة باستخدام قاعدة السلسلة [1]:

$$u_x = u_\theta \theta_x + u_\eta \eta_x , \quad u_y = u_\theta \theta_y + u_\eta \eta_y$$

$$u_{xx} = u_{\theta\theta} (\theta_x)^2 + 2u_{\theta\eta} \theta_x \eta_x + u_{\eta\eta} (\eta_x)^2 + u_\theta \theta_{xx} + u_\eta \eta_{xx}$$

$$u_{xy} = u_{\theta\theta} \theta_x \theta_y + u_{\eta\theta} (\theta_x \eta_y + \theta_y \eta_x) + u_{\eta\eta} \eta_x \eta_y + u_\theta \theta_{xy} + u_\eta \eta_{xy}$$

$$u_{yy} = u_{\theta\theta} (\theta_y)^2 + 2u_{\theta\eta} \theta_y \eta_y + u_{\eta\eta} (\eta_y)^2 + u_\theta \theta_{yy} + u_\eta \eta_{yy}$$

بالتعويض عن هذه القيم في المعادلة (4) نحصل على:

$$\bar{A}u_{\theta\theta} + \bar{B}u_{\theta\eta} + \bar{C}u_{\eta\eta} + \bar{D}u_\theta + \bar{E}u_\eta + \bar{F}u + \bar{G} = 0 \quad (5)$$

حيث إن:

$$\bar{A} = A(\theta_x)^2 + B\theta_x \theta_y + C(\theta_y)^2$$

$$\bar{B} = 2A\theta_x \eta_x + B(\theta_x \eta_y + \theta_y \eta_x) + 2C\theta_y \eta_y$$

$$\bar{C} = A(\eta_x)^2 + B\eta_x\eta_y + C(\eta_y)^2$$

$$\bar{D} = A\theta_{xx} + B\theta_{xy} + C\theta_{yy} + D\theta_x + E\theta_y$$

$$\bar{E} = A\eta_{xx} + B\eta_{xy} + C\eta_{yy} + D\eta_x + E\eta_y$$

$$\bar{F} = F(\theta, \eta) , \bar{G} = G(\theta, \eta)$$

3.1 الصيغة المعيارية للمعادلات الزائدية: [4, 2]

بمساواة \bar{A} و \bar{B} بالصفر و بالقسمة على $(\theta_y)^2$ و $(\eta_y)^2$ على التوالي نحصل على:

$$\bar{A} = A(\theta_x/\theta_y)^2 + B(\theta_x/\theta_y) + C = 0$$

$$\bar{C} = A(\eta_x/\eta_y)^2 + B(\eta_x/\eta_y) + C = 0$$

وبحل هاتين المعادلتين نحصل على أن:

$$\frac{\theta_x}{\theta_y} = \frac{B + \sqrt{B^2 - 4AC}}{2A} , \quad \frac{\eta_x}{\eta_y} = \frac{B - \sqrt{B^2 - 4AC}}{2A} \quad (6)$$

وتسمى هاتان المعادلتان بالمعادلتين المتميزتين، لاحظ أن لكل من θ_x/θ_y و η_x/η_y حلين يحققان

(6) إلا أننا نجد واحداً فقط لكل منهما لكي يصبح كل من \bar{A} و \bar{C} صفراً، و السبب الوحيد هو أننا لا

نأخذ نفس الجذرين لأنه عندئذ نحصل على أن $\theta = \eta$.

وبما أن:

$$\theta(x, y) = \text{ثابت} \Rightarrow d\theta = \theta_x dx + \theta_y dy = 0 \Rightarrow dy/dx = -(\theta_x/\theta_y)$$

$$\eta(x, y) = \text{ثابت} \Rightarrow d\eta = \eta_x dx + \eta_y dy = 0 \Rightarrow dy/dx = -(\eta_x/\eta_y)$$

تصبحان:	المميزتان	المعادلتان	إذاً
	$\frac{dy}{dx} = \frac{B \pm \sqrt{B^2 - 4AC}}{2A}$		

إذاً بالتعويض في (5) نجد أن الصيغة المعيارية للمعادلات التفاضلية الجزئية الزائدية هي:

$$\bar{B}u_{\theta\eta} + \bar{D}u_{\theta} + \bar{E}u_{\eta} + \bar{F}u + \bar{G} = 0 \quad (7)$$

مثال 3: أوجد الصيغة المعيارية للمعادلة:

$$xu_{xx} + (x - y)u_{xy} - yu_{yy} = 0, \quad x > 0, y > 0$$

الحل:

$$A = x, B = x - y, C = -y, D = E = F = G = 0$$

$$\Rightarrow \Delta = B^2 - 4AC = x^2 - 2xy + y^2 + 4xy = (x + y)^2 > 0$$

إذاً المعادلة زائدية والمعادلة المميزة هي:

$$\frac{dy}{dx} = \frac{B \pm \sqrt{B^2 - 4AC}}{2A} = \frac{x - y \pm (x + y)}{2x} = \begin{cases} \frac{2x}{2x} = 1 \\ \frac{2y}{2x} = -\frac{y}{x} \end{cases}$$

$$\Rightarrow x - y = c_1, \quad \frac{dy}{y} = -\frac{dx}{x} \Rightarrow xy = c_2$$

وعليه فإنَّ الإحداثيين الجديدين θ و η هما:

$$\theta = x - y, \quad \eta = xy$$

$$\bar{B} = 2A\theta_x\eta_x + B(\theta_x\eta_y + \theta_y\eta_x) + 2C\theta_y\eta_y = (x^2 + 2xy + y^2)$$

$$\bar{D} = A\theta_{xx} + B\theta_{xy} + C\theta_{yy} + D\theta_x + E\theta_y = 0$$

$$\bar{E} = A\eta_{xx} + B\eta_{xy} + C\eta_{yy} + D\eta_x + E\eta_y = (x - y), \quad \bar{F} = \bar{G} = 0$$

بالتعويض في المعادلة (7) نحصل على:

$$(x^2 + 2xy + y^2)u_{\theta\eta} + (x - y)u_{\eta} = 0$$

$$((x - y)^2 + 4xy)u_{\theta\eta} + (x - y)u_{\eta} = 0$$

بإيجاد قيم x و y بدلالة θ و η نتحصل على الصيغة المعيارية:

$$(\theta^2 + 4\eta)u_{\theta\eta} + \theta u_{\eta} = 0$$

3.2 الصيغة المعيارية للمعادلات المكافئة: [2, 1]

في المعادلة المكافئة لدينا $B^2 - 4AC = 0 \Rightarrow C = B^2/4A$ والمعادلة المميزة للمنحنيات تصبح:

$$\frac{dy}{dx} = \frac{B}{2A}$$

وبهذا يوجد لدينا منحنى مميز واحد وليكن η ويتم فرض الآخر θ حسب الشروط السابقة وبهذا يكون لدينا:

$$\bar{C} = 0, \quad \bar{B} = 2A \left(\theta_x + \frac{B}{2A} \theta_y \right) \left(\eta_x + \frac{B}{2A} \eta_y \right) = 0$$

إذاً بالتعويض في (5) نجد أن الصيغة المعيارية للمعادلة المكافئة هي:

$$\bar{A}u_{\theta\theta} + \bar{D}u_{\theta} + \bar{E}u_{\eta} + \bar{F}u + \bar{G} = 0 \quad (8)$$

مثال 4: أوجد الصيغة المعيارية و الحل العام للمعادلة:

$$y^2 u_{xx} - 2y u_{xy} + u_{yy} = u_x + 6y$$

الحل:

$$A = y^2, B = -2y, C = 1, D = -1, E = 0, F = 0, G = -6y$$

$$\therefore \Delta = B^2 - 4AC = 4y^2 - 4y^2 = 0$$

إذاً المعادلة مكافئة والمعادلة المميزة هي:

$$\frac{dy}{dx} = \frac{B}{2A} = \frac{-2y}{2y^2} = -\frac{1}{y} \Rightarrow x + \frac{1}{2}y^2 = c$$

نضع $\eta = x + \frac{1}{2}y^2$ ونختار $\theta = y$ بحيث:

$$J = \frac{\partial(\theta, \eta)}{\partial(x, y)} = \begin{vmatrix} \theta_x & \theta_y \\ \eta_x & \eta_y \end{vmatrix} = \begin{vmatrix} 0 & 1 \\ 1 & y \end{vmatrix} = -1 \neq 0$$

$$\bar{A} = A \left(\theta_x + \frac{B}{2A} \theta_y \right)^2 = 1$$

$$\bar{D} = A\theta_{xx} + B\theta_{xy} + C\theta_{yy} + D\theta_x + E\theta_y = 0$$

$$\bar{E} = A\eta_{xx} + B\eta_{xy} + C\eta_{yy} + D\eta_x + E\eta_y = 0, \bar{F} = \bar{G} = 0$$

بالتعويض في المعادلة (8) نتحصل على:

$$u_{\theta\theta} = 6y \Rightarrow u_{\theta\theta} = 6\theta \Rightarrow u = \theta^3 + \theta f(\eta) + g(\theta)$$

إذن:

$$u(x, y) = y^3 + yf\left(x + \frac{1}{2}y^2\right) + g\left(x + \frac{1}{2}y^2\right)$$

3.3 الصيغة المعيارية للمعادلات الناقصة: [6, 1]

في المعادلة الناقصة لدينا $B^2 - 4AC < 0$ وبما أن المعادلة المميزة للمنحنيات هي:

$$\frac{dy}{dx} = \frac{B \pm \sqrt{B^2 - 4AC}}{2A}$$

فإنه يوجد لدينا منحنيين مركبين θ و η على الصورة:

$$\theta = \alpha + i\beta, \quad \eta = \alpha - i\beta$$

وبحالة مشابهة للصيغة المعيارية للمعادلات الزائدية لدينا الصيغة المعيارية المركبة للمعادلات الناقصة هي:

$$\bar{B}u_{\theta\eta} + \bar{D}u_{\theta} + \bar{E}u_{\eta} + \bar{F}u + \bar{G} = 0 \quad (9)$$

وللحصول على الصورة القياسية الحقيقية نستخدم التحويل:

$$\alpha = \frac{1}{2}(\theta + \eta), \quad \beta = \frac{1}{2}i(\eta - \theta)$$

$$u_{\theta} = u_{\alpha}\alpha_{\theta} + u_{\beta}\beta_{\theta} = \frac{1}{2}(u_{\alpha} - iu_{\beta})$$

$$u_{\eta} = u_{\alpha}\alpha_{\eta} + u_{\beta}\beta_{\eta} = \frac{1}{2}(u_{\alpha} + iu_{\beta})$$

$$u_{\theta\eta} = \frac{\partial}{\partial\theta} \left(\frac{1}{2}(u_{\alpha} + iu_{\beta}) \right)$$

$$= \frac{1}{4}(u_{\alpha\alpha} - iu_{\alpha\beta} + i(u_{\alpha\beta} - iu_{\beta\beta})) = \frac{1}{4}(u_{\alpha\alpha} + u_{\beta\beta})$$

بالتعويض في (9) نحصل على الصيغة المعيارية الحقيقية للمعادلات الناقصة وهي:

$$\frac{\bar{B}}{4}(u_{\alpha\alpha} + u_{\beta\beta}) + \frac{\bar{D}}{2}(u_{\alpha} - iu_{\beta}) + \frac{\bar{E}}{2}(u_{\alpha} + iu_{\beta}) + \bar{F}u + \bar{G} = 0 \quad (10)$$

مثال 5: أوجد الصيغة المعيارية و الحل العام للمعادلة:

$$yu_{xx} + u_{yy} = 0, y \neq 0$$

الحل:

$$A = y, B = 0, C = 1, D = E = F = G = 0$$

$$\Rightarrow \Delta = B^2 - 4AC = 0 - 4y = -4y$$

إذا المعادلة ناقصة إذا كانت $y > 0$ وزائدية إذا كانت $y < 0$.

الحالة الأولى: ناقصة ($y > 0$) لدينا المعادلة المميزة:

$$\frac{dy}{dx} = \frac{B \pm \sqrt{B^2 - 4AC}}{2A} = \frac{\pm 2\sqrt{-y}}{2y} = \pm \frac{i\sqrt{y}}{y} = \pm \frac{i}{\sqrt{y}}$$

$$\frac{dy}{dx} = \pm \frac{i}{\sqrt{y}} \Rightarrow idx = \pm \sqrt{y} dy \Rightarrow ix = \mp \frac{2}{3} (y)^{\frac{3}{2}} + c$$

وعليه فإنَّ الإحداثيين الجديين θ و η هما:

$$\theta = \frac{2}{3} y^{\frac{3}{2}} + ix, \quad \eta = \frac{2}{3} y^{\frac{3}{2}} - ix$$

$$\bar{B} = 2A\theta_x\eta_x + B(\theta_x\eta_y + \theta_y\eta_x) + 2C\theta_y\eta_y = 4y$$

$$\bar{D} = A\theta_{xx} + B\theta_{xy} + C\theta_{yy} + D\theta_x + E\theta_y = \frac{1}{2\sqrt{y}}$$

$$\bar{E} = A\eta_{xx} + B\eta_{xy} + C\eta_{yy} + D\eta_x + E\eta_y = \frac{1}{2\sqrt{y}}, \quad \bar{F} = \bar{G} = 0$$

وبالتعويض في المعادلة (9) نتحصل على:

$$u_{\theta\eta} + \frac{1}{8y^{3/2}}(u_{\theta} + u_{\eta}) = 0 \Rightarrow u_{\theta\eta} + \frac{1}{6}(\theta + \eta)^{-1}(u_{\theta} + u_{\eta}) = 0$$

ولتحويلها إلى الصيغة المعيارية الحقيقية نضع:

$$\alpha = \frac{1}{2}(\theta + \eta) = \frac{2}{3}y^{3/2}, \quad \beta = \frac{1}{2}i(\eta - \theta) = x$$

وبالتعويض في (10) نحصل على:

$$u_{\alpha\alpha} + u_{\beta\beta} = -\frac{1}{3\alpha}u_{\alpha}$$

الحالة الثانية: زائدية ($y < 0$) لدينا المعادلة المميزة:

$$\frac{dy}{dx} = \frac{B \pm \sqrt{B^2 - 4AC}}{2A} = \frac{\pm 2\sqrt{-y}}{2y} = \pm \frac{i * i * \sqrt{y}}{i * \sqrt{y} * \sqrt{y}} = \pm \frac{-1}{\sqrt{-y}}$$

$$\frac{dy}{dx} = \frac{-1}{\sqrt{-y}} \Rightarrow x - \frac{2}{3}(-y)^{3/2} = c_1, \quad \frac{dy}{dx} = \frac{1}{\sqrt{-y}} \Rightarrow x + \frac{2}{3}(-y)^{3/2} = c_2$$

وعليه فإن الإحداثيين الجديدين θ و η هما:

$$\theta = x - \frac{2}{3}(-y)^{3/2}, \quad \eta = x + \frac{2}{3}(-y)^{3/2}$$

$$\bar{B} = 2A\theta_x\eta_x + B(\theta_x\eta_y + \theta_y\eta_x) + 2C\theta_y\eta_y = 4y$$

$$\bar{D} = A\theta_{xx} + B\theta_{xy} + C\theta_{yy} + D\theta_x + E\theta_y = \frac{-1}{2\sqrt{-y}}$$

$$\bar{E} = A\eta_{xx} + B\eta_{xy} + C\eta_{yy} + D\eta_x + E\eta_y = \frac{1}{2\sqrt{-y}}, \bar{F} = \bar{G} = 0$$

بالتعويض في (7) نجد أن:

$$4yu_{\theta\eta} + \frac{1}{2\sqrt{-y}}(u_\eta - u_\theta) = 0 \Rightarrow u_{\theta\eta} - \frac{1}{8(-y)^{3/2}}(u_\eta - u_\theta) = 0$$

$$\therefore u_{\theta\eta} - \frac{1}{6(\eta - \theta)}(u_\eta - u_\theta) = 0$$

المراجع

- 1- د.أحمد عبدالعالي هب الريح، أساسيات المعادلات التفاضلية الجزئية، الجزء الأول، دار ومكتبة الشعب للنشر والتوزيع، 2004.
- 2- المعادلات التفاضلية الجزئية، تأليف أس فارلو، ترجمة د. مها عواد، منشورات جامعة عمر المختار، البيضاء.
- 3- R.S.Johnson, classification and canonical form, school of mathematics and statistic, university of newcastle upon tyne, 2007.
- 4- Igor Yanovsky, Partial differential equation, 2005.
- 5- E.Miersemann, Partial differential equation, department of mathematics, Liepzig-5 university, 2012.
- 6- Sanyasiraju V.S.S.Yedida, MA-2020 Differential equations.

Canonical Form For Linear Partial Differential Equations Of Second Order

Sumia Mohammed Abujalala¹

Abstract

Linear partial differential equations are classified to be hyperbolic, parabolic, and elliptic equations. The importance of this classification is to divide physical problems into three basic types; wave transformation, diffusion, and steady-state situations.

The benefit of transforming partial differential equations to the canonical form is to simplify them. When the partial differential equations are hyperbolic or parabolic would include one partial derivative of second order, and include two partial derivative of second order in the real canonical form if it is elliptic. This would facilitate finding the analytical solution for partial differential.

Keywords: classification of partial differential equations – canonical form – analytical solution for partial differential.

¹Misurata University / Faculty of Science

نظرية كايلى - هاملتون وتطبيقاتها

نجية أبو جلاله¹

ملخص

تعتبر نظرية كايلى - هاملتون نتيجة هامة جداً ومفيدة بخصوص المعادلة المميزة، و تستخدم لإيجاد معكوس المصفوفة وتساعدنا في التعبير عن متعددة الحدود للمصفوفة من أي درجة، بمتعددة حدود للمصفوفة من درجة أقل من n ، حيث n رتبة المصفوفة، وكذلك تساعدنا في إيجاد الدوال الأسية والدوال المثلثية للمصفوفة، وتستخدم هذه النظرية - أيضاً - لإيجاد جذور المصفوفة.

الكلمات المفتاحية: المصفوفة، المصفوفة المربعة، المعادلة المميزة، متعددة حدود، نظرية كايلى - هاملتون.

1- المقدمة

يصادفنا عند حل المعادلات التفاضلية وغيرها من التطبيقات الرياضية متعددات الحدود للمصفوفات، فيكون من الصعب على الطالب إيجادها، فقمنا بهذا العمل المتواضع الذي يدرس نظرية كايلى - هاملتون التي تجعل إيجاد متعددات الحدود للمصفوفات، وخاصة التي من الدرجة العليا سهلة وميسرة حتي نستطيع استخدامها في حل المعادلات التفاضلية. وكذلك تستخدم لإيجاد معكوس المصفوفة وخاصة التي من الرتبة $n > 2$ حيث n رتبة المصفوفة و كذلك نعلم جيدا الأهمية التي تلعبها الدوال الأسية والدوال المثلثية و الزائدية في الرياضيات، فلهذا قمنا في عملي بدراسة الدوال الأسية والمثلثية للمصفوفات، و إيجاد جذور معادلة المصفوفة وذلك بدراسة نظرية كايلى - هاملتون التي تعرف عادة المصفوفة A من النوع $m \times n$ أنها منظومة مستطيلة من العناصر لها m صفوف و n من الأعمدة وكذلك يمكن تعريف القيمة الذاتية λ للمصفوفة بأنها:

¹كلية العلوم / جامعة مصراتة

إذا كانت A مصفوفة مربعة من النوع $n \times n$ فإن λ تكون قيمة ذاتية للمصفوفة A إذا كان هناك متجه غير صفري x بحيث $Ax = \lambda x$ ، وكذلك تعرف المعادلة المميزة للمصفوفة A بالشكل :

$$|A - \lambda I| = 0$$

2- نظرية كايلى - هاملتون [2,5]

" كل مصفوفة مربعة تحقق معادلتها المميزة "

أي أن:

إذا كانت A مصفوفة من النوع $n \times n$ و المعادلة المميزة للمصفوفة A هي:

$$|A - \lambda I| = a_0 + a_1\lambda + \dots + a_n\lambda^n = 0$$

فإن:

$$a_0I + a_1A + \dots + a_nA^n = 0$$

البرهان :

إذا كانت A مصفوفة مربعة من النوع $n \times n$ و $D(\lambda)$ المعادلة المميزة للمصفوفة A أي أن:

$$D(\lambda) = |A - \lambda I| = a_0 + a_1\lambda + \dots + a_n\lambda^n = 0$$

نفرض $B(\lambda)adj(A - \lambda I)$ أي أن عناصرها تكون العوامل المرافقة للمصفوفة $(A - \lambda I)$ وتكون متعددة حدود في λ من الدرجة $n - 1$ إذن :

$$B(\lambda) = b_0 + b_1\lambda + \dots + b_{n-1}\lambda^{n-1} = 0$$

ولإيجاد معكوس أي: مصفوفة مربعة باستخدام المحددات يكون:

$$C^{-1} = \frac{1}{|C|} \text{adj}(C)$$

بضرب في C ووضع $C^{-1} = I$ نحصل على :

$$C \text{adj}(C) = |C|I$$

حيث C أي مصفوفة مربعة.

بوضع

$$C = A - \lambda I \text{ نجد أن:}$$

$$(A - \lambda I) \text{adj}(A - \lambda I) = |A - \lambda I|I$$

$$\begin{aligned} (A - \lambda I)(b_0 + b_1\lambda + \dots + b_{n-1}\lambda^{n-1}) \\ = a_0I + a_1I\lambda + \dots + a_nI\lambda^n \end{aligned}$$

بتساوي المعاملات $\lambda^0, \lambda^1, \dots, \lambda^n$ نحصل على :

$$Ab_0 = a_0I$$

$$-b_0I + Ab_1 = a_1I$$

⋮

$$-Ib_{n-2} + Ab_{n-1} = a_{n-1}I$$

$$-Ib_{n-1} = a_nI$$

بضرب المعادلة الأولى في $I = A^0$ ، والثانية في A وضرب آخر معادلة في A^n وبالجمع نحصل على:

$$a_0I + a_1A + \dots + a_nA^n = 0$$

مثال 1 : حقق نظرية كايلى - هاملتون إذا كان :

$$A = \begin{bmatrix} 2 & 1 \\ 5 & 2 \end{bmatrix}$$

الحل:

المعادلة المميزة للمصفوفة A هي :

$$|A - \lambda I| = \lambda^2 - 4\lambda - 1 = 0$$

إذن:

$$A^2 - 4A - I = \begin{bmatrix} 9 & 4 \\ 20 & 9 \end{bmatrix} - 4 \begin{bmatrix} 2 & 1 \\ 5 & 2 \end{bmatrix} - \begin{bmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 0 & 0 \\ 0 & 0 \end{bmatrix}$$

$$\Rightarrow A^2 - 4A - I = 0$$

تطبيقات نظرية كايلى - هاملتون :

1- معكوس المصفوفة [3]:

إذا كانت A مصفوفة مربعة من النوع $n \times n$ فإنه حسب نظرية كايلى - هاملتون يكون:

$$a_0 I + a_1 A + \dots + a_n A^n = 0$$

يكون للمصفوفة A معكوس إذا كان $a_0 = |A| \neq 0$ وبضرب A^{-1} في المعادلة السابقة نحصل

على:

$$a_0 A^{-1} + a_1 I + \dots + a_{n-1} A^{n-2} + a_n A^{n-1} = 0$$

إذن:

$$A^{-1} = \frac{-1}{a_0} (a_1 I + \dots + a_{n-1} A^{n-2} + a_n A^{n-1})$$

وتكون A^{-1} هي متعددة حدود في λ من الدرجة $n - 1$.

ملاحظة: نستطيع تطبيقها حتي لإيجاد A^{-2} و A^{-3} و.....

مثال 2: إذا كان

$$A = \begin{bmatrix} 1 & 2 & 0 \\ 2 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{bmatrix}$$

أوجد A^{-1}, A^{-2}

الحل:

$$|A - \lambda I| = \lambda^3 + \lambda^2 - 5\lambda - 5 = 0$$

باستخدام نظرية كايلى هاملتون يكون:

$$A^3 + A^2 - 5A - 5I = 0$$

بضرب A^{-1} في المعادلة السابقة نحصل على :

$$A^2 + A - 5I - 5A^{-1} = 0$$

$$\Rightarrow A^{-1} = \frac{1}{5}(A^2 + A - 5I), A^{-2} = \frac{1}{5}(A + I - 5A^{-1})$$

2- متعددة حدود للمصفوفة [6, 1]:

نفرض أننا نريد حساب متعددة حدود في A أي أن:

$$F(A) = b_0 A^m + b_1 A^{m-1} + \dots + b_m I$$

فإذا كان $D(\lambda) = |A - \lambda I|$ هي المعادلة المميزة للمصفوفة A إذن حسب نظرية

كايلى – هاملتون يكون:

$$G(A) = 0 \quad (1)$$

خارج القسمة $\frac{F(\lambda)}{G(\lambda)}$ يعطي متعددي حدود $r(\lambda), q(\lambda)$ بحيث :

$$F(\lambda) = G(\lambda)q(\lambda) + r(\lambda) \quad (2)$$

حيث $r(\lambda) = 0$ أو $\deg(r(\lambda)) < n$

بوضع A بدلا من λ في المعادلة (2) والتعويض بالمعادلة (1) نحصل على :

$$F(A) = r(A)$$

وتكون متعددة حدود في A من الدرجة $n - 1$ أو أقل.

مثال 3: أوجد

$$B = A^8 - 5A^7 + 7A^6 - 3A^5 + A^4 - 5A^3 + 8A^2 - 2A + I$$

حيث:

$$A = \begin{bmatrix} 2 & 1 & 1 \\ 0 & 1 & 0 \\ 1 & 1 & 2 \end{bmatrix}$$

الحل:

المعادلة المميزة للمصفوفة A هي :

$$|A - \lambda I| = \lambda^3 - 5\lambda^2 + 7\lambda - 3 = 0$$

$$B = A^8 - 5A^7 + 7A^6 - 3A^5 + A^4 - 5A^3 + 8A^2 - 2A + I =$$

$$(A^5 + A)(A^3 - 5A^2 + 7A - 3I) + A^2 + A + I = A^2 + A + I$$

$$= \begin{bmatrix} 5 & 4 & 4 \\ 0 & 1 & 0 \\ 4 & 4 & 5 \end{bmatrix} + \begin{bmatrix} 2 & 1 & 1 \\ 0 & 1 & 0 \\ 1 & 1 & 2 \end{bmatrix} + \begin{bmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 8 & 5 & 5 \\ 0 & 3 & 0 \\ 5 & 5 & 8 \end{bmatrix}$$

3- جذور المصفوفة [4]:

يمكن إيجاد $F(A)$ بالطريقة التالية :

إذا كانت $r(\lambda)$ هي متعددة حدود في λ أي لها الصيغة :

$$r(\lambda) = a_{n-1}\lambda^{n-1} + a_{n-2}\lambda^{n-2} + \dots + a_1\lambda + a_0$$

وإذا كانت λ_i قيمة ذاتية للمصفوفة A حيث إن $F(A) = r(A)$ إذن:

$$F(\lambda_i) = r(\lambda_i)$$

الآن لدينا حالتان:

الحالة الأولى : إذا كان للمصفوفة A قيم ذاتية مختلفة $\lambda_1, \lambda_2, \dots, \lambda_n$ فإن:

$$F(\lambda_1) = r(\lambda_1)$$

$$= a_{n-1}\lambda_1^{n-1} + a_{n-2}\lambda_1^{n-2} + \dots + a_1\lambda_1 + a_0$$

$$F(\lambda_2) = r(\lambda_2)$$

$$= a_{n-1}\lambda_2^{n-1} + a_{n-2}\lambda_2^{n-2} + \dots + a_1\lambda_2 + a_0$$

⋮

$$F(\lambda_n) = r(\lambda_n)$$

$$= a_{n-1}\lambda_n^{n-1} + a_{n-2}\lambda_n^{n-2} + \dots + a_1\lambda_n + a_0F(\lambda_n)$$

حيث a_0, a_1, \dots, a_n عوامل ثابتة.

الحالة الثانية : إذا كانت λ_i قيمة ذاتية للمصفوفة A متكررة k من المرات فإن:

$$F(\lambda_i) = r(\lambda_i)$$

$$\frac{d}{d\lambda} F(\lambda_i) = \frac{d}{d\lambda} r(\lambda_i)$$

⋮

$$\frac{d^{k-1}}{d\lambda} F(\lambda_i) = \frac{d^{k-1}}{d\lambda} r(\lambda_i)$$

حيث إن a_0, a_1, \dots, a_n عوامل ثابتة.

مثال 4: أوجد الجذر التربيعي للمصفوفة A حيث :

$$A = \begin{bmatrix} 2 & 1 \\ 1 & 2 \end{bmatrix}$$

الحل:

المعادلة المميزة للمصفوفة A هي :

$$|A - \lambda I| = \lambda^2 - 4\lambda + 3 = 0$$

فيكون القيم الذاتية للمصفوفة A هي:

$$\lambda_1 = 1, \lambda_2 = 3$$

$$r(A) = \alpha_1 A + \alpha_0 I \text{ و } f(A) = \sqrt{A}$$

$$r(\lambda) = \alpha_1 \lambda + \alpha_0 \text{ و } f(\lambda) = \sqrt{\lambda}$$

وبما أن: $f(A) = r(A)$ إذن:

$$\sqrt{A} = \alpha_1 A + \alpha_0 I(1)$$

إذن:

$$f(1) = r(1)$$

$$f(3) = r(3)$$

وبحل النظام نحصل على قيم α_0, α_1 ثم بالتعويض في المعادلة (1) نحصل على المطلوب.

ملاحظة: تستخدم هذه الطريقة حتى لإيجاد متعددة حدود للمصفوفة. وكذلك تستخدم نظرية كايلى - هاملتون، لإيجاد الدوال المثلثية والأسية للمصفوفة و غيرها من الدوال، وذلك باتباع نفس الطريقة المتبعة لإيجاد جذور المصفوفة وليبيان ذلك ندرس المثال التالي:

مثال 5: أوجد $\sin A$ إذا كان:

$$A = \begin{bmatrix} \pi & 1 & 0 \\ 0 & \pi & 0 \\ 4 & 1 & \frac{\pi}{2} \end{bmatrix}$$

الحل:

القيم الذاتية للمصفوفة A هي :

$$\lambda_1 = \frac{\pi}{2}, \lambda_2 = \lambda_3 = \pi$$

$$r(A) = \alpha_2 A^2 + \alpha_1 A + \alpha_0 I \text{ و } f(A) = \sin A$$

$$r(\lambda) = \alpha_2 \lambda^2 + \alpha_1 \lambda + \alpha_0 \text{ و } f(\lambda) = \sin \lambda$$

$$\dot{r}(\lambda) = 2\alpha_2 \lambda + \alpha_1 \text{ و } \dot{f}(\lambda) = \cos \lambda$$

وبما أن: $f(A) = r(A)$ إذن:

$$\sin A = \alpha_2 A^2 + \alpha_1 A + \alpha_0 I(2)$$

وبذلك يكون:

$$f\left(\frac{\pi}{2}\right) = r\left(\frac{\pi}{2}\right)$$

$$f(\pi) = r(\pi)$$

$$\dot{f}(\pi) = \dot{r}(\pi)$$

وبحل النظام نحصل على قيم $\alpha_0, \alpha_1, \alpha_2$ ثم بالتعويض في المعادلة (2) نحصل على المطلوب.

و كذلك نستطيع حساب e^{At}, e^A حيث إن t متغير وذلك بوضع $B = At$ ونحسب e^B بنفس الطريقة المتبعة في الأمثلة السابقة.

المراجع

- 1- Hugh G.Campbell, Linear Algebra with Applications, Prentice Hall,INC,1980.
- 2- E. Rukmangadachari , Mathematical Methods ,. Prentice – Chennai Micro, copyright 2010 by Dorling Kindersley (India) Pvt.Ltd.
- 3- David C.Falvo, Ron Larson, Elementary Linear Algebra, prentice: United states of America, copyright 2009 by Cengage Learning.
- 4- Manish Goyal , N.P.Bali, Engineering Mathematics , copyright 2012 by Laxmipublications pvt. Ltd.
- 5- J.L.Goldberg, Matrix Theory with Applications , MCGraw – Hill, INC, copyright 1991 by Jack Leonard Goldberg.

Rajendra Kumar Sharma, Sudesh Kumari Shah , Asha Gauri Shankar, Algebra I: -6
A Basic Course in Abstract Algebra , copyright 2012 by Dorling Kindersley 'India'
Pvt.Ltd.

CAYLEY- HAMILTON Theorem and its applications

Najia Abujalala¹

ABSTRACT

A very important and useful result regarding characteristic equation is the CAYLEY – HAMILTON Theorem. It is used to find the inverse of matrix and helps us in expressing matrices polynomial of any degree in terms of a polynomial of degree less than n , where n is the order of the matrix, as well as it helps us to find the exponential and trigonometric functions of matrix, and also this theorem could be used to find the roots of a matrix equation.

Keywords: Matrix – Square Matrix – Characteristic Equation – Polynomial – Cayley-Hamilton.

¹Faculty of Science / University of Misratah

تقدير العسرة الكلية وبعض المتغيرات في عينات من مياه الشرب المعبأة في مدينة مصراتة - ليبيا

إبراهيم محمد العصاوي¹

فاطمة الصادق الضراط²

رمضان نصر الهلوب³

الملخص

الماء هو الحياة، وهو أهم مصدر متجدد للإنسان. مراقبة جودة المياه ومدى نقاوتها وما تحتويه من أملاح مذابة وغيرها من الأمور المهمة في التحكم في نقاوة الماء وعدم تلوثه.

الهدف من هذه الدراسة هو تقدير العسرة الكلية، وبعض الخصائص في عينات من مياه الشرب المعبأة بمدينة مصراتة. تم تجميع ثلاثين عينة من السوق المحلي وتقدير العسرة الكلية بالإضافة إلى درجة الحرارة، والرقم الهيدروجيني، التوصيل الكهربائي، الكالسيوم، الماغنسيوم، عسرة الكالسيوم، عسرة الماغنسيوم. النتائج المتحصل عليها تمت مقارنتها مع المواصفات الليبية والعالمية (WHO) وأبحاث سابقة.

ومن خلال التحليل الاحصائي (Correlation (R^2) and Stepwise method) تم ربط النتائج المتحصل عليها للعسرة مع نتائج الخصائص الأساسية التي تم تقديرها، حيث لوحظ أن الخصائص التي تؤثر على تركيز العسرة الكلية في العينات المدروسة هي تركيز الكالسيوم وتركيز الماغنسيوم، وبالمقابل عسرة الكالسيوم وعسرة الماغنسيوم نتيجة لوجود ارتباط تام بين تركيز الكالسيوم وعسرة الكالسيوم من جهة، وتركيز الماغنسيوم وعسرة الماغنسيوم من جهة أخرى.

¹قسم الكيمياء - كلية العلوم / جامعة مصراتة

²قسم الكيمياء - كلية العلوم / جامعة مصراتة

³الأكاديمية الليبية / فرع مصراتة

الكلمات المفتاحية : المياه المعبأة، العسرة الكلية، الكالسيوم، المغنسيوم.

مقدمة

إن توفر مياه الشرب النقية والصالحة في قارورات مختلفة الأحجام صغيرة ومتوسطة وكبيرة سهلة النقل والحفظ وزادت من الاستهلاك، حيث أصبح الماء موجوداً وسهل الحصول عليه، وسهل إحضاره إلى مكان العمل والسكن والإقامة وأثناء السفر والترحال. لقد نما قطاع المياه المعبأة بسرعة فاقت سرعة نمو صناعة المشروبات الأخرى بجميع أشكالها الغازية وغير الغازية، فبقدر ما تتوفر المياه المعبأة في الأسواق بقدر ما يتزايد الإقبال عليها وتناولها، ويفضل الكثيرون من الناس شرب المياه المعبأة عن مياه الحنفية، وذلك لأسباب عديدة منها: خلو المياه المعبأة من الطعم الكيماوي من الكلور وكذلك اعتقاد المستهلك بالفوائد الصحية، لأن المياه المعبأة معالجة طبيياً وصناعياً ومعدة أصلاً للشرب وعادة يتم إقتناؤها من أقرب مكان وفي أسرع وقت، حتى وإن كانت باهظة التكاليف أحياناً قياساً على مياه الشرب المنزلية.

في أغلب الدول الأوروبية لا يشرب الكثيرون من السكان مياه الحنفية، ويزداد استهلاك المياه المعبأة عالمياً بمعدل 7% سنوياً حتى في البلدان الصناعية التي يحصل فيها السكان على مياه منزلية عالية الجودة. وفي بعض الأحيان تكون المياه المعبأة هي المياه المعدنية الطبيعية، ومياه الينابيع والمياه المكررة، وتستوفي المياه المعدنية معايير محددة وثابتة فهي مياه جوفية نقية وخالية من الميكروبات، كما أنها خالية من التلوث ويتم سحبها بطرق فنية وتحتوي على نسب ثابتة من المعادن والعناصر النادرة، وهي مياه طبيعية لا تعالج ولا تضاف إليها أي عناصر أخرى خارجية، أمّا النوع الثاني فهي مياه الينابيع المعبأة وهي أيضاً مياه جوفية محمية من التلوث محدودة المعالجة عند الضرورة مثل: التهوية الكافية بعد سحبها من الينابيع، أمّا النوع الثالث فهي المياه التي تعالج طبيعياً و كيميائياً لإزالة بعض العناصر والمواد العالقة والزائدة، وتعالج بطرق مثل التقطير والتناضح العكسي وإزالة التآين وتؤخذ هذه المياه من الأنهار أو البحيرات أو الينابيع [1] هناك دراسات عديدة تم إجراؤها على المياه المعبأة . [10- 2] :

وهذه الدراسة تهدف إلى تقدير العسرة الكلية وبعض الخصائص parameters في عينات من مياه الشرب المعبأة بمدينة مصراتة. كالرقم الهيدروجيني، التوصيل الكهربائي، الكالسيوم، الماغنسيوم، عسرة الكالسيوم، عسرة الماغنسيوم ومقارنة النتائج المتحصل عليها مع المواصفات العالمية (WHO) والمحلية وأبحاث سابقة. كما تم ربط النتائج المتحصل عليها للعسرة مع نتائج المتغيرات الأخرى التي تم تقديرها ومعرفة مدى تأثير (تغير) تركيز العسرة في المياه بتركيز هذه العناصر من خلال التحليل الإحصائي.

الجزء العملي

في هذه الدراسة تم إجراء التحاليل الكيميائية على 30 عينة من المياه التجارية ما بين مصنع أو وحدات تحلية لمياه الشرب معبأة داخل مدينة مصراتة، وقد جمعت عينات المياه من مصانع إنتاجها مباشرة والبعض الآخر من بعض المحلات التجارية الخاصة بتحلية وبيع المياه، مع الأخذ في الاعتبار عند جمع العينات حداثة إنتاج العبوات، لتفادي احتمالية تغير بعض خصائص المياه مع اقتراب انتهاء الصلاحية، وكذلك سلامة العبوات من حيث عدم وجود أي ثقب بها ووجود الغطاء المحكم الجيد، وأن تشمل عملية أخذ العينات عدداً من مصانع موزعة قدر الإمكان على مختلف مناطق مدينة مصراتة، وأسماء العينات موضحة بالجدول رقم(1). تم تقدير كلاً من درجة الحرارة، الأس الهيدروجيني، pH، التوصيل الكهربائي، EC، تركيز الكالسيوم، Ca عسرة الكالسيوم Ca hardness، تركيز الماغنسيوم، Mg عسرة الماغنسيوم. Mg hardness وقد تم إجراء الجانب العملي بمركز البحوث والاستشارات (قسم البحوث الحيوية - لجامعة مصراتة) وذلك حسب الطرق القياسية [11, 12].

تم استخدام الارتباط والانحدار (R^2 Regression and Correlation) لدراسة فيما إذا كان هناك علاقة ارتباط بين تركيز العسرة الكلية (TH) للمياه وتركيز المكونات الأخرى موضوع الدراسة.

جدول 1: عينات المياه المعبأة

رقم العينة	الاسم التجاري	حجم العينة	رقم العينة	الإسم التجاري	حجم العينة
1	الواحة	10 لتر	16	الرويان	7 لتر
2	الجرة	7 لتر	17	أنهار صافية	1.5 لتر
3	شيماء	1.5 لتر	18	نوع الحياة	7 لتر
4	أروه	7 لتر	19	نوع صافية	1.5 لتر
5	المزن	1.5 لتر	20	الهناء	1.5 لتر
6	الضيافة	0.5 لتر	21	النيل	7 لتر
7	السكت	7 لتر	22	الكأس	7 لتر
8	فكتوريا	7 لتر	23	سما	1.5 لتر
9	شافية	330 ملل	24	الغدق	7 لتر
10	أوجلة	7 لتر	25	المميز	7 لتر
11	اكوا ليبيا	7 لتر	26	فلاجة	7 لتر
12	راوية	7 لتر	27	الفصول الاربعة	7 لتر
13	المدينة	7 لتر	28	الفرات	1.5 لتر
14	المنهل	7 لتر	29	منعشة	7 لتر
15	العذبة	1.5 لتر	30	زمزم	7 لتر

النتائج والمناقشة

درجة الحرارة Temperature

يفضل أن تكون مياه الشرب باردة على أن تكون دافئة، وتؤثر درجة الحرارة في كثير من الخصائص الفيزيائية والكيميائية والحيوية لمياه الشرب.

يلاحظ من الشكل (1) أن درجات الحرارة لجميع عينات الدراسة تراوحت من 25.7 م إلى 27.2 م، وجميع العينات تعتبر مياهها باردة أقل من 37 م، وحرارتها متقاربة، وسجلت العينة رقم (19) نوع صافية أقل درجة حرارة 25.7 م، في حين سجلت العينتان رقم (25، 27) المميز والفصول الأربعة على الترتيب أعلى درجة حرارة 27.2 م.

وقد أوضح تأثير درجة الحرارة على التآكل Corrosion في نظم معالجة المياه أن التآكل يزيد كدالة لدرجة الحرارة [13]، وعليه تكون الأنابيب التي تمر فيها مياه لها درجات حرارة عالية أكثر عرضة للتآكل من غيرها، وتعتبر دراسة الحرارة من الأمور الهامة في بحوث المياه الطبيعية، ومنها مياه الشرب وذلك لسبب هام جداً وهو أن الحرارة عامل يتداخل مع بقية العوامل المدروسة كما هي الحالة مع الأس الهيدروجيني، والعسرة والأملاح الذائبة، وبقية المتغيرات الأخرى [14].

الرقم الهيدروجيني pH Value

أظهرت نتائج تحليل الرقم الهيدروجيني وكما هي موضحة في الشكل (2) قيماً تقع في المدى المسموح به (6.5-8.5) ماعدا العينات أرقام (13، 27، 28) المدينة، الفصول الأربعة، والقرات حيث تراوحت قيم الرقم الهيدروجيني لها (6.1، 6.2، 6.2) على التوالي، وهي تمثل (10%) من مجموع العينات (30)، عينتان (المزن، الغدق من 30 عينة 6.66%) الرقم الهيدروجيني أكثر من (7، 7.3، 7.1) على الترتيب أما باقي العينات وعددها 25 عينة 83.33% يتراوح الرقم الهيدروجيني لها بين 6.5 - 7.5 والرقم الهيدروجيني لمعظم المياه الخام يقع في المدى 6.5 - 8.5 [15] ويرتبط الرقم الهيدروجيني بطرق مختلفة بجميع معالم جودة المياه الأخرى تقريباً، نظراً لأن التوازن الكيميائي للماء يتضمن دائماً أيونات الهيدروجين والهيدروكسيل [16].

بمقارنة نتائج الرقم الهيدروجيني لعينات الدراسة مع نتائج دراسة قام بها [10] للمقارنة بين المياه المعبأة ومياه الشبكة العامة في إيطاليا شملت الدراسة عدد 178 عينة مياه معبأة إضافة لعدد 157 عينة مياه شبكة عامة (الحنفية) فنجد أقل قيمة تحصل عليها الباحث للمياه المعبأة فكانت 4.1 وأعلى قيمة 8.8 بينما كانت قيم pH لمياه الحنفية من 7.2 - 8.6 وبمقارنة نتائج هذه الدراسة مع نتائج بحث [3] لعدد 23 عينة مياه معبأة محلية، 7 عينات لأصناف مستوردة، نجد أقل قيمة pH للعينات المحلية 7.02 وأعلى قيمة 8.60 وللأصناف المستوردة أقل قيمة 7.42 وأعلى قيمة 8.10.

التوصيل الكهربائي (E.C.) Electric Conductivity

أظهرت نتائج قيم التوصيل الكهربائي للعينات المدروسة بالشكل رقم (3) إن قيم التوصيل الكهربائي للعينات المدروسة متقاربة، وسجلت أعلى قراءة للتوصيل الكهربائي في العينة رقم (11 اكوا ليبيا) حوالي 479 ميكرو سيمنس / سم والعينة رقم 5 أقل قيمة حوالي 21.4 ميكرو سيمنس / سم، ومن جدول تصنيف مياه الشرب طبقاً للتوصيل الكهربائي يتضح أن نسبة 93.33% من العينات المدروسة

تعتبر مياه ممتازة ونسبة 3.33% من العينات وتمثلها العينة رقم (11 اكوا ليبيا) هي مياه جيدة قيم التوصيل الكهربائي لها تقع بين 400 و 750 كما هو موضح في الجدول رقم (3) ونسبة 3.33% من العينات وتمثلها العينة رقم (5 المزن) هي مياه التوصيل الكهربائي لها أقل من 50 ميكرو سيمنس / سم.

وبمقارنة نتائج قيم التوصيلية الكهربائية لعينات الدراسة مع نتائج [10] نجد أن النتائج التي تحصل عليها الباحث تراوحت من 4090 – 18 ميكروسيمنس / سم للمياه المعبأة بينما مياه الحنفية تراوحت من 2360 – 76 ميكرو سيمنس / سم أما نتائجنا فكانت من 479 – 21.4 ميكروسيمنس/سم.

جدول رقم : 2 تصنيف مياه الشرب طبقاً للتوصيل الكهربائي ($\mu\text{s}/\text{cm}$) .

50 – 400	مياه ممتازة
400 – 750	مياه جيدة
750 – 1500	مياه ممكن استعمالها

المصدر [17]:

الكالسيوم والماغنسيوم Calcium and Magnesium

من النتائج الموضحة بالشكل رقم (4) تبين أن قيم تراكيز الكالسيوم بالمليجرام / لتر تراوحت بين 25.6 – 3.2مليجرام /لتر حيث تضمنت النتائج 20 عينة (66.66%) تركيز الكالسيوم فيها أقل من 10 مليجرام / لتر و 7 عينات (23.33%) تركيز الكالسيوم من 15 – 10 مليجرام / لتر وعدد 3 عينات (10%) تركيز الكالسيوم فيها أكثر من 15 مليجرام / لتر.

تراوح تركيز الماغنسيوم بين 12.96- 1.44 مليجرام / لتر كما هو موضح بالشكل رقم (5) حيث تضمنت النتائج عدد 27 عينة (90%) تركيز الماغنسيوم أقل من 10 مليجرام / لتر وعدد 3 عينات (10%) تركيز الماغنسيوم فيها أكبر من 10 مليجرام / لتر، ولم تأتي المواصفة الليبية رقم 10 لسنة 2008 لمياه الشرب المعبأه على ذكر قيم للحد المسموح به لتركيز الكالسيوم أو الماغنسيوم [18] . في حين أشارت المواصفة الليبية رقم 82 لسنة 1992 لمياه الشرب [19] إلى الحد الأمثل والأقصى المسموح به لتركيز كلا من الكالسيوم (75، 200) والماغنسيوم (30، 150) مليجرام / لتر على الترتيب. من النتائج المتحصل عليها أن تراكيز الكالسيوم والماغنسيوم لم تصل إلى الحد الأمثل

المشار إليها بالمواصفة بل تعتبر تراكيز الكالسيوم والماغنسيوم قليلة جداً مقارنة بالحد الأمثل المسموح به (30،75) لكل من الكالسيوم والماغنسيوم على التوالي.

الكالسيوم والماغنسيوم من العناصر الأساسية لجسم الانسان، ومن الممكن أن يتحصل الجسم عن هذين العنصرين عن طريق الطعام، وذلك عند تناول أغذية غنية بالكالسيوم والماغنسيوم إلا أنها لا تعوض الكمية التي يتحصل عليها الجسم من مياه الشرب، الكالسيوم عنصر مهم وعلى وجه الخصوص للأطفال الرضع والحوامل، وهو ضروري أيضاً لنمو وتكوين الأسنان والعظام، مياه الشرب الفقيرة من الكالسيوم تعتبر غير صحية وتسبب أمراض ذات علاقة بنقص الكالسيوم [20].

وبمقارنة نتائج قيم تركيز الكالسيوم لعينات الماء المتحصل عليها في هذه الدراسة والتي تراوحت تراكيز الكالسيوم فيها من (25.6 - 3.2) ملليجرام/لتر مع نتائج [10] نجد أن قيمة تراكيز الكالسيوم بالملليجرام / لتر الذي تحصل عليها Dinelli تراوحت بين 0.1 - 168.0 بالملليجرام / لتر لعينات مياه الحنفية وبالنسبة للمياه المعبأة تراوحت بين 1.26- 473.5 ملليجرام / لتر وبمقارنة النتائج مع دراسة [3] لوحظ أن قيم تركيز أيون الكالسيوم الذي تحصل عليها زاهد تراوحت بين 2 - 42 ملليجرام / لتر بالنسبة للمياه المعبأة المحلية وللمياه المستوردة تراوحت القيم بين 1.2- 1.8 ملليجرام / لتر، وبمقارنة نتائجنا مع دراسة [2] لوحظ أن قيم تراكيز الكالسيوم تراوحت بين 1.8 - 49.2 ملليجرام / لتر. بمقارنة نتائج قيم تركيز الماغنسيوم لعينات الماء المدروسة، والتي تراوحت (1.44- 12.96) ملليجرام / لتر مع نتائج [10] لوحظ أن قيمة تراكيز الماغنسيوم بالملليجرام / لتر تراوحت بين 0.01 - 52.6 لعينات مياه الحنفية وبالنسبة للمياه المعبأة تراوحت بين 0.26 - 13.7 ملليجرام / لتر، بمقارنة النتائج مع دراسة [3] لوحظ أن قيم تركيز أيون الماغنسيوم تراوحت بين 5.2 - 22.2 ملليجرام / لتر، وبمقارنة نتائجنا للماغنسيوم مع دراسة [2] نجد أن قيم تراكيز الماغنسيوم تراوحت بين 1.0 - 44.2 ملليجرام / لتر.

العسر الكلي Total Hardness

لوحظ من الشكل رقم (6) أن قيم العسرة الكلية ككربونات كالسيوم معبراً عنها بوحدات ملجم/لتر تراوحت ما بين 117.29- 13.91 ملجم/لتر.

من معايير الحكم على درجة عسر أو يسر الماء بشكل عام أن الماء يعتبر يسرا إذا كانت قيمة العسر الكلي المقدر أقل من 60 ملليجرام / لتر، ويعتبر غير يسر إذا تراوح التركيز بين 180 – 60 ملليجرام / لتر، ويعتبر الماء شديد العسر اذا زادت قيمته عن 180 ملليجرام / لتر [8] ، وبهذا التصنيف يمكن اعتبار العينات ذات الأرقام 9، 11، 12، 23، 25، 29 وتمثل مياه أوجلة، اكوا ليبيا، راوية، سما، المميز، ومنعشة، هي مياه غير يسرة وبقية العينات وعددها 24 عينة هي مياه يسره. حددت المواصفة الليبية لمياه الشرب المعبأة رقم 10 لسنة 2008 قيمة العسر الكلي المسموح به ككربونات كالسيوم (كحد أقصى 200 ملليجرام / لتر) وبالتالي جميع العينات المدروسة تحت الحدود المسموح بها.

المياه الجوفية أعسر بوجه عام من المياه السطحية، وعادة ما يكون للمياه الجوفية الغنية بحامض الكربونيك والأكسجين الذائب قدرة تذويب عالية للتربة، أو الصخور التي تحتوي على مقادير ذات شأن من معادن الكلسيت والجبس والدولوميت، وبالتالي يمكن أن تنتج عسرة تصل إلى العديد من آلاف المليجرامات في اللتر [18] .

بمقارنة نتائج العسر الكلي للعينات مع نتائج [12] نجد أن قيمة العسر الكلي تراوحت من 0.3 – 528.8 ملليجرام / لتر، ومع نتائج [4] نجد أن أعلى قيمة للعسر الكلي هي 159 ملليجرام / لتر، وأقل قيمة 19 ملليجرام / لتر للعينات المحلية، أما العينات المستوردة فتراوحت النتائج من 30 – 225 ملليجرام / لتر، ومع نتائج [1] نجد القيم تراوحت من 11.6 – 298.0 ملليجرام/ لتر في حين تراوحت نتائجنا من 117.29- 13.91 ملجم/لتر.

عسرة الكالسيوم والماغنسيوم Calcium Hardness and Magnesium

لوحظ من الشكل رقم (7) أن قيم عسر الكالسيوم معبراً عنها بوحدات ملجم / لتر تراوحت ما بين 64 - 8 ككربونات الكالسيوم. بالنسبة للكالسيوم. ثلاثة عينات من 30 عينة (10 %) سجلت قراءة أقل من 10 ملليجرام / لتر، عدد 16 عينة (53.33 %) سجلت قراءة بين 20 – 10 ملليجرام / لتر، عدد 5 عينات (16.6 %) سجلت قراءة من 30 – 21 ملليجرام / لتر عدد 6 عينات (20 %) سجلت قراءة فوق من 30 ملليجرام / لتر.

أما قيم عسر الماغنسيوم لعينات الدراسة فتراوحت النتائج من 5.92 – 53.36 ملجم / لتر، كما هو موضح بالشكل رقم (8). عدد 5 عينات (16.6 %) سجلت قراءة أقل من 10 ملليجرام / لتر، وعدد 12 عينة (40%) سجلت قراءة بين 20 – 10 ملليجرام / لتر، عدد 9 عينات (30 %) سجلت قراءة

من 30 - 21 ملليجرام / لتر، عدد 4 عينات (13.33%) سجلت قراءة أعلى من 30 ملليجرام / لتر ولم تأتي المواصفة الليبية رقم 10 لسنة 2008 لمياه الشرب المعبأه على ذكر قيم للحد المسموح به لتركيز عسر الكالسيوم، أو عسر الماغنسيوم بينما أوضحت الحد الأقصى المسموح به للعسرة الكلية وهو 200 ملليجرام / لتر، طبقاً للحد الأقصى المسموح به لعسر الكالسيوم والماغنسيوم الذي أشارت إليه منظمة الصحة العالمية (400 ، 100) ملليجرام / لتر على التوالي [21] فإنه يمكن القول أن جميع العينات تقع في الحدود المسموح بها.

بمقارنة عسر الكالسيوم وعسر الماغنسيوم لنتائج هذه الدراسة مع نتائج [2] نجد أن قيم عسر الكالسيوم للمياه المعبأة التي تحصل عليها (الشيخي) تراوحت بين 126 - 4.2 ملليجرام / لتر ككربونات كالسيوم، ولم تأتي الدراسة على ذكر قيم لعسر الماغنسيوم بينما تراوحت نتائجنا لعسر الكالسيوم من 64 - 8 ملليجرام/لتر.

قبول المناطق أو الأفراد للماء العسر متباين من فرد الى آخر وحد الطعم الأقصى (Threshold) لأيون الكالسيوم من 100 - 300 ملليجرام، اعتماداً على الأيون المرتبط بينما الحد الأقصى لأيون الماغنسيوم أقل من المحتمل للكالسيوم [22].

التحليل الإحصائي: Statistical analysis

تم افتراض أنه لا توجد علاقة ذات دلالة إحصائية عند مستوى ثقة 95% بين العسرة الكلية TH والمكونات الأخرى محل الدراسة، وتسمى هذه الفرضية بفرضية العدم H_0 والفرض البديل لهذه الفرضية هو أنه توجد علاقة ذات دلالة إحصائية عند مستوى ثقة 95% بين العسرة الكلية TH والمكونات الأخرى محل الدراسة. باستخدام الحزمة الإحصائية SPSS تم الحصول على النتائج الموضحة في الجدول رقم 3.

تم استخدام الارتباط (Correlation) والانحدار (Regression) لدراسة فيما إذا كان هناك علاقة ارتباط بين تركيز العسرة الكلية (TH) للمياه وتركيز المكونات الأخرى محل الدراسة وهي درجة الحرارة، T الأس الهيدروجيني، pH التوصيل الكهربائي، EC تركيز الكالسيوم، Ca عسرة الكالسيوم، Ca hardness تركيز الماغنسيوم، Mg عسرة الماغنسيوم، Mg hardness..

جدول رقم 3 : يوضح القيم المتحصل عليها للمكونات المدروسة مع العسرة الكلية عليها باستخدام الحزمة الإحصائية SPSS

المتغيرات (المكونات)	معامل الارتباط R	معامل التحديد R ²	مستوى الدلالة Sig	النسبة المئوية Percent	علاقة العسرة الكلية بالمتغير
pH	0.220	0.048	0.243	4.8%	لا توجد علاقة ضعيفة
EC	7890.	0.622	0.000	62.2%	توجد علاقة ضعيفة جداً
Ca	0.979	0.978	0.000	97.8%	توجد علاقة قوية نسبياً
Ca Hard	0.989	0.979	0.000	97.9%	توجد علاقة قوية
Mg	0.987	0.974	0.000	97.4%	توجد علاقة قوية
Mg Hard	0.984	0.974	0.000	97.4%	توجد علاقة قوية
Temperature	0.046	0.002	0.810	0.0%	لا توجد علاقة

من الجدول رقم (3) تحصلنا على علاقة ارتباطية قوية أو جيدة بين العسرة الكلية وجميع المكونات المدروسة باستثناء المحتوى الهيدروجيني pH ، ودرجة الحرارة وهذا يفسر وجود ارتباط بين المكونات المدروسة، أي وجود علاقة خطية تامة أو جزئية بين هذه المكونات المستقلة فيما بينها ولذلك تم استخدام طريقة stepwise للانحدار الخطي المتعدد لمعرفة المكونات الفعيلة المؤثرة على تركيز العسرة الكلية. عند إدخال المتغيرات المستقلة واحداً بعد الآخر بخطوات متسلسلة باستخدام طريقة الانحدار Stepwise وتحصلنا على النتائج التالية:

جدول (4) التباين ANOVA^c

	Model	Sum of Squares	Df	Mean Square	F	.Sig
1	Regression	18802.688	1	18802.688	1275.672	000 ^a .
	Residual	412.704	28	14.739		
	Total	19215.392	29			
2	Regression	19215.388	2	9607.694	6.821E7	000 ^b .
	Residual	004.	27	000.		
	Total	19215.392	29			

a. Predictors: (Constant), Ca hardness

b. Predictors: (Constant), Ca hardness, Mg hardness

c. Dependent Variable: Total hardness

من جدول تحليل التباين ANOVA أعلاه يتضح أن قيمة مستوى المعنوية المحسوب Sig = 0.000 وهذا يدل على أن هذا النموذج جيد للتنبؤ. كما أن معاملات الانحدار كانت على النحو الآتي

جدول (5) المعاملات^a Coefficients

Model		Unstandardized Coefficients		Standardized Coefficients	T	.Sig
		B	Std. Error	Beta		
1	(Constant)	1.363	1.344		1.014	319.
	Ca hardness	1.868	052.	989.	35.717	000.
2	(Constant)	-.008-	004.		-1.829-	079.
	Ca hardness	1.000	001.	529.	1877.611	000.
	Mg hardness	999.	001.	483.	1711.672	000.

a. Total hardness

إن أول المتغيرات الداخلة في نموذج الانحدار هو المتغير (Ca hardness) عسر الكالسيوم وهو معنوي حيث كان مستوى المعنوية (Sig = 0.000)، وأن المتغير الثاني الداخل في نموذج الانحدار هو المتغير (Mg hardness) عسرة الماغنسيوم، أما باقي المتغيرات فقد تم استبعادها لوجود ارتباط ذاتي قوي.

جدول (9) يوضح معامل التحديد

Std. Error of the Estimate	Adjusted R Square	R Square	R	Model
3.83920	978.	979.	989 ^a .	1
01187.	1.000	1.000	1.000 ^b	2

من خلال النتائج يتضح أن قيمة معامل التحديد R^2 كانت قيمته في حالة إدخال المتغير المستقل (Ca hardness) عسر الكالسيوم فقط كانت (0.979)، أما في حالة إدخال المتغيرين المستقلين معاً (Ca hardness) عسر الكالسيوم و (Mg hardness) عسرة الماغنسيوم فقد كانت قيمته (1.00) أي أنّ هذين المتغيرين يؤثران بنسبة 100% من التغير الحاصل في المتغير التابع (العسرة) الكلية وبالتالي فإن أفضل معادلة انحدار بوجود ثابت الانحدار كانت على الشكل الآتي:

$$TH = -0.008 + Ca \text{ hardness} + 0.999 Mg \text{ hardness}$$

أما أفضل معادلة انحدار بعدم وجود ثابت الانحدار (قيمته صغيرة ويمكن إهماله) كانت على الشكل الآتي:

$$TH = 0.529 Ca \text{ hardness} + 0.483 Mg \text{ hardness}$$

كلما تتغير عسرة الكالسيوم بمقدار وحدة واحدة تتغير العسرة الكلية بمقدار 0.529، وكلما تتغير عسرة الماغنسيوم بمقدار وحدة واحدة تتغير TH بمقدار 0.483، باستخدام برنامج Minitab وعليه

تحصلنا تقريباً على نفس النتائج مع استبدال عسرة الكالسيوم بتركيز الكالسيوم وعسرة الماغنسيوم بتركيز الماغنسيوم، ومن هنا يمكن القول إنَّ المتغيرات (Parameters) التي تؤثر على تركيز العسرة الكلية في العينات المدروسة هي تركيز الكالسيوم وتركيز الماغنسيوم وبالمقابل عسرة الكالسيوم وعسرة الماغنسيوم نتيجة لوجود ارتباط تام بين تركيز الكالسيوم وعسرة الكالسيوم من جهة وتركيز الماغنسيوم وعسرة الماغنسيوم من جهة أخرى.

التوصيات

- 1- نتيجة تباين قيم المعايير المذكورة على العبوات (المصق) بالقيم المقاسة نوصي بتشديد الرقابة والمتابعة على مصانع ومحلات تحلية المياه (معالجة - تعبئة - تخزين) ومدى مطابقتها هذه المصانع للشروط الصحية والفنية وإجراء الاختبارات الدورية على المياه الناتجة من المصانع من قبل الجهات ذات العلاقة.
- 2- الاهتمام بالمختبرات ذات العلاقة بمراقبة جودة المياه بمدينة مصراتة وتحديث أجهزة التحليل لديها ودعمها بالعناصر الفنية والكوادر ومواد التشغيل اللازمة.
- 3- الاهتمام بجودة التقنيات المستخدمة في تحلية مياه الشرب المعبأة في مصانع ومحلات تحلية المياه في مدينة مصراتة، وليبيا بشكل عام، وذلك من خلال سن القوانين والتشريعات اللازمة.
- 4- تطوير المواصفة الليبية لمياه الشرب المعبأة وبشكل مستمر، وأن تتضمن المواصفة التراخيص المسموح بها لعنصري الكالسيوم والماغنسيوم.
- 5- الاهتمام بالاستفادة والتخلص السليم من عبوات المياه المعبأة بعد استهلاكها.
- 6- التنسيق بين المختبرات ذات العلاقة في مدينة مصراتة، وذلك لغرض الرفع من جودة وكفاءة هذه المختبرات.
- 7- اتباع الطرق الحديثة في مراقبة مياه الآبار باعتبارها من أهم مصادر المياه المعبأة.

المراجع

- 1- عمر محمد اسماعيل" (2010) معالجة المياه " ط 3. القاهرة، دار الكتب ص533- 12.

2- الشخي نواره فرحات" (2008) تقييم جودة المياه المعبأة في المحلات القائمة على تحلية مياه الشرب بمدينة بنغازي. "رسالة ماجستير. أكاديمية الدراسات العليا، بنغازي، ليبيا.

3- زاهد وليد" (2002) جودة مياه الشرب المعبأة المحلية والمستوردة في المملكة العربية السعودية. "مجلة جامعة الملك عبدالعزيز العدد (2) ص ص 81 - 104 .

Bertoldi , ET AL (2010)." Survey of the Chemical Composition of 571 - 4.European bottled mineral waters". Journal of food Composition and Analysis.24 (2011) pp.376 - 385.

Karavoltos , ET AL (2007). " Evaluation of the quality of drinking water in -5 regions of Greece". Science Direct. 224 (2008) pp. 317 – 329

Kawther. F.Abed and Suaad. S. Alwakeel.(2007)" Mineral and Microbial -6 Contents of Bottled and tap Water in Riyadh, Saudi Arabia". Middle-East *Journal of Scientific Research* 2(3 - 4) : 151 -156.

Mohmoud , ET AL (1999)." Chemical Evaluation of Commercial Bottled -7 Drinking water from Egypt". Journal of Food Composition and Analysis. 14 (2001) pp. 127 – 152.

Varrica , Tamburo , Dangarra (2013)." Sicilian bottled natural waters": Major -8 and trace Inorganic Components.Applied Geochemistry. 34 (2012) pp.102 -113.

Virkutyte , Sillanpaa (2005)." Chemical evaluation of potable water in - 9 Eastern Qinghai Province". Environment International.32 (2006) pp.80-86.

Dinelli , ET AL (2012). "Comparative study between bottled mineral and tap -10 water in Italy".Journal of Geochemical Exploration.112 (2012).pp.368 -389.

American Public Health Association, American Water Works Association, and-11 Water Environment Federation 2005. "Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater". 21st ed.

(APHA) American Public Health Association, American Water Works -12 Association, and Water pollution control Federatio, 1975 "Standard Methods for the xamination of Water and Wastewater". 14st ed.

Mullen E.D, Ritte J.A (1974)." Potable Water Corrosion Control". Journal of -13 . the American Water Works Association

14-العصاوي ابراهيم محمد" (1999) دراسة تحليلية لبعض الخصائص الفيزيائية والكيميائية لمياه الشرب متعددة المصادر بمدينة مصراتة. "رسالة ماجستير، جامعة ناصر، مصراتة، ليبيا.

Webber, Stumm (1963)."Mechanism of Hydrogen Ion Buffering in Natural -15 water". Journal of the American.

16- منظمة الصحة العالمية" (1989) المعايير الصحية ومعلومات مساعدة أخرى. "جنيف سويسرا.

K. S. Ghalib (1999), Misc.Thesis, Fac.SC, Assiut Univ., Egypt. - 17

18 - المواصفة الليبية (2008) رقم 10 لمياه الشرب المعبأة، المركز الوطني للمواصفات والمعايير القياسية.

- 19- المواصفة القياسية الليبية (1992) رقم 82 الخاصة بمياه الشرب، المركز الوطني للمواصفات والمعايير القياسية.
- 20- Kawther. F.Abed and Suaad. S. Alwakeel.(2007)" Mineral and Microbial Contents of Bottled and tap Water in Riyadh, Saudi Arabia". *Middle-East Journal of Scientific Research* 2(3 - 4) : 151 -156.
- 21- عون احمد محمد(2002). الماء من المصدر الى المكب (ط1) ، الهيئة العامة للبيئة، طرابلس، ليبيا.
- 22- WHO, World Health Organization, (2011). "Guidelines for Drinking Water Quality ". Fourth Edition

Determination of Total Hardness and some Parameters in some Bottled drinking water samples from Misurata city – Libya

Ibrahim M. Al Assawi

Fatma S. Al Durrat

Ramdan N. Al Haloob

Abstract

Water is the most important resource for human. Water is essential to health however its purity, Potability and the mineral content is important for Consumption by humans.

The objective of this study was to determine total hardness Content in some samples of bottled water from Misurata city, Libya. A total of thirty commercial bottled drinking water (non-Carbonated) were purchased from Super market all over Misurata City. Total hardness for samples investigation along with Temperature, pH value, Electric Conductivity EC, Calcium Ca, Magnesium Mg, Calcium hardness and Magnesium hardness were determined. The results obtained are compared with international and national Specifications and Previous research. Most samples were agreed with the permissible value as given by W.H.O.

By Statistical analysis, Correlation (R^2) and Stepwise method, found that total hardness value influenced by concentration of calcium and magnesium in addition to calcium hardness and magnesium hardness.

Key words: Total hardness, bottled water Calcium hardness, Magnesium hardness. Misurat

إضافة مخلفات لدائن بول كلوريد الفايينيل (PVC) إلى الخرسانة الإسفلتية المحلية و دراسة تأثيراتها على خواص الخرسانة

عبد العالي بشير بن صالح¹

محمد علي التومي الشيباني²

يونس إبراهيم احمد الهريش³

محمد محمد قرقد⁴

الملخص

تمّ إعداد خلطات خراسانية إسفلتية بخمس نسب مختلفة من الإسفلت (5 , 5.5 , 6 , 6.5 , 7) % وقد استخدمت طريقة مارشال في تعيين الكمية المثلى من الاسفلت، ثم تجهيزها لإجراء اختبار الوزن النوعي، و الثبات، و الانسياب.

و قد تم إضافة مسحوق PVC بنسب (0.025 ، 0.050 ، 0.1 ، 0.15) % إلى الخلطة المثالية المحددة، وتم قياس قيمتي اختبار (مارشال) والوزن النوعي ومقارنتها بالخلطة المثالية الخالية من مادة PVC، وقد أشارت النتائج إلى أفضلية إضافة مادة PVC على الخلطات الخراسانية الإسفلتية مقارنة بعدم الإضافة.

¹ قسم الكيمياء كلية التربية جامعة مصراتة، منتدب للعمل باكاديمية الدراسات العليا-مصراتة

² المعهد العالي لإعداد المدربين بمصراتة

³ المعهد العالي لإعداد المدربين بمصراتة

⁴ المعهد العالي لإعداد المدربين بمصراتة

الكلمات المفتاحية: الخرسانات الإسفلتية، مخلفات اللدائن، فايثيل كلوريد، الخرسانات المحورة.

1. المقدمة

تتكون الخلطة الإسفلتية من الركام بأحجام مختلفة والمادة الرابطة والمادة المالئة، يتم اختيار المواد الأولية اعتماداً على اعتبارات فنية واقتصادية، ولهذا ينبغي أن تتوفر في هذه المواد خواص معينة ويجب أن تكون مطابقة للمواصفات المتبعة في التصميم [1].

إنّ تقدم تصميم الخرسانة الإسفلتية ظهر بعد الحرب العالمية الثانية، وقد ظهرت عدة طرق في تصميم الخرسانة الإسفلتية ومن أشهر هذه الطرق هي طريقة مارشال. وقد طورت هذه الطريقة في أمريكا خلال أربعينيات القرن العشرين عن طريق المهندس (بروس مارشال) Bruce Marshall وذلك لاستخدامها في تصميم ومراقبة الخلطات الإسفلتية [2].

تعتبر طريقة مارشال من أكثر الطرق المستخدمة في تصميم الخلطات في العالم، وذلك لسهولة توفر المعدات الخاصة بها في معظم مختبرات الطرق، وتستخدم هذه الطريقة في حالة الخلطات الساخنة بحيث لا يزيد حجم حبيبات الركام الخشن عن 25 مم، مع استخدام الإسفلت الأسمنتي كمادة رابطة، ومع التطورات التي حدثت في مجال تصميم الخرسانة الإسفلتية لتلائم التطور الذي حدث في وسائل النقل مع بداية القرن العشرين، والذي أدى بدوره إلى زيادة الاهتمام في إنشاء الخرسانة الإسفلتية بمواصفات عالية [2]. وبمرور السنين زادت الخبرة العملية والنظرية في هذا المجال، ومن ثم واکب هذه الزيادة تطوير وإعداد العديد من الأساليب من خلال عدد كبير من الشركات [3]، من خلال تحسين مقاومة الخرسانة الإسفلتية لتأثير العوامل الجوية، حيث يعتبر استخدام المواد اللدائنية (البوليميرية) من المواد الفعالة التي تضاف من ضمن مكونات الخلطة الإسفلتية، من أجل تحسين خواصها ومقاومتها لتأثير العوامل الجوية [4].

وقد استخدمت العديد من أنواع المواد اللدائنية (البوليميرية) كمواد مضافة للخلطات الخرسانية لغرض تحسين الخرسانات الإسفلتية، من هذه المواد المطاطية، التي تشمل مطاط الستايرين، بيوناديين، والمطاط الطبيعي، وغيرها من أنواع المطاطيات، حيث تؤدي إضافة هذه المواد إلى إضفاء خواص المرونة، وكذلك الخواص الحرارية الواطئة إلى الخلطات (الخرسانية الإسفلتية) [4-6]. من المواد الأخرى التي تضاف إلى الخرسانات - المواد البوليميرية اللدائنية مثل: البولي

اتيلين (PE)، و البولي اتيلين ثيرفيتلات (PET)، والبولي استرات وغيرها، وهذه المواد تضاف على الخرسانة الإسفلتية صلادة، وكذلك خواص حرارية مرتفعة [4,7-8].

وقد تضمن العمل اختيار إحدى أنواع المواد البوليمرية اللدائنية وهي البولي كلوريد فاينيل (PVC)، وقد استخدم مسحوق من هذه المادة والمصنعة من مخلفات أنابيب المياه والصرف الصحي، كمادة مضافة إلى مكونات الخلطات الإسفلتية وذلك لإعطاء الخلطات بعض الخواص الميكانيكية المميزة.

2. المواد المستخدمة:

1.2 الإسفلت أو البيتومين:

تم استعمال إسفلت ناتج عن خلط شركة الأشغال العامة بمنطقة مصراتة ذو وزن نوعي 1.025 جم/سم³.

2.2 الركام الخشن:

تم استعمال الركام الخشن من خلط شركة الأشغال العامة بمنطقة مصراتة.

2.3 الركام الناعم:

تم استعمال الركام الناعم من خلط شركة الأشغال العامة بمنطقة مصراتة.

4.2 المادة المائنة :

تم استعمال المادة المائنة من خلط شركة الأشغال العامة بمنطقة مصراتة.

5.2 الإضافات :

تم استعمال مسحوق مادة اللدائن PVC من المخلفات البلاستيكية لأنابيب المياه والصرف الصحي، وقد أجرينا الاختبار المنخلي فكان المار من منخل 100 مايكرو والمحموز على الكفة هو المستخدم في هذا المشروع.

و قد أجريت كل الفحوصات المعملية للركام الخشن والناعم في معمل المشروعات للاختبارات الهندسية.

3. إعداد الخلطات الخراسانية الإسفلتية:

تم إعداد الخلطات الخراسانية الإسفلتية حسب طريقة (مارشال)، وبالاعتماد على المواصفات العامة للإنشاء ورصف الطرق (المستند الرابع) تدرج الخلطات السطحية رقم (12)، ويجفف حوالي 120 جرام من الركام عند 110-105م°، لتكون هذه الكمية مناسبة لوضعها في قالب ارتفاعه 64مم و قطره 102مم. ويتم وزن الكميات المطلوبة من الإسفلت (5, 5.5, 6, 6.5, 7 % من الوزن الكلي للعيينة)، ويسخن الإسفلت لإنفاص لزوجته و يخلط الركام جيدا بعد تسخينه مع النسب المذكورة من الإسفلت و يوضع الخليط في القالب و يدمك بمطرقة خاصة بعدد 75 ضربة في حرارة 135-105 م° لكل جانب، تسحب العينة من القالب بعد مرور 5 دقائق، و تترك على سطح مستوى إلى أن تبرد إلى درجة حرارة الغرفة [9]. أما العينات المحورة بالمسحوق البلاستيكي فيضاف المسحوق البلاستيكي من مادة PVC (0.025، 0.050، 0.100، 0.150) % مباشرة إلى الإسفلت و يتم إعداد العينة كما هو متبع سابقا.

4. تصميم الخلطات الإسفلتية:

تختلف الخلطات الإسفلتية التي تم تصميمها بالمختبر في نسب الإسفلت [9-11]، وكانت نسب الخلط كالآتي:- نسبة ركام 1.5 (10%)، و نسبة ركام 1 (42%)، و نسبة الكولينا (46%)، و نسبة المادة المائلة (2%)، من الوزن الكلي للركام. ونسبة الإسفلت (5, 5.5, 6, 6.5, 7)، من الوزن الكلي للخلطة. أما العينات المحورة بالمسحوق البلاستيكي فكانت نسبة مسحوق مادة PVC (0.025، 0.050، 0.100، 0.150) %.

5. الاختبارات:

1.5. الوزن النوعي:

يتم وزن النموذج في الهواء (A)، ثم يوضع في الماء لمدة من (3-5) دقائق، للتأكد من تشبع الفراغات بالماء، ويتم تحديد وزنه داخل الماء (B)، ثم يتم إخراجها ويجفف سطحه ويوزن مشبعاً جاف السطح في الهواء (C)، وتكرر لكل عينة. ثم يؤخذ المتوسط للنماذج الثلاثة و لكل نسبة إسفلت [9].

$$G_{mb} = \frac{A}{C-B}$$

2.5. اختبار الثبات والانسياب:

يتم إخراج النماذج من القوالب وتترك يوماً كاملاً، ثم يجري لها ما يأتي وفقاً لـ **ASTM1559** [9] يجري هذا الاختبار بواسطة جهاز (مارشال)، ويتم بوضع النماذج في درجة حرارة (60 °م)، إما في فرن لمدة ساعتين، وإما في حوض مائي لمدة نصف ساعة، ويسلط ثقل بمعدل ثابت وتسجل قراءتا المقياسين، وهما: مقياس قوة الثبات، ومقياس الانسياب، مع ملاحظة تصحيح الثبات عندما يكون سمك النموذج لا يساوي (64مم).

6. النتائج و المناقشة:

1.6. الخلطات الخرسانية بدون إضافة:

تم إعداد خمس خلطات إسفلتية بنسب ثابتة بالنسبة للركام، ومتغيرة بالنسبة للإسفلت، وبعد إجراء الاختبارات تم الحصول على النتائج التالية:

1.1.6 . العلاقة بين نسبة الإسفلت والكثافة:

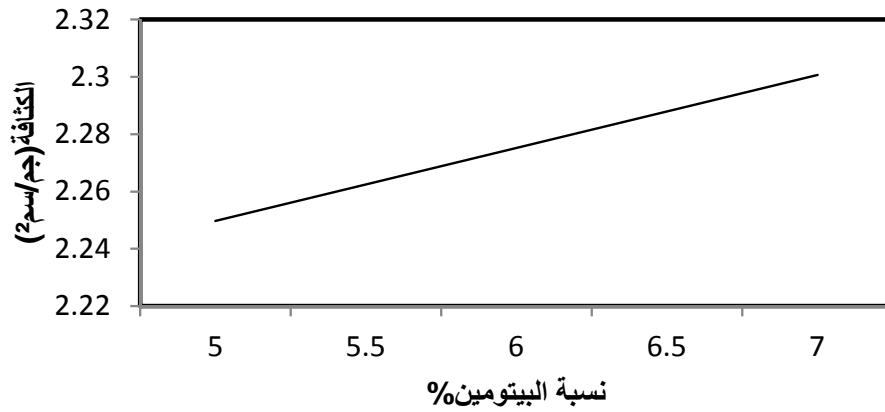
تم تعيين الكثافة للخلطات الخرسانية الإسفلتية ذات نسب الإسفلت المختلفة باستخدام العلاقة التالية [12]:

$$\text{الكثافة} = \gamma = \left(\frac{a}{b - c} \right)$$

حيث إن:

a = وزن العينة جافة في الهواء، b = وزن العينة في الماء، و c = وزن العينة جافة مشبعة السطح.

ويبين الشكل أن الكثافة تزداد مع زيادة نسبة الإسفلت في الخلطة ويمكن أن يرجع ذلك إلى أن الإسفلت يملأ الفراغات الهوائية للخلطة.



الشكل (1): العلاقة بين نسبة الإسفلت مع الكثافة.

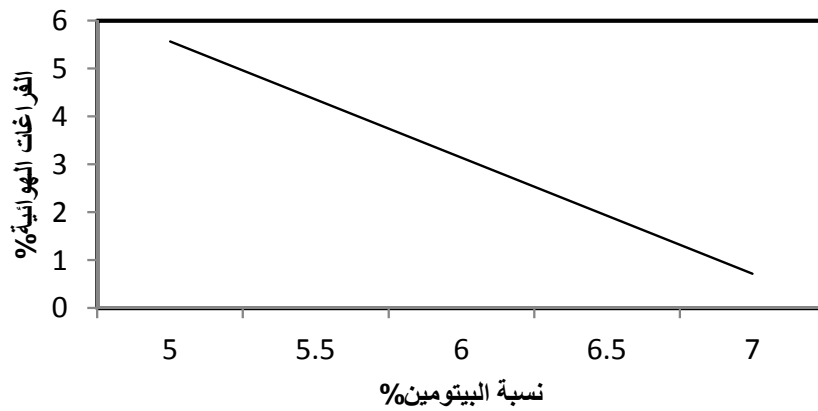
2.1.6. العلاقة بين نسبة الإسفلت ونسب الفراغات الهوائية:

تم تعيين الفراغات الهوائية للخلطات الخرسانية الإسفلتية ذات نسب الإسفلت المختلفة باستخدام

العلاقة التالية [12]:

$$\text{الفراغات الهوائية} = Va = \left[1 - \frac{\gamma}{G_{mm}} \right] * 100$$

حيث إن: γ : الكثافة. G_{mm} : الوزن النوعي الأقصى للخلطة.



الشكل (2): العلاقة بين الإسفلت والفراغات الهوائية.

يوضح المنحنى أنه بزيادة نسب الإسفلت (البيتومين) تقل الفراغات الهوائية، ويرجع ذلك إلى أن الإسفلت يحل محل الفراغات الهوائية.

3.1.6. العلاقة بين نسب الإسفلت ونسبة الفراغات الهوائية في الركام:

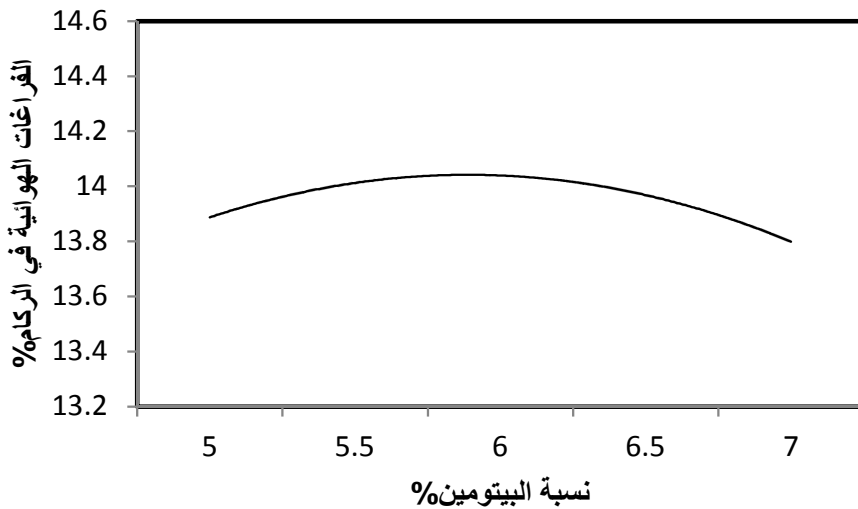
تم تعيين الفراغات الهوائية في الركام للخلطات الخرسانية الإسفلتية ذات نسب الإسفلت المختلفة باستخدام العلاقة التالية [12]:

$$\text{الفراغات في الركام} = \text{VMA} = 100 * \left[1 - \frac{\gamma * (1 - s)}{\text{Gsb}} \right]$$

حيث إن: γ : الكثافة. s : نسبة الإسفلت.

Gsb : الوزن النوعي للركام المدموج.

الشكل (3) يبين العلاقة بين نسب الإسفلت، ونسب الفراغات الهوائية في الركام، المنحني يوضح أنه بزيادة نسبة الإسفلت في الخلطة تزداد الفراغات الهوائية في الركام حتى تصل 6 %، ثم تبدأ نسبة الفراغات الهوائية بالنقصان.



شكل (3): العلاقة بين نسبة البيتومين والفراغات الهوائية في الركام.

4.1.6. العلاقة بين نسب الإسفلت ونسبة الفراغات المملوءة بالإسفلت :

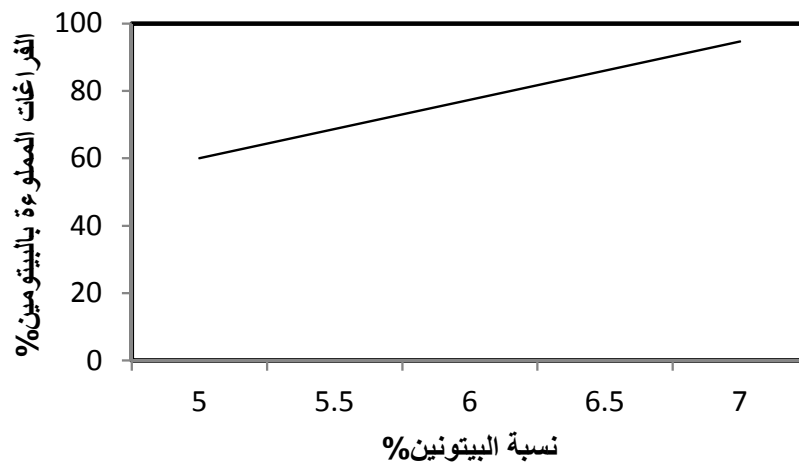
تم تعيين نسبة الفراغات المملوءة بالإسفلت للخلطات الخرسانية الإسفلتية ذات نسبة الإسفلت المختلفة باستخدام العلاقة التالية [12]:

$$VFA = 100 * \left[\frac{VMA - V_A}{VMA} \right]$$

الفراغات المملوءة بالبيتومين

V.M.A: الفراغات الهوائية في الركام. V_a: نسبة الفراغات الهوائية.

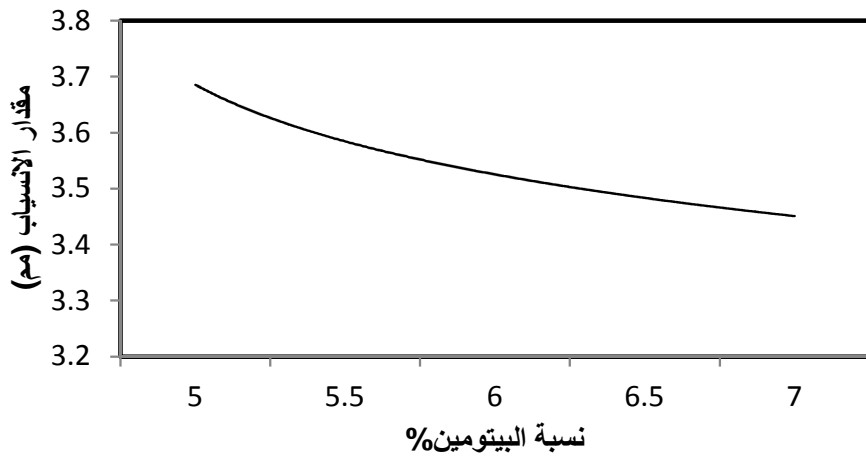
يبين الشكل (4) العلاقة بين نسبة الإسفلت ونسبة الفراغات المملوءة بالإسفلت، ويوضح المنحني أنه بزيادة نسب الإسفلت تزداد نسبة الفراغات المملوءة بالإسفلت.



شكل (4): العلاقة بين نسبة البيتومين والفراغات المملوءة بالبيتومين.

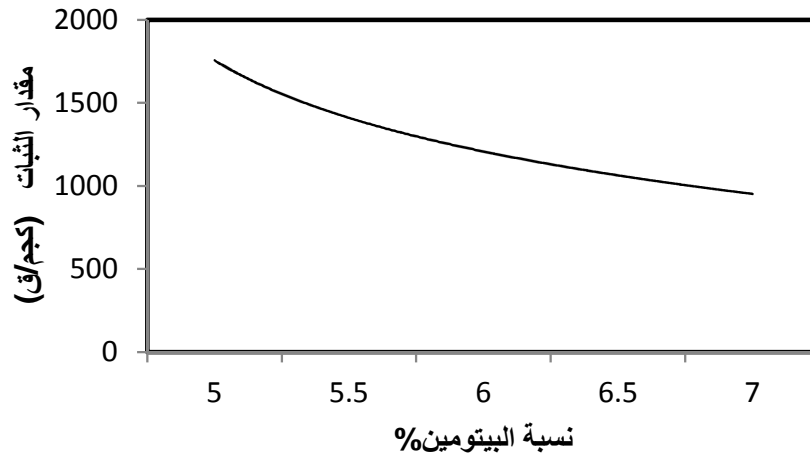
5.1.6. العلاقة بين نسبة الإسفلت ومقدار الانسياب:

تم تعيين مقدار الانسياب من خلال القراءات المأخوذة من جهاز (مارشال). والشكل (5) يبين العلاقة بين الإسفلت ومقدار الانسياب، ويوضح المنحني أنه بزيادة نسبة الإسفلت تقل قيمة الانسياب.



شكل (5): العلاقة بين نسبة البيتومين و مقدار الانسياب.

6.1.6. العلاقة بين نسبة الإسفلت ومقدار الثبات: تم تعيين مقدار الثبات من خلال القراءات المأخوذة من جهاز (مارشال)، و من العلاقة بين نسب الإسفلت ومقدار الثبات يتضح أن زيادة نسبة الإسفلت تؤدي إلى انخفاض مقدار الثبات.



شكل (6): العلاقة بين نسبة البيتومين و مقدار الثبات.

تحدد الخلطة الخرسانية المثلى من أعلى قيمة للكثافة، و من الفراغات الهوائية، و من مقدار الثبات، وتأخذ متوسط هذه القيم، ثم تحدد العينة المثلى [12] التي كانت بنسبة إسفلت 6% من الوزن الكلي للخلطة.

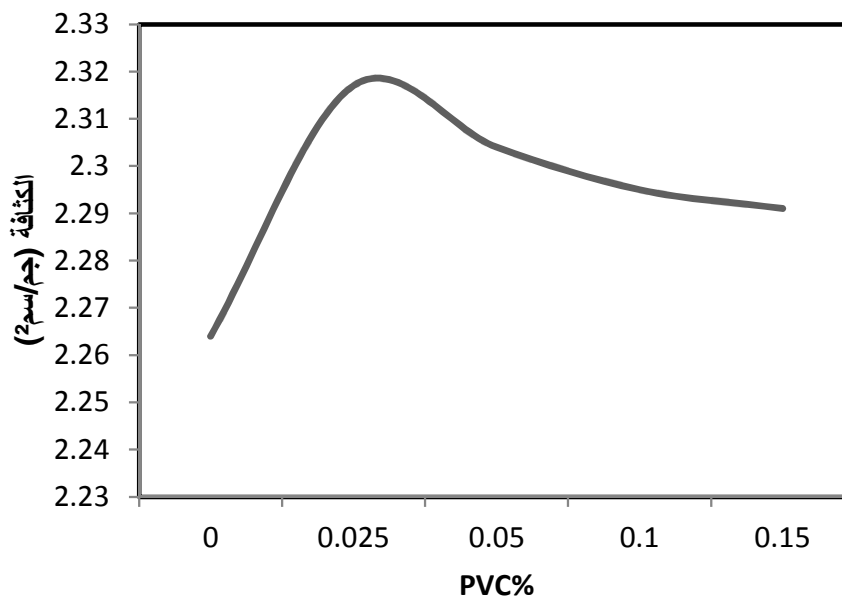
2.6. الخلطات الخرسانية الإسفلتية بإضافة مسحوق PVC:

1.2.6. العلاقة بين نسب مسحوق PVC والكثافة:

تم تعيين الكثافة للخلطات الخرسانية الإسفلتية ذات نسب مسحوق PVC المختلفة باستخدام العلاقة التالية [12]:

$$\text{الكثافة} = \gamma = \left(\frac{a}{b - c} \right)$$

حيث إن: a = وزن العينة جافة في الهواء، و b = وزن العينة بعد الغمر، و c = وزن العينة في الماء.

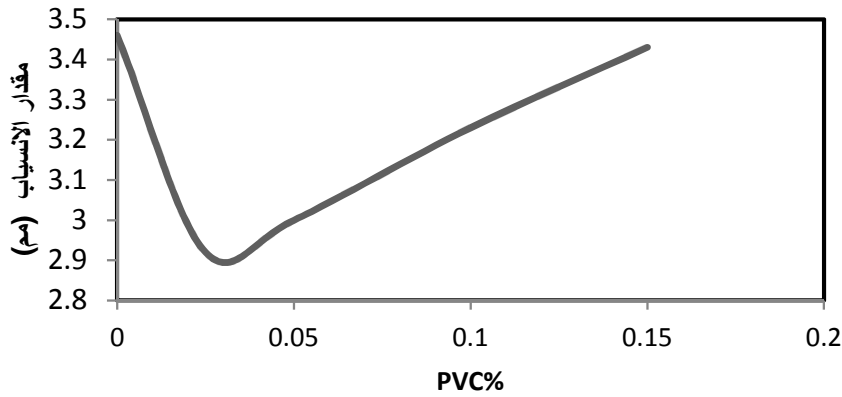


الشكل (7): يوضح العلاقة بين الكثافة ونسبة مسحوق PVC.

يوضح المنحنى العلاقة بين نسب PVC مع الكثافة حيث إن الكثافة تقل مع زيادة نسبة PVC في الخلطة المحورة بـ PVC ولكنها أعلى من قيمة الكثافة للخرسانة غير المحورة.

2.2.6. العلاقة بين نسب مسحوق PVC ومقدار الانسياب:

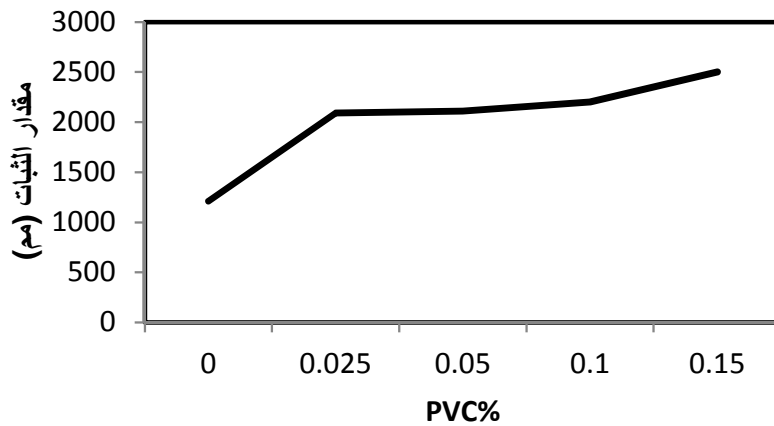
تم تعيين مقدار الانسياب من خلال القراءات المأخوذة من جهاز (مارشال). ومن المنحنى يلاحظ نقص في مقدار الانسياب مع زيادة نسبة PVC المضافة في الإضافة الأولى، ثم تزداد قيمة الانسياب مع زيادة نسبة مسحوق المخلف البلاستيكي.



الشكل (8): يوضح العلاقة بين نسب PVC ومقدار الانسياب.

3.2.6. العلاقة بين نسب مسحوق PVC ومقدار الثبات:

تم تعيين مقدار الثبات من خلال القراءات المأخوذة من جهاز مارشال.



الشكل (9): يوضح العلاقة بين نسب PVC ومقدار الثبات

الشكل (9) يبين العلاقة بين مقدار الثبات للخرسانة الإسفلتية مع نسب PVC المضاف، ويوضح المنحني زيادة قيمة مقدار الثبات مع زيادة نسبة PVC، وعند مقارنة هذه النتائج مع نتائج الخلطة بدون إضافة PVC وجد أنه عند إضافة PVC يزداد مقدار الثبات، وهذا يدل على فاعلية إضافة PVC للخرسانة الإسفلتية.

7. الخلاصة:

- تم إعداد خلطة خرسانية إسفلتية، ومن دراسة الخلطة ونسب الخلط تم الوصول إلى الخلطة المثلى بنسبة إسفلت 6% من الوزن الكلي للخلطة , وتم إضافة نسب مختلفة من PVC الناتج من مخلفات أنابيب المياه والصرف الصحي.
- من خلال استخدام مسحوق مخلفات أنابيب المياه والصرف الصحي يمكن التخلص من هذه المخلفات، التي تعتبر أحد المسببات لتلوث البيئة، حيث إن تحلل هذه المواد يتطلب سنوات طويلة.
- تبين من دراسة تأثير إضافة مسحوق PVC والناتج من مخلفات أنابيب المياه والصرف الصحي إلى الخرسانة الإسفلتية أنه يؤثر ايجابياً على خواص الخرسانة الإسفلتية، حيث إن إضافة نسب مختلفة منه أدى إلى زيادة ثبات الخرسانة الإسفلتية، كما أن إضافة نسب مختلفة من مسحوق PVC أعطى قيمة انسيابية جيدة.

8. المراجع

- 1- أحمد فهمي عبد الرحمن، محمود حسين متولي، خواص وتصميم الخلطات الخرسانية، دار الكتب الجامعية، الإسكندرية، (1985).
- 2- محمود عمران امبارك، محمد خليفة علي، هندسة الرصف، منشورات مكتب البحوث والاستشارات الهندسية، طرابلس، (2003).
- 3- شريف فتحي الشعافي، التصميم الإنشائي لطبقات الرصف بالطرق الإسفلتية، دار الكتاب العالمية للنشر والتوزيع، القاهرة، (2005).
- 4- أيمن عثمان، حزين أحمد حزين، تحسين خواص الخلطات الإسفلتية باستخدام المواد البوليمرية، مؤتمر الخليجي للنقل (2008.1.24).
- 5- Morrison, G. R., Vander Stel. R., Hesp.S.A.M., Modification of asphalt binders and Asphalt concrete mixes with crumb and Chemically devulcanized waste rubber, Transport research record, CODEN TRREDM, 0361-(1981).

Abdulali B. Ben Saleh, waste tier rubber particles using to improve the -6 properties of local asphalt concrete, journal of chemistry and chemical engineering, USA, volume 4, (2010).

7- عبد العالي بشير بن صالح و أوبكر عبدالله الأجل و عبدالناصر خليفة أبومدينة, دراسة تأثير اضافة المخلفات البلاستيكية (بولي إيثيلين ثيرفيتلات) على خواص الخرسانات الإسفلتية المحلية , مجلة البحوث الاكاديمية, العدد الأول, (2013).

Kim , Kwang w. , Kweon , Seung J.U.N and Doh. Young Fracture toughness of -8 polymer Modified asphalt concrete at low temperatures, (2003).

Annual Book of ASTM Standard. "Road and Paving Materials" Vol. 04.03 -9 (1986).

10- خليل احمد أبو احمد, المواد الإسفلتية وطرق ضبط الجودة وإنشاء الطرق, دار الكتب الجامعية, الإسكندرية, (2002).

11- إبراهيم علي الدرويش, عبد الوهاب محمد عوض, تصميم الخلطات الخرسانية الإسفلتية, دار الكتب الجامعية, الإسكندرية, (1991).

Freddy L., R., Prithvi S. K., E. Ray Brown, Dah-Yinn L. and Thomas W. K., -12 Hot mix asphalt materials, mixture design, and construction, NAPA Education foundation Lanham, Maryland, first edition, (1990).

Study of Addition of waste polyvinylchloride (PVC) powdered to Local Asphalt Concrete's bitumen

Abdulali Bashir Ahmed Ben Saleh

Mohammed Ali Elshibani

YunisEbrahim Elhereash

Mohammed Moahmmmed Gargad

Abstract:

Varies of asphalt concrete mixtures were prepared with different ratios of bitumen (5, 5.5, 6, 6.5 and 7 % of whole concrete weight). The Marshall mix design method was used to determine optimum amount of bitumen in asphalt concrete and verified with some tests such as specific weight, stability and flow Test. The different percentages of waste PVC powder (0.0, 0.05, 0.10, and 0.15% of bitumen weight) were added to optimum asphalt concrete, and then specific weight and Marshall test were evaluated. These asphalt-PVC mixtures were found to more qualify than traditional, unmodified asphalt mixtures. However, the results indicate that improved pavement performance can be achieved with asphalt-PVC binder.

Keywords: Asphalt concrete, additives to asphalt concrete, waste PVC, modified asphalt.

مقاومة مرض بقع التعفن الأسود على ثمار الطماطم المتسبب عن الفطر *Alternaria alternata*

حليمة محمد فريوان¹

فوزية الفيتوري التريكي

سفيان انقليز

عدنان الراقوبي

الملخص

أظهرت دراسة تأثير المستخلصات على الفطر الممرض *A. alternata* القدرة التثبيطية للمستخلصات المائية لنباتي القرنفل والقرفة، وبتراكيزات مختلفة على النمو الخضري للفطر الممرض، وأحدثت جميع التراكيزات المختبرة لكلا المستخلصين تأثيراً مثبتاً على نمو الفطر الخضري للفطر الممرض، وكان أكثرها كفاءة في تثبيط النمو الخضري للفطر الممرض تركيز 10.0% ثم يليه التركيز 7.5% لمستخلص نبات القرنفل.

كذلك أظهرت جميع عوامل المكافحة الحيوية القدرة على تثبيط النمو الخضري للفطر الممرض *A. alternata* في المزارع المزروجة، وأكثرها كفاءة في تثبيط النمو الخضري للفطر الممرض هو الفطر المضاد *T. harzianum*، وأقلها في تثبيط النمو الخضري الفطر *T. pseudokoningii*.

الكلمات المفتاحية: *T. pseudokoningii* , *A. alternata* *T. harzianum*,

¹قسم علم النبات / كلية العلوم / جامعة مصراتة

1. المقدمة والدراسات السابقة

يعتبر الطماطم من أكثر محاصيل الخضراوات استهلاكاً في العالم بعد محصول البطاطس، حيث يزرع من أجل الحصول على ثمارها الغنية بالعناصر المعدنية، التي يحتاجها الإنسان كالحديد و الفوسفور والكالسيوم، كما أنها غنية بالفيتامينات اللازمة لإمداد الجسم بالنشاط الحيوي، وتنظيم التمثيل الغذائي لاحتوائها على نسبة عالية من فيتامين [12]C، ويعد الجنس *Alternaria* أحد أكبر مسببات المرضية وذو انتشار واسع في الطبيعة، فهو يصيب المحاصيل الزراعية سواء أكان في الحقل أم أثناء النقل أو الخزن، ويصاب بفطر *Alternaria* عدد كبير من الحبوب والفواكه والخضروات، وينتمي لجنس *Alternaria* أكثر من 150 نوع، ومن هذه الأنواع الفطر *A. alternata* الذي يسبب مرض الفحة لسيقان نباتات الطماطم، وكذلك إصابته للثمار والبذور، ومن طرق مكافحة التي تستخدم بنجاح حالياً في مقاومة المسببات المرضية، هي المستخلصات النباتية كبداية واعدة عن طرق المقاومة الكيميائية إذ أثبت العديد منها فعاليتها في مقاومة المسببات الفطرية والبكتيرية [30].

1.1. نبذة عن الفطر *Alternaria sp.*

يعد الجنس *Alternaria* أحد أجناس الفطريات الناقصة Deuteromycetes، ويتميز بانتشاره الواسع في الطبيعة، يعد من أكبر المسببات المرضية للمحاصيل الزراعية سواء أكان في الحقل أم أثناء النقل أو الخزن فهو يصيب عدداً كبيراً من أنواع الحبوب والفواكه والخضروات [20]، يتبع الجنس *Alternaria* أكثر من 150 نوع [36]، وتعتمد أنواع الجنس *Alternaria* في امراضيتها للنبات على إنتاجها للإنزيمات الخلوية الخارجية Extracellular enzymes كالسيلوليز واللايبيز والبروتيناز وغيرها.

يكون فطر *A. alternata* عزل فطري داكن اللون وحوامله كونيديية قصيرة تحمل سلاسل من الجراثيم الكونيديية الكثرية الشكل ذات منقار طويل يصل طوله إلى ثلث طول الجرثومة أحياناً، والجرثومة الكونيديية مقسمة طولياً وعرضياً بعدد من الجدران [38]، ويبقى الفطر حياً في بقايا النباتات المصابة لمدة تتراوح من 10 – 12 شهر في التربة [19]، وترجع القدرة المرضية للفطر *A. alternata* لإنتاج العدد الكبير من الإنزيمات الخارجية Extracellular enzymes و أيضاً نواتج الأيض الثانوية التي تمكنه من غزو النسيج النباتي، وإحداث الإصابة للعديد من العوائل النباتية [16-22-23]، من الإنزيمات التي يفرزها فطر *A. alternata* إنزيم السيلوليز Cellulase،

إنزيم اللايباز Lipase، إنزيم البروتياز Protease، إنزيم الأميليز Amylase، إنزيم البكتيناز Pectinase، إنزيم فينول أوكسيداز [17-21-31-34] Phenol Oxidase.

1.2. التأثير المثبط للمستخلصات النباتية المائية:

أجريت العديد من الاختبارات لتقييم كفاءة عدة أنواع من النباتات المستخدمة كمواد توابل، ومنها مسحوق نبات القرنفل في تثبيط نمو ونشاط الفطريات التي أثبتت كفاءة هذا المسحوق بتثبيط نمو وإنتاج الجراثيم وإنتاج السموم في الفطريات.

أظهرت النتائج التي توصل إليها [11] كفاءة مسحوق نبات القرنفل في التأثير التضادي على حيوية فطري *A. alternata* و *F. oxysporum* من حيث أقطار المستعمرات وإنتاجية الجراثيم في وسط أجار البطاطا والسكر، وأثبتت المستخلصات النباتية المائية (الداتورة والزيتون والريحان) كفاءة في خفض نمو الفطر الممرض، وكان مستخلص الداتورة أكثرها تثبيطاً عند التركيز 25 ملغم/مل اذبلغ % 85.55 تلاه مستخلص الزيتون، ثم الريحان [4]، وأظهرت نتائج [13] أن مستخلص قشور الرمان كان أكثر تأثيراً على نمو الفطر *Alternaria sp.* من الفطر *Rhizoctonia sp.*

1.3. فطر *Trichoderma spp.* كعامل مكافحة حيوية:

بينت نتائج التضاد الحيوي التي تحصل عليها كلا من [3] قدرة الفطر *Trichoderma harzianum* على تثبيط نمو الفطر *A. alternata* إذ بلغت نسبة التثبيط 73.33% وهذا يتفق مع ما توصل إليه [10-28] أن الفطر *T.harzianum* ينتج مواد ابيضيه سامة للفطريات المرضية وهي *Trichodermin* و *Trichodermol* وصبغات الانثراكينون، كذلك لدى هذا الفطر قابلية التنافس على الغذاء والتطفل على الأحياء الأخرى.

كما أشارت العديد من البحوث إلى قدرة المقاوم الحيوي *T.harzianum* على إفراز إنزيمات محللة أو مضادات حيوية مثل *Clgatoxins* و *Trichodermin* و *Emodine* وإفراز مواد ابيضية غازية مثل *Acetaldehyde* [14]، وجد [11] أن الفطر *T. harzianum* له قدرة تضادية عالية ضد الفطر، الفطر الممرض *A. alternata* وأظهرت النتائج أن المقاوم الحيوي *T. Harzianum* كان أسرع نمواً من الفطر الممرض *A. Alternate* إذ غطى نموه كامل مساحة

الطبق دون السماح للفطر الممرض بالنمو، وهذا يعني أن التضاد سجل نسبة 100% ضد الفطر الممرض، أوضح [4]، تأثير عدة عوامل لمكافحة مرض تبقع أوراق الباقلاء المتسبب عن الفطر إذ أثبت المقاوم الحيوي *T. harzianum* كفاءة تضادية عالية مختبريا بلغت % 100 و النتائج التي توصل إليها كل من [6] ، تشير إلى أن نمو الفطر *T.harzianum* قد أعطى درجة تضاد عالية وصلت إلى 100% ضد الفطر *A. alternata*.

1.4. أهداف الدراسة :

- 1- عزل وتعريف المسبب المرضي.
- 2- تقييم القدرة المرضية للفطريات المعزولة على ثمار نبات الطماطم.
- 3- اختبار قدرة بعض المستخلصات النباتية المتوفرة في البيئة الليبية على تثبيط نمو المسبب المرضي أو تقليل لقاحه.
- 4- إيضاح علاقة التضاد أو التطفل بين بعض المصادر البيولوجية المستخدمة كعوامل مكافحة حيوية و المسبب المرضي.

2. المواد وطرائق البحث

2.1.المواد :

2.1.1. جمع العينات:

تم جمع عينات ثمار الطماطم المصابة التي تظهر عليها أعراض وعلامات تعفن *Alternaria* من بعض أسواق الخضروات المحلية بمنطقة مصراتة بليبيا.

2.1.2. ثمار الخضروات المستخدمة في هذه الدراسة:

استخدمت في هذه الدراسة ثمار نباتات الطماطم، والمنتجة في منطقة مصراتة بحيث كانت سليمة من أي خدوش أو إصابات ميكروبية.

2.1.3. الفطريات المضادة المستخدمة في الدراسة

استخدمت في هذه الدراسة ستة أنواع فطرية تابعة لجنس *Trichoderma* وهي *T. harzianum*, *T. pseudokoningii*, *T. koningii*, والفطريات التابع لجامعة أسيوط بجمهورية مصر العربية.

2.1.4. النباتات المستخدمة في تحضير المستخلصات المائية:

استخدمت الدراسة نوعين من النباتات الطبية وهي نبات القرنفل (*Syzygium*) والجزء الذي تم استخدامه البراعم الزهرية ونبات القرفة (*Cinnamomum*) والجزء الذي تم استخدامه القلف.

2.2. طرائق البحث:**2.2.1. العزل Isolation**

تم إحضار عدد 10 عينات مصابة من ثمار الطماطم تظهر عليها أعراض وعلامات تعفن *Alternaria*، ثم غسلها برفق بالماء الجاري، ثم تعقيمها سطحياً باستخدام هيبوكلوريت الصوديوم بتركيز 5 % لمدة دقيقتين، بواسطة مشروط معقم، ثم قطع الأجزاء المصابة إلى أجزاء صغيرة وخاصة من منطقة تماس المنطقة السليمة مع المصابة، ثم غسل القطع بالماء المقطر المعقم مرتين وتجفيفها بين ورق ترشيح معقم، وبإبرة العزل المعقمة يتم نقل القطع إلى أطباق بتري تحتوي على الوسط الغذائي المعقم PDA والمضاف إليه المضاد الحيوي Ampicillin بمقدار 500 مليجرام/لتر، ثم تحضن الأطباق عند درجة حرارة 25 م° + 2 من 3-5 أيام.

2.2.2. التنقية والتعريف Purification and identification

يتم تنقية الفطر المعزول باستخدام طريقة العزل بطرف هيفا [25] Hypha tip Isolation بعد تنقية العزلات التي تم زراعتها على الوسط الغذائي (PDA) وتم التعريف حسب الشكل الظاهري للميسليوم والجراثيم الكونيدية باستخدام المراجع المتاحة [20].

2.2.3. اختبار الأمراض Pathogenicity test

اختبرت أمراضية عزلة من الفطر *Alternaria sp*. المعزولة من ثمار الطماطم لإثبات الشدة المرضية للفطر *Alternaria sp*. على ثمار الطماطم بواقع 4 مكررات، بحيث تقبث الثمار بواسطة الثاقب الفليني (Cork porer) بقطر 10 ملم، ولقحت ثلاثة مكررات بقرص من النمو الفطري المأخوذ من مستعمرة فطرية حديثة النمو عمرها يتراوح من 5-7 أيام، وحقن المكرر الرابع بقرص من الوسط الغذائي بدون نمو الفطري وذلك حسب الطريقة التي وصفها [18-2].

وضع كل مكرر على ورق ترشيح معقم مبلل بماء معقم في كأس زجاجي معقم، ثم غلفت الكؤوس بأوراق القصدير (وتم ذلك في ظروف معملية معقمة)، وحضنت في درجة حرارة 25 ± 2 °م وسجلت الملاحظات يومياً ولمدة أسبوع.

2.2.4. دراسة التأثير المثبط للمستخلصات النباتية المائية على فطر *A. alternata*
استخدمت طريقة قياس قطر المستعمرة التي وصفها كل من [26-29] في تحضير المستخلص المائي ويتم ذلك بأخذ 10 مم من المسحوق الجاف لقلب نبات القرفة والبراعم الزهرية لنبات القرنفل، ووضع في دورق زجاجي سعة 500 مل يحتوي 200 مل ماء مقطر، ثم خلطت المادة النباتية بالمقلب المغناطيسي (Magnetic stirrer) لمدة 15 دقيقة، تركت بعدها العينات لكي تستقر، رشحت بعدها بثلاث طبقات من قماش الشاش لفصل العوالق الكبيرة، ثم جرى الترشيح النهائي باستعمال جهاز الطرد المركزي Centrifuges لمدة 15 دقيقة لفصل العوالق الصغيرة، والحصول على محلول رائق، ثم الحصول بعدها على محلول أساسي وإكمال الحجم إلى 100 مل بالماء المقطر، وتتبع نفس الطريقة في تحضير التراكيز الأخرى، ورشحت المستخلصات بواسطة مرشحات Cellulose acetate Filters ذي مسافات أقطارها $0.2 \mu\text{m}$.

أجري اختبار الفعالية التثبيطية للمستخلصات المائية على الفطر *A. alternata* باستخدام أربع تراكيز لكل مستخلص، وهي (0.0 - 2.5 - 5.0 - 7.5 - 10 %) وأضيفت إلى الوسط الغذائي PDA المعقم بعد تبريده وقبل تصلبه لقت جميع الأطباق بأقراص 8 مم من مستعمرة الفطر في مركز الطبق، ثم تحضن الأطباق بدرجة حرارة 25 ± 2 °م لمدة 4 أيام وبواقع ثلاث مكررات لكل معاملة مع وجود معاملة الشاهد (بدون مستخلص نباتي).

وتم حساب معدل التثبيط في النمو الخضري للفطر بقياس متوسطات أقطار المستعمرات بعد 24 ساعة من التلقيح ولمدة 7 أيام، وحسبت نسب التثبيط وفق المعادلة التالية:

$$\% = \left(\frac{A - B}{A} \right) \times 100$$

حيث إن:

A: متوسط قطر المستعمرة في حالة الشاهد.

B: متوسط قطر المستعمرة في حالة المعاملة بالمستخلص النباتي.

2.2.5. فعالية المكافحة الحيوية لفطر *A. alternata* في المزارع المزدوجة

اختبرت فعالية بعض عوامل المكافحة الحيوية وهي *T. harzianum*, *T. koningi*, *T. pseudokoningii* ضد الفطر الممرض *A. alternata*

بحيث أخذت أقراص بحجم 10 ملم من مزارع حديثة النمو يتراوح عمرها من 5 إلى 7 أيام من الفطر الممرض و الفطريات المضادة، وزرعت في أطباق بتري قطرها 9 سم تحتوى الوسط الغذائي PDA ثم زرع قرص من الفطر الممرض في طرف الطبق، وفي الطرف المقابل له وضع قرص من الفطريات المضادة كلاً على حده، وكذلك تم زرع قرص من الفطر الممرض على الوسط الغذائي PDA واستعمل كشاهد، ثم حضنت الأطباق في درجة حرارة 25 م ± 2 وبعد 5 أيام من التحضين حُسبت نسبة التثبيط حسب المعادلة التي ذكرها [9].

$$\% = \left(\frac{A - B}{A} \right) \times 100 \text{ حيث إن:}$$

A - متوسط قطر المستعمرة في حالة الشاهد.

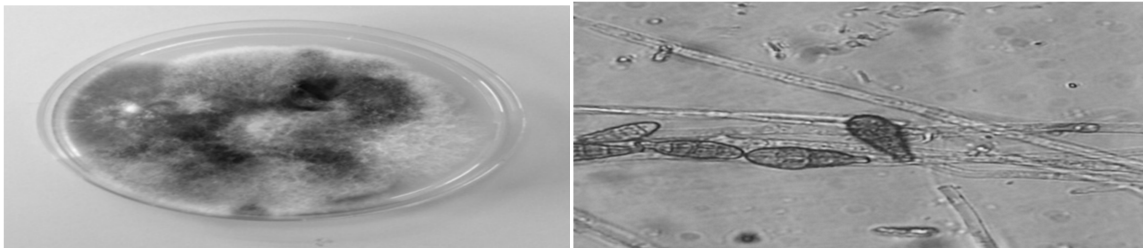
B - متوسط قطر المستعمرة في حالة المعاملة بالفطر المضاد.

2.2.6. التحليل الإحصائي Statistical Analysis

تم تحليل البيانات إحصائياً باستخدام تحليل النباتي (ANOVA One Way) وحددت الفروقات المعنوية باستعمال طريقة أقل فوق معنوي L.S.D.

1. النتائج والمناقشة

3.1. العزل: م عزل وتنقية وتعريف 10 عزلات من الفطر *Alternria sp* من العينات موضوع الدراسة (ثمار الطماطم)، وتم عزل العينات من بعض أسواق الخضروات بمنطقة مصراتة بليبيا، ومن خلال عمليات العزل والتنقية والتعريف تم الحصول على عزلات نقية من الفطر *A. alternata* شكل (1) وهذه النتائج تتفق مع ما توصل إليه الباحث [20].

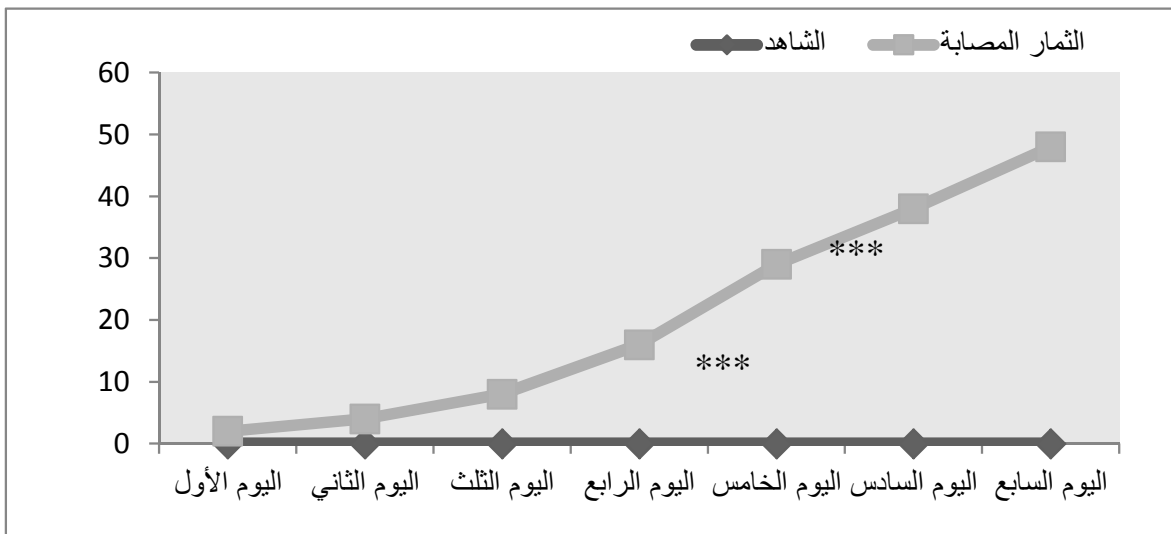


الشكل (1) A- شكل مستعمرة الفطر *A. alternata* على الوسط PDA و B- شكل الميسليوم والحوامل والجراثيم الكونيدية تحت المجهر الضوئي (قوة تكبير x40).

3.2. القدرة المرضية لعزلة الفطر المختبرة:

أظهرت الدراسة أنه عند إجراء العدوى الصناعية بعزلة الفطر *A. alternata* المعزولة من ثمار الطماطم أن هذه العزلة المختبرة استطاعت إحداث مرض عفن الأثرناريا لثمار الطماطم المختبرة، حيث ظهرت بقع الإصابة والميسليوم على الثمار المختبرة، ومن خلال النتائج المبينة بالشكل (2) نلاحظ أن قطر منطقة الإصابة أخذ بالتزايد مع الوقت، وظهرت مناطق الإصابة اعتباراً من اليوم الأول، حيث بلغت 2 ملم، واليوم الثاني بلغت 4 ملم، واليوم الثالث بلغت 8 ملم واليوم الرابع بلغت 16 ملم، واليوم الخامس بلغت 29 ملم، واليوم السادس بلغت 38 ملم، وفي نهاية التجربة في اليوم السابع بلغت 48 ملم، ومن خلال التحليل الإحصائي تبين وجود فروق معنوية عالية جداً مقارنة بالشاهد ابتداء من اليوم الأول وحتى اليوم السابع، وهذا ربما راجع إلى أن ثمار الطماطم هي من الثمار الطرية (لبية)، وقيمتها الغذائية عالية فلقد ذكر [12] أن ثمار الطماطم تحتوي على 1.6- 6.4% من المواد السكرية و 0.3- 1.7% من حمض الليمون والبروتينات وفيتامين C (14-94%) ملجم وفيتامينات A, B1, B2, B6, P, K، وأملاح الحديد والفوسفور والبوتاسيوم والكالسيوم والمغنيسيوم ومواد دهنية وكمية عالية من الماء تصل إلى 94%.

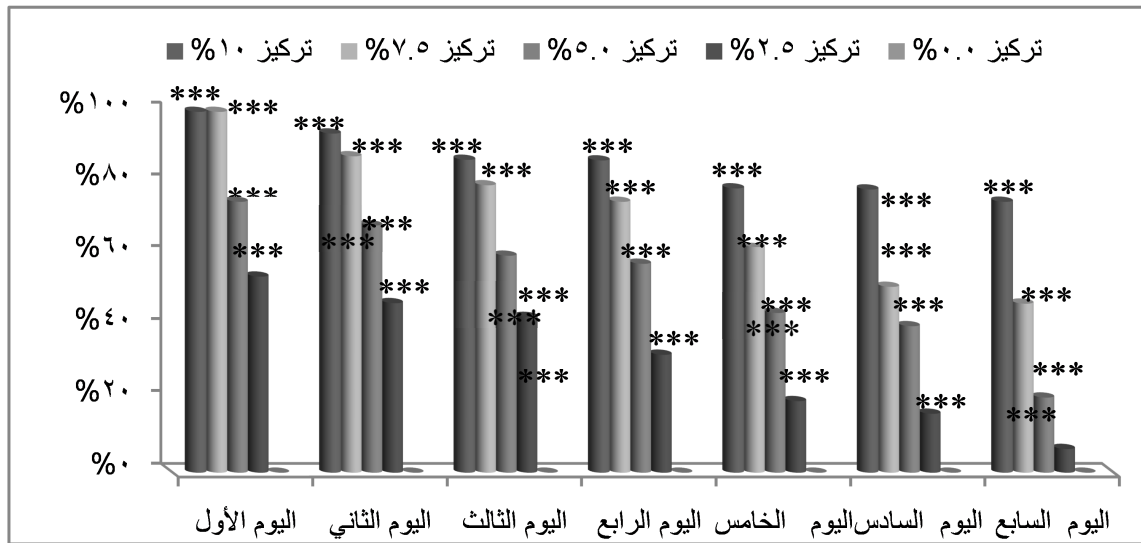
وهذا ربما يرجع إلى قدرة الفطر *A. alternata* على إفراز انزيم الـ α -tomatin والذي له القدرة على تكسير الـ Tomatin وملائمة pH ثمار الطماطم لنمو الفطر [2].



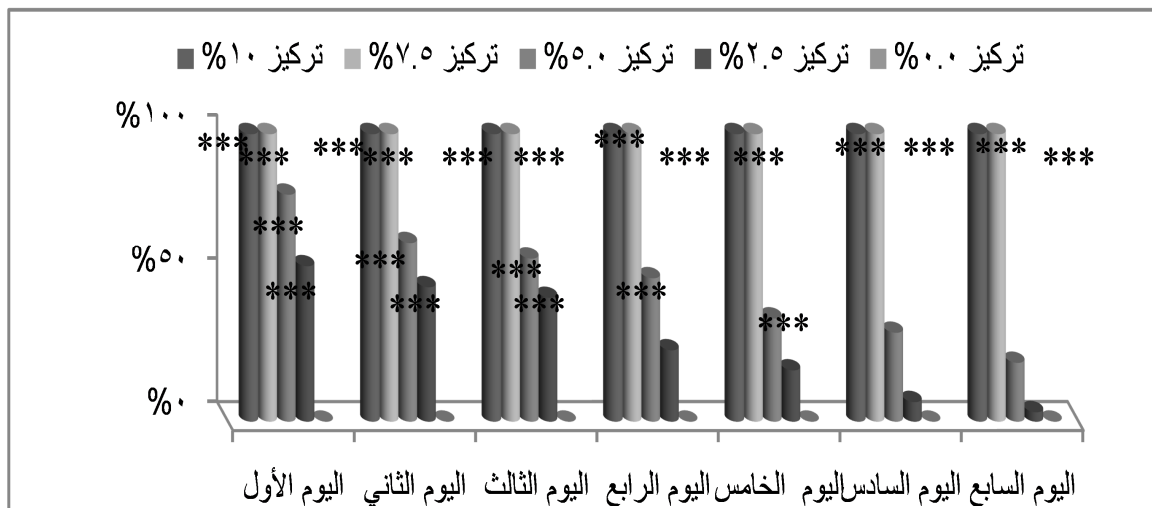
شكل (2) متوسط قطر منطقة الإصابة بالمليتر على ثمار الطماطم بالفطر *A. alternata* من اليوم الأول إلى السابع.

3.3. المكافحة الحيوية:

تشير نتائجنا في هذه الدراسة التي من خلالها تم التعرف على القدرة التثبيطية للمستخلصات المائية لنباتي القرنفل، والقرفة، وبتراكيزات مختلفة (2.5%، 5.0%، 7.5%، 10.0%) على النمو الخضري للفطر الممرض *A. alternata*، كما في الشكل (3-4)، فأظهرت جميع التراكيزات المختبرة لكل المستخلصين تأثيراً مثبطاً على النمو الخضري للفطر الممرض *A. alternata* معملياً، وكان أكثرها كفاءة في تثبيط النمو الخضري للفطر *A. alternata* تركيز مستخلص القرنفل بتركيز 10.0% ويليه التركيز 7.5% من ذات المستخلص ويليه مستخلص القرفة بتركيز 10.0% ويليه التركيز 7.5% من ذات المستخلص، ثم يليه تركيز 5.0% لكل المستخلصين، وحقق أقل نسبة تثبيط للنمو الخضري للفطر الممرض تركيز 2.5% لكل المستخلصين المختبرين. يعزى سبب الكفاءة العالية في التضادية لمسحوق نبات القرنفل إلى امتلاكه عدة مركبات كيميائية، مثل: Amphotericin B, Ketoconazole, Fluconazole and Itraconazole التي تصنع في خلايا نبات القرنفل كمضادات لهجمات الآفات الحشرية، وكذلك المسببات المرضية المختلفة التي تعد الفطريات واحدة من أبرزها [32]، فضلاً عن الدور الكبير الذي يقوم به زيت القرنفل الذي يصنعه النبات -أيضاً- فقد وجد [33] أن زيت القرنفل يحدث تلفاً كبيراً لجدار الخلية الفطرية كذلك يحدث ضرراً في عدة مناطق من الغشاء البلازمي للميتوكوندريا، وغشاء الشبكة الاندوبلازمية، ويعزى السبب في القدرة التضادية لمستخلص المائي لقلف نبات القرفة إلي وجود المواد الفعالة الكلايكوسيدات والتانينات، الراتنجات، الصابونيات والفينولات [15].



شكل (3) تأثير مستخلص نبات القرنفل وبتراكيز مختلفة على النمو الخضري لفطر *A. alternata*



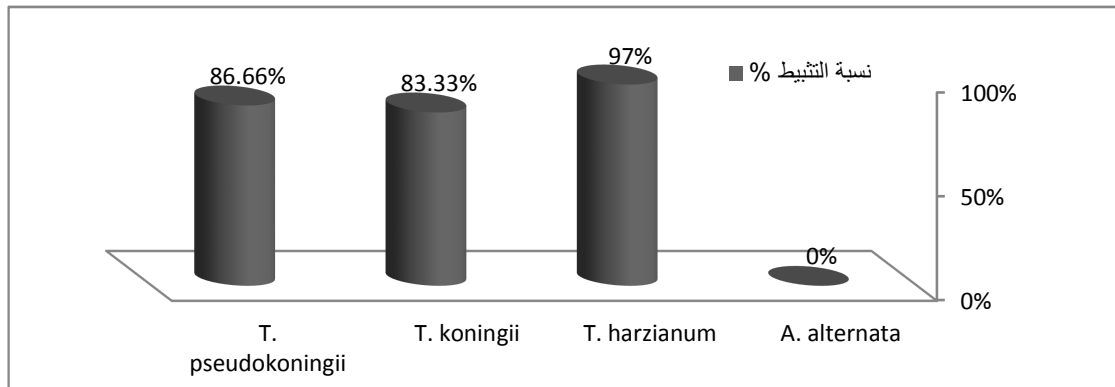
شكل (4) تأثير مستخلص نبات القرفة وبتراكيز مختلفة على النمو الخضري لفطر *A. alternate*

3.4. فعالية المكافحة والسيطرة الحيوية لفطر *A. alternata* في المزارع المزدوجة:

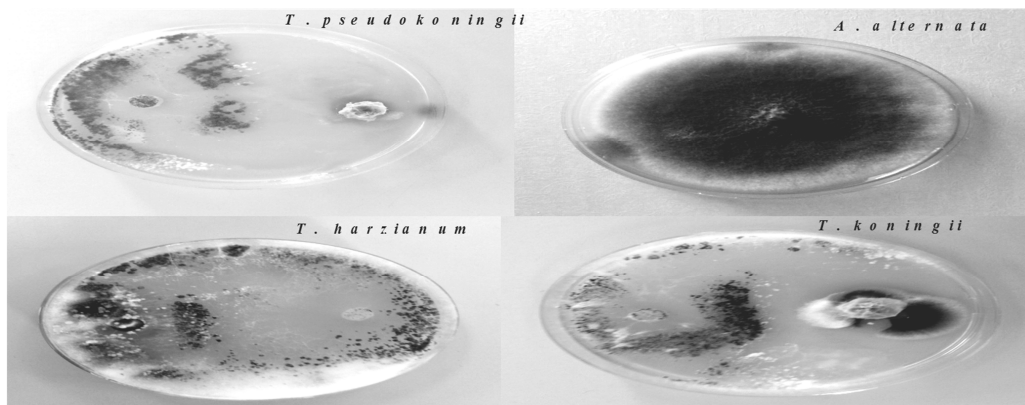
تشير نتائج هذه الدراسة كما في الشكل (5) والشكل (6) إلى أن جميع عوامل المكافحة الحيوية المختبرة كانت قادرة على تثبيط النمو الخضري للفطر *A. alternata* بنسب تتراوح بين 83.33% و حتى 97.00%، وكانت الفروق في جميع المعاملات عالية المعنوية مقارنة بالشاهد حيث سجل الفطر *T. harzianum* أعلى نسبة تثبيط بلغت 97.00% بالمقارنة بالشاهد، يليه الفطر *T. koningii* بنسبة تثبيط بلغت 86.66% بالمقارنة بالشاهد، ويأتي الفطر *T. pseudokoningii* في

المرتبة الثالثة بنسبة تثبيط بلغت 83.33% بالمقارنة بالشاهد. وفي جميع الحالات ثبت أن جميع عوامل مكافحة الحيوية المختبرة لها القدرة على تثبيط النمو الخضري للفطر الممرض المختبر، وكان الأخير عالي الحساسية لها.

إن النتائج المتحصل عليها في هذه الدراسة تتفق إلى حد كبير مع ما توصل إليه كل من [3-4-6] ولقد اقترحت العديد من الآليات لتوضيح التأثير التضادي، والقدرة التثبيطية للفطريات المستخدمة كعوامل مكافحة حيوية وخاصة تلك التابعة لجنس *Trichoderma* (1) النمو السريع على الوسط الغذائي باتجاه العائل كفطر مترمم نشط ليكبت، أو يضع حد لنمو الفطر الممرض [27]، (2) إفراز مواد سامه مثل الفييريدين [39] Viridin، كذلك يفرز Sesquiterpin Gliovivin, Gliotoxin, Viridio-Heptelidic acid, Gliocladic acid, Valinotricin, [37]، (3) إفراز بعض المواد التضادية الأخرى كنواتج ايضية أو افراز الإنزيمات والتي بدورها توقف نمو العديد من الممرضات [24].



شكل (5) : التأثير التضادي لبعض عوامل مكافحة الفطرية على النمو الخضري للفطر *A. alternata*



شكل (6) التأثير المثبط لبعض عوامل مكافحة الفطرية للنمو الخضري لفطر *A. alternata* لمدة 7 أيام

4. التوصيات

1- من خلال نتائج العزل والتعريف، اتضح أن الفطر *A. alternata* هو من أحد أكبر المسببات المرضية لتعفن ثمار الطماطم، والذي يوجب الاهتمام بعمليات الجني والنقل والتخزين والتسويق لتقليل الفاقد الناتج عن الإصابة بالفطر *A. alternata*.

2- استخدام المستخلصات النباتية في مكافحة الأمراض النباتية وخاصة بعد الحصاد.

المراجع

- 1- ابوزيد نصر الشحات (1988). النباتات العطرية ومنتجاتها الزراعية والدوائية، الطبعة الأولى، الدار العربية للنشر والتوزيع، القاهرة- مصر.
- 2- أبوشعالة، فرج على (2000). بعض تأثير الفطرين على الطماطم صنف، رسالة ماجستير - جامعة مصراتة - ليبيا، 72ص.
- 3- الاسدي، رمز مهدي صالح و السعدون، عبدالله حمود (2011). دراسة للفطر *Alternaria alternata* كمسبب لمرض خياس طلع نخيل التمر - مجلة البصرة لأبحاث نخلة التمر المجلد 10 :العدد:2.
- 4- جلال الدين، أنفال مؤيد و التكريتي، نجلاء طارق و يونس، نضال ذنون (2006). تأثير المستخلصات المائية لبعض النباتات في مقاومة الفطر *Alternaria alternata*، مجلة علوم الرافدين، المجلد 17، العدد 10، خاص بعلوم الحياة، ص 82-89.
- 5- نخيلان، عبد العزيز مجيد(2009). الفطريات، الطبعة الأولى، دار دجلة للطباعة والنشر- عمان، الأردن.
- 6- رمضان، نديم أحمد و اللشي، نجوي بشير (2006). تأثير المقاوم الحيوي *Trichoderma Gliocladium* في الفطريات المعزولة من بذور السمسم، مجلة التربية والعلم، مجلد 18، العدد 4.
- 7- سرحان، عبد الرضا طه و البياتي، ماجد هزاع (1991). التضاد لحيوي للفطر *Alternaria alternata* باستخدام بعض الفطريات والبكتريا. مجلة العلوم الزراعية. 22 (1) : 206 - 215.
- 8- سلامة، فوزي محمد (1994). تصنيف النباتات الزهرية، الطبعة الأولى، منشورات جامعة عمر المختار، البيضاء - ليبيا.
- 9- شعبان، عواد و الملاح، نزار مصطفى(1993). المبيدات، دار الكتب للطباعة والنشر، جامعة الموصل، 250 صفحة.
- 10- طه، موسى ابراهيم (1988). مكافحة الحيوية لتعفن جذور الباقلاء. اطروحة ماجستير - كلية العلوم، جامعة صلاح الدين، اربيل - العراق.
- 11- عمران، زيدان خليف و المعموري، إشراق عبد الأمير (2008). تقويم كفاية النواتج الطبيعية لمجموعة من النباتات في حيوية فطري *Alternaria alternata* و *Fusarium oxysporium* مجلة العلمية لجامعة بابل vol:16، 1414-421:(no):pp.
- 12- العويدات، محمد عبود و الشيخ، عبد الله محمد (1984). المحاصيل الزراعية في المملكة العربية السعودية، الطبعة الأولى، دار المريخ للطباعة والنشر - السعودية.
- 13- قيثار، رشيد مجيد و الشطي، صباح مالك حبيب (2002). تأثير الفعالية التضادية لبعض المستخلصات النباتية على نمو الأحياء المجهرية، مجلة التقني، المجلد الثامن عشر، العدد 3.
- 14- اللشي، نجوي بشير (2003). المقاومة المتكاملة لبعض أمراض جذور السمسم الفطرية في محافظة نينوي، اطروحة دكتوراه، جامعة الموصل، الموصل - العراق.

15- هاشم، عبد الكريم جاسم و علي، وصال هشام و القيسي، مهدي ضد(2008). التأثير التثبيطي للمستخلص الزيتي لنبات القرفة *Cinnamomum zeylonicum* في نمو وانتاج الافلاتوكسين من الفطر *Aspergillus flavus*.

16- **Aba Alkhail, A.A. (2005).** Antifungal activity of some extracts against some plant pathogenic fungi. Pak. J. Biol. Sci. 8(3):413-417.

17- **Agrios, G.N.(1988).** Plant pathology. 3rd ed. U.K.edition published by Academic Press(London).

18- **Budage , S.P.; Mcquilken, M.P.; Fenlon, J.S. and Whipps, J.M. (1995).** Use of *Coniothyrium minitans* and *Gliocladium Virens* For Biological Control of *Sclerotinia sclerotiorum*.

19- **Dubey, S. C. and Patel, B., (2000).** Mode of perpetuation and spread of alternaria blight of broad bean, Indian Phytopathology. 53(2): pp.175-177. (Abst).

20- **Ellis, M.B.(1976).** More dematiaceous hyphomycetes. Common wealth Agricultural Bureau, Kew, England.

21- **El-Said, A.H.M. (2001).** Phyllosphere and phylloplane fungi of banana cultivated in Upper Egypt and their cellulolytic ability. Mycobiology 29(4);210-217.

22- **Fanta, N.; Ortega, X. & Perez, L. (2003).** The development of *Alternaria alternata* is prevented by chitinase and B-1,3-glucanases from *Citrus limon* seedling. Biol. Res. 36:411-420.

23- **Fawzi, E.M.; Khalil, A.A. & Afifi, A.F. (2009).** Antifungal effect of some plant extracts on *Alternaria alternata* and *Fusarium oxysporum*. Afr. J. Biotechnol. 8(11): 2590-2597.

24- **Fiddaman, P.J. and Rossal, S. (1993).** The production of antifungal volatiles by *Bacillus subtilis*. J. Appl. Bacteriol., 74: 119-126.

25- **Hansen, H.N. (1926).** A simple method of obtaining single spore culture Science, 64:384.

26- **Harborne, J.B. (1984).** Phytochemical methods. A guide to Modern techniques of plants analysis. 2nd.ed. London , New York ,Chapman and Hall.

27- **Iqbal, S.M. and Akhtar, C.M. (1987).** Biological control of sugarcane red.

28- **Ishikawa , H., OK. T. and Kiriyaama , H., (1976).** The function of

Antifungal compound prepared by some *Hypocrea* species to wood rotting fungi. Review of plant

29- **Ladd, H.L.; Jacobson, M. and Buriffim, C. (1987).** Beetles extract from Neem tree as feeding deterrents. J Econ. Entomol. 71:803-810.

30- **Morsy, T.A., Shoukry, A., Mazyad, S.A. and Makled, K.M., (1998).** The effect of the volatile oils of *Chenopodium ambersioides* and *Thymus vulgaris* against the larvae of *Lucilia serucala* (Meigen), J. Egypt Soc. Parasitol., 28: pp.503-510.

31- **Moubasher, A.H.(1993).** Soil fungi in Qatar and other Arab countries. The Scientific and Applied Research Centre Uni. Qatar, pp 566.

- Nzeako, and B.Al.Lawati, ,(2008).**Comparative studies of antimycotic -32 potential of Thyme and Clove oil extracts with antifungal antibiotics on *Candida albicans*,African journal of biotechnology,7,1612
- Parekh, J.; Jadeja, D. and Chanda, S. (2005).** Efficacy of aqueous and - 33 methanol extracts of some medicinal plants for potential antibacterial activity. Turk J. Biol. 29: 203 - 210.
- Patil, M. & Shastri, N.V.(1985).** Purification and properties of protease -34 produced by *Alternaria alternata* (Fr.)Keissl.,regulation of oroduction by fructose. J. Biosci. 9(1&2):1-11.
- Pattana, M. P. & Strange, R.N.(1999).** Identification and toxicity of -35 *Alternaria brassicicola* , the causal agent of dark leaf spot disease of *Brassica* species grown in Thailand. Plantpathology 48:749-755.
- Rotem, J.(1994).** The genus *Alternaria*, biology, epidemiology and -36 pathogenicity. APS Press, St Paul, Minnesota, pp:1-325.
- Smith, V.L.; Wilox, W.F. and Harman, G.E. (1990).** Potential for biological -37 control of Phytophthora root-rot and crown rots of apple by *Trichoderma* and *Gliocladium* sp. Phytopath. 147 (2): 119-124. (c.f. Rev. Pl. Path. 78 (8), 5118, 1999).
- Thomma, Bart P.H., (2003).***Alternaria* spp. from general saprophyte to – 38 specific parasitie. Mol. Pl. Pathol. pp. 225-236.
- Turner, W.B. (1971).** Fungal metabolites. Academic Press London. New York- 39 446 pp.

Control of Black Rot Disease on Tomato Fruit Caused by *Aternaria alternata*

Halima, M. Freewan

Fuzia F. Altraiki

S. Englaiz

A. Alragubii

Abstract

All tested concentration of plant extracted showed inhibitory effect on *A. alternata* growth, The *Syzygium* extract showed the highest growth inhibition of *A. alternate* of 10% , while the *Zeylanicum* extract showed less effect, and all biocontrol agents were tested on dual culture, showed the ability of experimental antagonistic against *A. alternate*, *T. harzianum* was the best biocontrol agent, while the *T. pseudokoningii* was the least inhibitor agent.

Keywords: *A. alternate*, biocontrol agents, antagonistic and *Syzygium* extract

تأثير المستخلصات المائية الحارة والباردة لأوراق نباتي الريحان والزعتر على نمو فطر *Aspergillus niger*

فتحية محمد أبوجناح¹

فوزية الفيتوري التريكي²

الملخص

تم بهذا البحث دراسة تأثير المستخلصات النباتية المائية الحارة والباردة، لأوراق نباتي الريحان *Ocimum basilicum* والزعتر *Thymus serpyllum*، على الفطر *Aspergillus niger*، والنامي على الوسط الغذائي (PDA) Potato dextrose agar عند درجة حرارة $2 \pm 25^{\circ}\text{C}$. وتبين من هذه الدراسة أن المستخلص المائي الحار لنباتي الزعتر والريحان كان أكفأ المستخلصات في تثبيط نمو الفطر *A. niger* بنسبة (67.8 %، 06.66 %) على الوسط الصلب على التوالي.

في حين أعطى المستخلص المائي البارد لكل النباتين نسبة تثبيط بلغت (66.22 %، 45.3 %) على الوسط PDA على التوالي.

الكلمات المفتاحية: المستخلص المائي الحار والبارد لأوراق نباتي الريحان والزعتر _ فطر *Aspergillus niger*

¹قسم علم النبات – كلية العلوم – جامعة مصراتة

²قسم علم النبات – كلية العلوم – جامعة مصراتة

المقدمة

إنَّ معظم المبيدات الكيميائية الفطرية تعد ملوثة للبيئة، وسامة للإنسان والحيوان، ومؤثرة بشكل سلبي على أحياء التربة الأخرى، وزيادة عدد السلالات الفطرية المقاومة لفعل المبيدات الكيميائية، إضافة إلى تردي كفاءة قسم منها، فقد دفع هذا الأمر بالمؤسسات الزراعية البحثية إلى إيجاد حلول بديلة عن طريق استخدام النواتج الطبيعية ؛ للسيطرة على مسببات الأمراض النباتية، فقد كان لاستعمال المستخلصات النباتية الجانب الكبير من الاهتمام في مكافحة العديد من مسببات أمراض النبات الفطرية، لما تحتويه هذه المستخلصات من مواد فعالة ذات صفات مرغوبة بيئياً، كتحللها السريع وسميتها القليلة، وتخصصها العالي، ويعد نباتي الريحان والزعتر من النباتات المستخدمة ؛ للتخلص من بعض الأمراض الفطرية التي تصيب النبات.

مع العلم من أن استخدام المستخلصات النباتية في مقاومة أمراض النبات يعود إلى زمن بعيد، إلاَّ أنه لاقى اهتماماً كبيراً في السنوات الأخيرة، حيث استخدمت مستخلصات النباتات والأعشاب الطبية، كمصادر لإنتاج العقاقير الطبية أو كمصدر للمواد الفعالة، التي تدخل في تركيب الدواء، فقد أجريت دراسات كثيرة حول تأثير المستخلصات النباتية وما تحويه من مواد فعالة في تثبيط فعالية ونمو الفطريات، والذي جذب الاهتمام بهذه المستخلصات هو قلة مقاومة المسبب المرضي لها، فلها فعالية عالية في تثبيط نمو الفطر المسبب للمرض.

وتتملك المقاومة الحيوية لأمراض النبات الحد الأدنى من التأثيرات العكسية على العمليات الفسيولوجية في النباتات، كما أن لها القليل من المخاطر البيئية، بسبب تحول النواتج النهائية بسهولة إلى مواد عضوية شائعة، وتعتبر المشاكل التي تنجم عن استخدامها أقل خطورة على صحة الإنسان والحيوان، مقارنة بالبدائل الصناعية [7، 18]، ومن هذه النباتات المستخدمة نبات الريحان (Sweet basil) *Ocimum bashlicum*، الذي ينتمي للعائلة Lamiaceae، وهو من الأعشاب المستخدمة في المطبخ كنباتات زينة، كما تحتوي النباتات التي تعود إلى هذه العائلة على خصائص صيدلانية مثل : الزيوت الأروماتية، التي تتكون في أوراقها وتستخدم كمضادات أكسدة، كما تحتوي بذورها على مواد شبيهة بالمضادات الحيوية [14] .

كما أن نبات الريحان (الحبق) *O.basilicum*، تستخدم منه الأوراق والأزهار كنباتات عطرية، وطاردة للغازات المعوية، وإدرار اللبن، واضطرابات المعدة، ومنتشط للأعصاب، وكذلك في علاج الحمى الناتجة عن لسع الحشرات والزواحف مثل: لدغة الأفعى، وأيضاً يستخدم كعلاج ضد فقد حاسة الشم والالتهابات الجلدية. [1 , 9].

كذلك من النباتات المستخدمة نبات الزعتر الذي ينتمي للعائلة Lamiaceae، وهو من النباتات الطبية شائعة الاستعمال في التداوي بالأعشاب، حيث أنه يحتوي على زيت طيار ذو رائحة عطرية وعلى مواد فينولية أهمها Thymo، والتي يعزى إليها المفعول الطبي [20].

ولغرض التحري عن مستخلصات نباتية فعالة في هذا الجانب، فقد كان هدفنا هو معرفة كفاءة مسحوق أوراق (الريحان والزعتر) ومستخلصهما المائي في تثبيط نمو بعض الفطريات مثل فطر (*Aspergillus niger*).

المواد وطرق العمل

أولاً : جمع العينات:

1_ مكان وتاريخ الجمع :

تم جمع أوراق نباتي (الريحان والزعتر) خلال بداية شهر (11) لعام 2012 من منطقتي (الخمس _ الغيران).

2 _ وقت أخذ العينة :

تم تحديد الوقت الأمثل لأخذ العينات، ويختلف الوقت باختلاف المادة المراد استخلاصها.

3 _ اختيار العينة :

تم اختيار العينة السليمة الخالية من الأمراض، وتم أخذ الأعضاء السليمة، التي لا يشاهد عليها أعراض نقص ظاهرية.

4 _ تنظيف العينة :

تم تنظيف الأوراق النباتية لأوراق الريحان بالقطن جيدا، ثم وضعها في مكان بعيد عن أشعة الشمس والغبار، وتركت لعدة أيام حتى تجف تماما، ثم سحقت الأوراق الجافة في المحرك الكهربائي.

5 - عملية الحفظ :

تم وضع العينة في أكياس بلاستيكية، وحفظت في الثلاجة عند درجة حرارة (4 م°) حتى وقت الاستخلاص.

ثانيا : التعرف على العينة النباتية :

لقد تم التعرف على الاسم العلمي للنباتات المدروسة، بالتعاون مع قسم النبات بكلية العلوم جامعة مصراتة.

ثالثا : الفطر المستخدم : فطر [3 *Aspergillus niger*.]

حيث تم عزل هذا الفطر من التربة، ثم التعرف عليه بمركز البحوث الزراعية بـ (جمهورية مصر العربية)، وهو من الفطريات الزقية *Ascomycetes*، ويتميز بسبورات سوداء اللون، وهو ينتشر بشكل واسع، ويسبب أمراض للنباتات كمرض العفن الأسود على (البصل - العنب _ الفول السوداني)، أما تصنيف هذا الفطر فهو كالتالي :

Kingdom : Fungi

Phylum : Ascomycota

Subphylum : Pezizomycotina

Class: Eurotiomycetes

Family: Trichocomaceae

Genus : *Aspergillus*

Species : *niger*

صنف الفطر *A. niger* حسب ماأوردته [13]

رابعاً : الوسط الغذائي المستخدم للفطر :

(PDA) Potato dextrose agar.

هذا وقد رشحت المستخلصات الباردة والحارة لأوراق نباتي الريحان والزعتر بثلاث طبقات من قماش الشاش، ثم أجري الترشيح النهائي باستعمال جهاز الطرد المركزي للحصول على المحلول الرائق [2 , 7]، وتم تعقيمه باستخدام مرشحات سليلوزية، وبالتالي كان تركيز الراشح في النباتين 10 %.

وقد قدرت نسبة التثبيط حسب المعادلة التالية:

$$\text{نسبة التثبيط} = \frac{\text{متوسط قطر المقارنة} - \text{متوسط قطر المعاملة}}{100} \times 100 \quad [8]$$

متوسط قطر المقارنة

النتائج والمناقشة

أظهرت نتائج دراسة التأثير المثبط للمستخلصات المائية الباردة، والحارة لنباتي الريحان *O. brasiliicum* أو الزعتر *T. serpyllum* على الفطر *A.niger*، تأثيراً مثبطاً على الوسط الغذائي الصلب PDA، وكانت على النحو الآتي:

أولاً : تأثير المستخلص المائي الجاف الحار لأوراق نباتي الريحان والزعتر على الوسط الغذائي PDA في تثبيط نمو الفطر *A. niger* _:

أظهرت النتائج أن هناك نشاط ومثبط، ضد الفطر *A. niger* على الوسط PDA فبلغ متوسط قطر المستعمرة في مستخلص نبات الريحان (الحبق) 2.8 ملم، حيث ثبت نمو الفطر بنسبة (66.6 %) أما قطر المستعمرة في نبات الزعتر 2.65ملم، حيث ثبت نمو الفطر بنسبة (67.8 %)، مقارنة بالشاهد والذي بلغ متوسط قطر المستعمرة فيه 8.25ملم، وبنسبة مئوية للنمو (91.6 %)، كما هو موضح بالجدول (1) والشكل (5).

ثانياً : تأثير المستخلص المائي الجاف البارد لأوراق نباتي الريحان والزعتر على الوسط PDA، في تثبيط نمو الفطر *A.niger* _:

فكان هناك نشاط ومثبط ضد الفطر *A. niger* على الوسط PDA، فبلغ متوسط قطر المستعمرة في مستخلص نبات الريحان 5.8 ملم، بنسبة مئوية (22.6%)، أما نبات الزعتر فبلغ متوسط قطر المستعمرة 4.1 ملم، وبنسبة مئوية (45.3 %)، مقارنة بالشاهد والذي بلغ متوسط قطر المستعمرة فيه 7.5 ملم، وبنسبة مئوية (83.3 %)، كما موضح بجدول (1) والشكل (6).

وهذه النتائج تتفق مع ما توصل إليه [10] من استخدام المستخلص المائي الحار والبارد لأوراق نبات السدر *Zizphusspin giti*، على نمو بعض الفطريات المعزولة من بعض المواد الغذائية، حيث أظهرت النتائج ارتفاع معدلات حفظ التلوث بالفطريات، إذ بلغت النسبة المئوية للتثبيط (38.73 %، 34.0 %) في المستخلص المائي الحار والبارد على التوالي.

وهذه النتائج تتفق مع ما توصل إليه [5]، بأن المستخلص المائي للزعتر بعد التجفيف ثبط نمو الفطر بنسبة 77 % . وقد يرجع ذلك إلى تركيز المادة الفعالة في نبات الزعتر بعد التجفيف. أيضا تتفق النتائج السابقة مع ما توصل إليه [11] من دراسة التأثير المثبط للمستخلصات المائية للزعتر على الفطر *A. niger* عند التركيز 25 ملغم / مل، حيث بلغت نسبة التثبيط 86.2 %.

واتفقت نتائج هذا البحث مع ما توصل إليه [8] في دراسة التأثير التثبيطي لبعض المستخلصات المائية لمجموعة من النباتات، التي من ضمنها نبات الزعتر ضد الفطر *Geotrichum candidum*، حيث كانت نسبة التثبيط المئوية (88.5 %) .

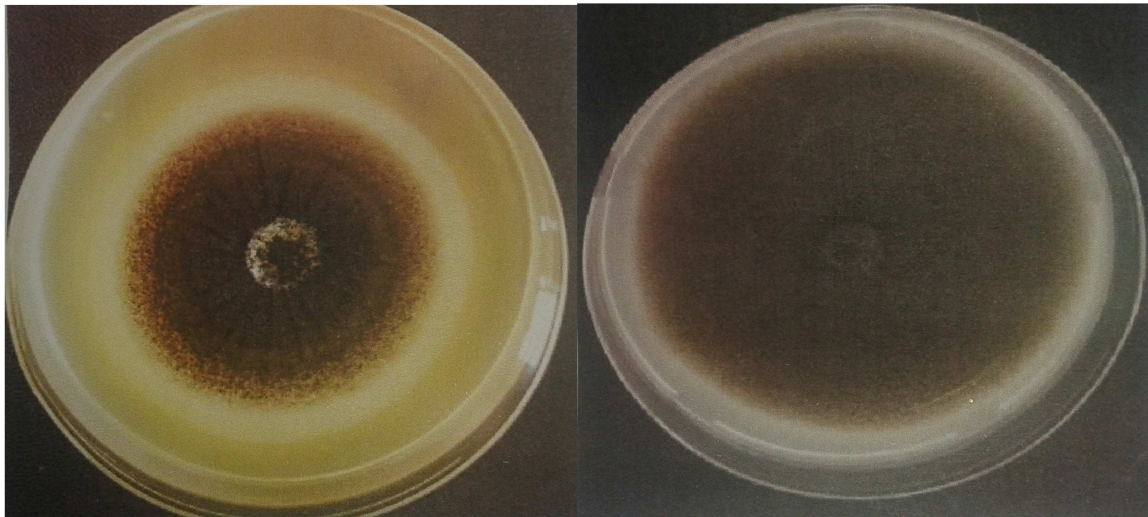
قد يعزى هذا التأثير المثبط لإحتواء نبات الزعتر على الفينولات، كالثيمول Thymol والكارفاكرول Carvacrol المثبطة، أو الفاتلة للأحياء المجهرية كالفطريات. [18]

كما اتفقت هذه النتائج مع ما توصل إليه [16] من أن استخدام مستخلص أوراق الريحان، أدى إلى خفض نمو العزل الفطري للفطريات المسببة لموت بادرات وتعفن جذور الباقلاء، والتي من ضمنها (*Alternaria solani _ F. solani*)، بنسب 61 و 65.5 % على التوالي، عند استخدام 2 % من مستخلص الريحان، وأدى التركيز 8 % إلى خفض في نمو العزل الفطري بمقدار 75.5 و 85.5 % نسبة المقارنة.

ربما تفسر هذه النتائج إلى احتواء المستخلص المائي لأوراق الريحان على مركبات فعالة مثل: التانينات والبوليفينولات والتريينويدات والقلويدات، التي تمتلك تأثيراً مثبطاً تجاه الأحياء المجهرية [15]، قد يعزى هذا أيضاً إلى فعالية المركبات الفينولية لهذا النبات، والتي تعتمد على تنشيط الأنزيمات المسؤولة عن التفاعلات الأيضية الأساسية، بتداخلها غير المتخصص مع البروتينات، مما يؤدي إلى نسخ البروتين، ومن ثم عدم مقدرة الأحياء المجهرية على الاستمرار بالنمو [17].

الجدول (1) التأثير المثبط للمستخلصات المائية المختلفة لنباتي الريحان والزعتر على فطر *A.niger*

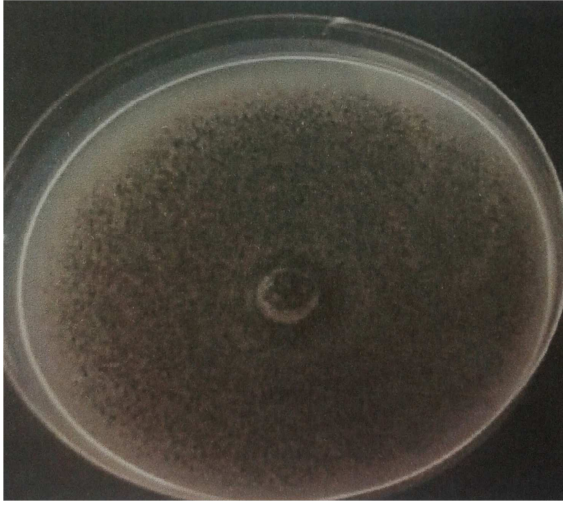
نوع المستخلص	متوسط أقطار المستعمرات (سم)	النسبة المئوية للتنشيط %
الشاهد	8.25	0
المستخلص المائي الحار للريحان.	2.8	66.06
المستخلص المائي الحار للزعتر.	2.65	67.8
المستخلص المائي البارد للريحان.	5.8	22.66
المستخلص المائي البارد للزعتر.	4.1	45.3



الشاهد

المستخلص المائي الجاف البارد

شكل (1) التأثير المثبط للمستخلص المائي الجاف البارد لنبات الريحان على الفطر *A. niger*

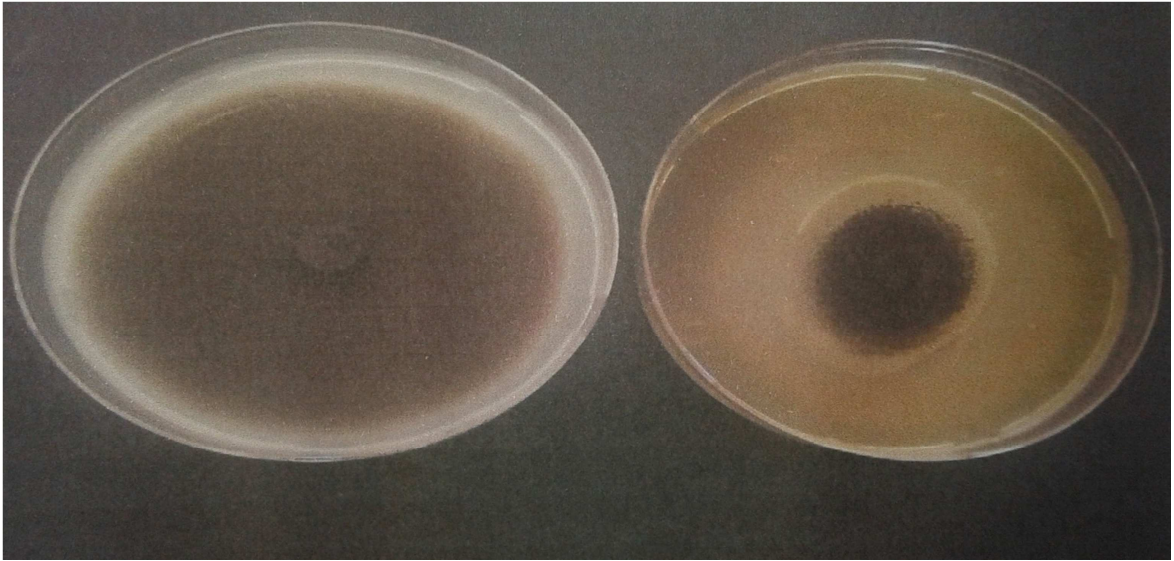


الشاهد



المستخلص المائي الجاف الحار

شكل (2) التأثير المثبط للمستخلص المائي الجاف البارد لنبات الزعتر على الفطر *A. niger*



الشاهد

المستخلص المائي الجاف الحار

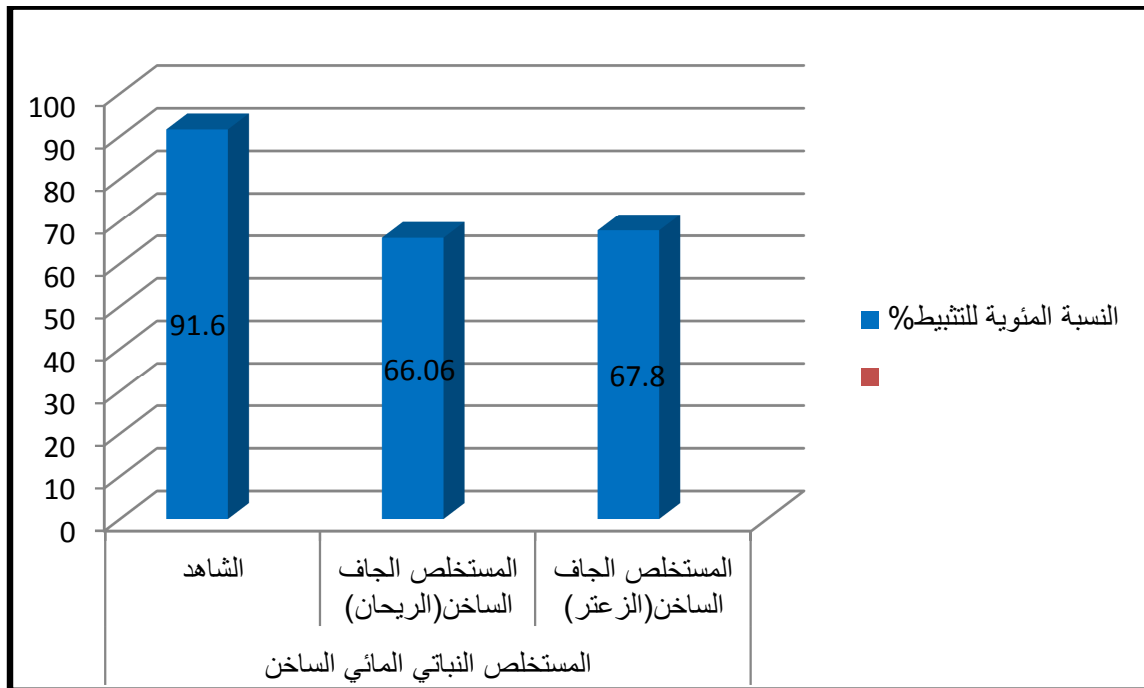
شكل (3) التأثير المثبط للمستخلص المائي الجاف الحار لنبات الريحان على الفطر *A. niger*



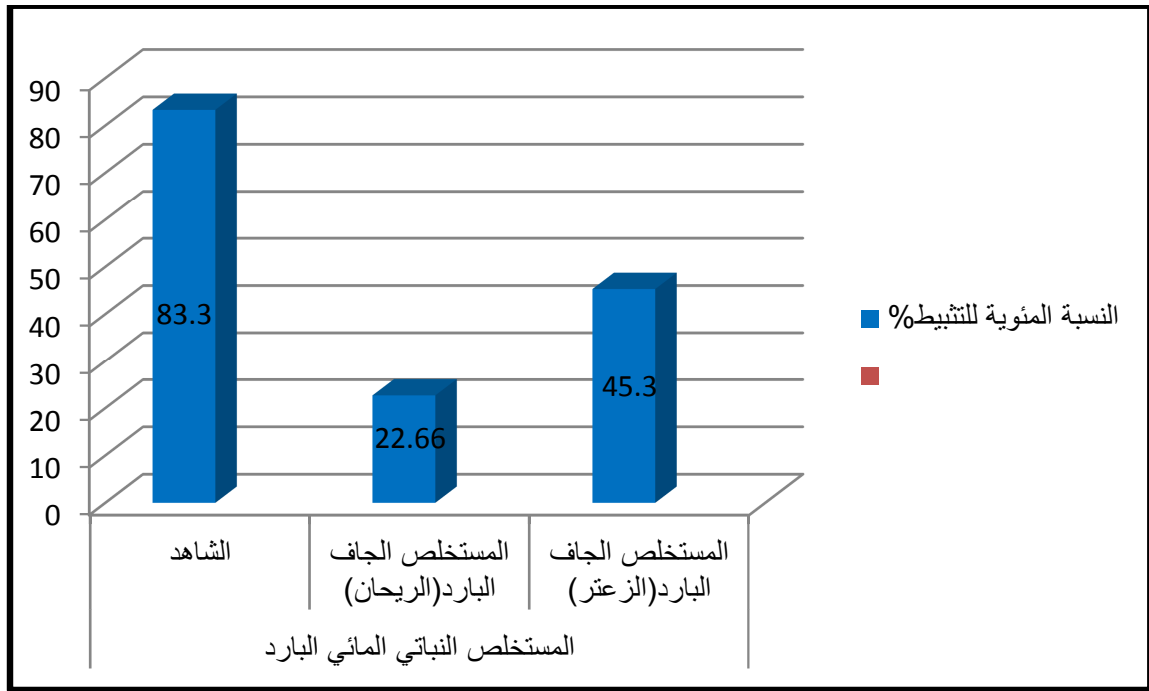
الشاهد

المستخلص المائي الجاف الحار

شكل (4) التأثير المثبط للمستخلص المائي الجاف الحار لنبات الزعتر على الفطر *A. niger*



شكل (5) تأثير المستخلص المائي الحار لنباتي الريحان والزعتر على الفطر *A. niger*



شكل (6) تأثير المستخلص المائي البارد لنباتي الريحان والزعتر على الفطر *A. niger*

المراجع

- 1_ أبوزيد الشحات نصر : النباتات العطرية ومنتجاتها الزراعية والدوائية، الطبعة الأولى - الدار العربية للنشر والتوزيع، القاهرة، 437 ص، (1988).
- 2_ القاضي عبدالله عبدالحكيم، بثينه صفيه محمد الرماح : استعمالات بعض النباتات في الطب الشعبي الليبي، الجزء الأول - الطبعة الأولى، بنغازي، (1988).
- 3_ البوني عبدالعزيز محمد : أساسيات الفطريات العملي، قسم النبات - كلية العلوم جامعة طرابلس الطبعة الأولى، (1990).
- 4- محمد، صالح عيسى : بعض المستخلصات النباتية على الفطريات المنتجة لسموم الأفلاتوكسين، أطروحة دكتوراه، كلية الزراعة والغابات، جامعة الموصل، العراق، (1999).
- 5_ العنزي، مشعل علي محمد : دراسة التآلف بين مستخلص الثوم ومستخلصات نباتات طبية ضد بعض الفطريات الممرضة للإنسان، رسالة ماجستير - كلية العلوم - جامعة الموصل _ العراق، (2001).
- 6 - سحر ملص : علم العقاقير والنباتات الطبية، عمان - الأردن، الطبعة الأولى، (2002).
- 7- سرحان، عبدالرضا طه : تداخل إضافة مستخلصات أوراق النعناع مع الفطريات ذات الخاصية التضادية على الفطريات المرافقة لبذور البقوليات. مجلة وقاية النبات العربية. 24 (2)، 118 - 124، (2006).
- 8- العامري، هديل أحمد ومحمد، صالح عيسى : دراسة التأثير التثبيطي لبعض المستخلصات المائية ضد الفطر *Geotrichum candidum*. مجلة علوم الرافدين _ المجلد (17) - العدد (10) - الصفحة (90 - 99)، (2006).

- 9 - البحيي، سامي بن عبد العزيز : دور المستخلصات النباتية الطبيعية في مقاومة الفطريات المسببة للأمراض النباتية، رسالة إكمال لمتطلبات درجة الماجستير في العلوم تخصص أحياء دقيقة - قسم النبات والأحياء الدقيقة - كلية العلوم - جامعة الملك سعود، (2007).
- 10 - حسين سلوى حمزة، يحيى و داد هاشم : تأثير الستخلص المائي والكحولي لأوراق نبات السدر على نمو بعض الفطريات المعزولة من بعض المواد الغذائية في الأسواق المحلية في مدينة نجف الأشرف. مجلة جامعة ذي قار - المجلد (6) - العدد (4) -الصفحة (86)، (2011).
- 11- العساف شفاء طيار، النعيمي عبد الكريم سليمان، محمد صالح عيسى : التأثير المثبط لمستخلصات بعض النباتات الطبية في فطر *Aspergillus niger*، رسالة ماجستير، كلية العلوم - جامعة الموصل- العراق، (2011).
- 12- عباس ياسر خضير، شمخي بسام مزيد : تأثير مستخلصات بعض النباتات الطبية ضد الفطريات الجلدية، مجلة كلية التربية - المجلد (2) - العدد (1) - الصفحة (232)، (2012).
- 13- Alexopoulos, c.j. and Mims , c. w. Introduction mycology 3 ed., John wiley and sons , New York (1979).
- 14- Bais. H. P.; Travis , S. ;Walker , H. P. ; Schweizer ; Jorge. M.v. Root specific elicitation and antimicrobial activity of rosmarinic acid in hairy root culture of *Ocimum basilicum* pl. Physiol. Biochem. 40 , 983 _ 995.(2002).
- 15- Cowan, M. M. Plant products as antimicrobial agents clinical microbiology reviews , 12 , 564 , 582. (1999).
- 16- EL- Mougy , N. S. : Abde l – Kader ; Mokhta , M Antifungal effect of powdered spices and their extracts on growth and activity of some fungal in relation to damping _ off disease control. J. OF PL. protect Res.,47 (3) , 267 277. (2007).
- 17- Hamburger , H. : Hostettmann , K. The link between phyto-chemistry and medicine. phytochem. 30, 3864 _ 3874 (1991).
- 18- Najwa , B. A ; Esam , D. S ; and Anfal , M. J.: The effect of water extract of *Ocimum basilicum* and the fungal biocontrol agent *Trichoderma harzianum* on fungi causing damping – off of okra. (2012).
- 19- Panizzi , L ., Flamim , G., Cioni , P . L and Morelli , I., Composition and anti microb properties of essential oils of four Mediterranean lamiaceae , J. Fthnopharmacd 39 (3) : PP . 167 – 170. (1993).
- 20- Zheng , W. and Wang , S. Y., : Antioxidant activity and phenolic compounds in selected herbs , J. Agric Food chem., 49 (11) : pp. 5165 – 5170. (2001).

**The effect of cold and hot aqueous *Thymus serpyllum*
and *Ocimum basilicum* leaves extracts on growth of
*Aspergillus niger***

Fathia, M. Abu – janah

Fuzia, F. Altraiki

Abstract

This study was carried to examine the effect of cold and hot aqueous extracts of *Thymus serpyllum* and *Ocimum basilicum* leaves on *Aspergillus niger* grown on PDA (Potato dextrose agar) to determine their inhibitory effect on fungi growth.

The results showed that hot aqueous extracts of *Thymus serpyllum* and *Ocimum basilicum* leaves were more efficient, in their effect, on fungus growth. The reduction in the growth of *Aspergillus niger* reached upto 67.8 and 66.06% respectively, on the medium PDA at 25°C±2. While the cold water extraction of the both plants showed lower inhibition activity on fungal colony diameter growth. The reduction in the growth of *Aspergillus niger* reached only to 22.66 and 45.3% respectively, on PDA medium.

Keywords : The aqueous extracts of *Thymus serpyllum* and *Ocimum basilicum* leaves_ *Aspergillus niger* _ Temperature 25±2



Journal of Science

Biannual and Refereed Academic Journal



**Published by
The Faculty of Science
Misurata University**

Vol. 2

Issue 1

February 2015

Journal of Science

Biannual Refereed Academic Journal

Issued by

The Faculty of Science

Vol. 2

Issue 1

February 2015

Correspondences:

Journal of Science,
Faculty of Science,
Misurata University,
PO Box 2478,
Misurata, Libya.

Email:

journalofscience2013@gmail.com

Contents

No.	Topic	Page
1	Preparation and Antibacterial Activity of New Polyesters Based on Pyrazoline Moiety in the Main Chain Ismail A.Alkskas, Abdulhafid M. Belazi, Aldukali A.Alkeskas	5
2	The flutamid effect on the expression of gst- alpha in rat testes MOHAMED EL SIRKASI, BEDAZIR SIDDEEK, FARID BOFSSOUAR, MAHMUD BENHMED	23
3	Protective roles of vitamin C and E on Diazinon (Organphosphate insecticide) induced histological and histopathological changes in liver of the fresh water fish (Clarias gariepinus) Esmail Mohamed Alhemmal, Elhammaly Hussin Shabash, Naserddin Rajab Rhoma	57

Preparation and Antibacterial Activity of New Polyesters Based on Pyrazoline Moiety in the Main Chain.

Ismail A. Alkskas¹

Abdulhafid M. Belazi²

Aldukali A. Alkeskas³

Abstract

2-phenyl-3-p-hydroxyphenyl-7-p-hydroxy-benzylidene-cyclo-hexa-pyrazoline **III** and 2-phenyl-3-vanillyl-7-vanillylidene cyclo-hexa-pyrazoline **IV** were used as new starting materials for preparing new unsaturated polyesters. The polyesters were prepared by reacting **III** or **IV** with adipoyl, sebacoyl, iso-phthaloyl and tere-phthaloyl-dichlorides utilizing the interfacial poly-condensation technique. The model compounds were synthesized by reacting **III** and **IV** with benzoyl chloride. Synthesized poly-esters have been characterized by elemental and spectral analyses. They have exhibited inherent viscosities of 0.59-0.88 dl/g. All the polyesters are semi-crystalline and most of them are partially soluble in common organic solvents but completely soluble in aprotic solvents. They showed moderate antibacterial activity against tested Gram-negative and Gram-positive bacteria

Keywords : pyrazoline, polyesters, interfacial, characterization, antibacterial.

¹ Department of Chemistry, Faculty of Pharmacy, Misurata University. Alkskas122@yahoo.com

² Department of Chemistry, Faculty of Science, Tripoli University.

³ Faculty of Nursing, Misurata University

Introduction

Polyesters are one of the most important matrix resins for composite applications. They possess a wide range of properties and are used in marine, automobile, construction, sport, and in self-extinguishing materials,[1–4] and they have also led to the need and development of high-performance unsaturated polyesters. Aromatic polyesters are generally difficult to perform because of their limited solubility in organic solvents and their high-melting temperature or high glass-transition temperature by virtue of their rigid structures. Several research have reported the preparation of unsaturated polyesters by the poly condensation of dicarboxylic acids or acid anhydrides with diols, where at least one of the monomers contains an unsaturated carbon–carbon double bond[5–8]. Therefore, development of polyesters for usage at high temperature with improved solubility is an important goal. The presence of heterocyclic rings in the polymer chain lead to specific physical properties and also enhance thermal stability together with excellent solubility that is highly significant in aromatic heterocyclic polymers with rigid chains [9, 10]. The introduction of pyrazolinering in the main chain has the direct effect on the solubility and the thermal stability. Moreover, pyrazoline has an interesting ring unit containing both the electron-withdrawing group and the electron-releasing group that lead to interesting on to-electronic properties, such as photoconductivity[11,12] and photorefractive applications[13,14]. Several reports concerning the polymers containing pyrazoline unit in the side chains have been found in literature [15, 16]. However, there are few reports concerning the synthesis of polymers-containing pyrazoline unit in the main chain [17]. In continuation of our study on the synthesis and properties of different polyesters based on benzyl-idene-cyclo-alkanones possessing

interesting properties [18-22], here we report the synthesis and characterization of a new series of polyesters based on benzyl-idene-cyclo-hexa-pyrazoline in the main chain. The antibacterial activity of the synthesized poly esters was also examined.

Experimental Procedure

1- Instrumentation: Melting points ($^{\circ}\text{C}$) were determined with an open glass capillary tube and are uncorrected. Elemental analyses were performed on Elementar-Vario EL III instrument. IR spectra were recorded, as KBr pellets, on a Shimadzu IR-470 spectrophotometer and wave numbers are given in cm^{-1} . ^1H -NMR spectra were run on a Bruker 11.1HO100-MHz NMR spectrometer at room temperature in dimethyl-sulfoxide (DMSO) using tetra-methyl-silane as the internal reference. Viscosity measurements were made with a 0.5% (w/v) solution of polymers in dimethyl-formamide (DMF) at 25°C using an Ubbelohde suspended level viscometer. The X-Ray diffractograms of the polymers were obtained with a Phillips X-ray unit (Phillips generator Pw-1710) and Ni-Filtered CuK α radiations. The average number of molecular weight (M_n) was evaluated by end group analysis according to the previous work [22].

2. Reagents and solvents: 4-Hydroxy-3-methoxy-benzaldehyde (Merck) 4-hydroxy-benzaldehyde, cyclo-hexanone and phenyl-hydrazine (Aldrich) were used without purification. Terephthaloyl chloride (Aldrich) was recrystallized from n-hexane (mp $83-84^{\circ}\text{C}$), isophthaloyl chloride (Aldrich) was recrystallized from n-hexane (mp 44°C). Adipoyl and sebacoyl-dichlorides were freshly used distilled at 125°C /11 Torr, and at 182°C /16 Torr, respectively were used. Benzoylchloride (BDH) and sodium

hydroxide were of analytical grade. Dichloromethane and all other solvents were of high purity and further purified by standard methods [23,24].

3. Monomers synthesis:

3.1. 2,6-bis(4-hydroxy-benzylidene)cyclo-hexanone **I** and 2,6-di-vanillylidene-cyclo-hexanone **II** were prepared as described in the literature [25].

3.2. 2-phenyl-3-p-hydroxy-phenyl-6-p-hydroxy-benzyl-idene-cyclo-hexa-pyrazoline **III**.

A mixture of 0.01 mole (3.06g) of dibenzyl-idene-cyclo-hexanone **I** and 0.01 mole (0.982 g) of phenylhydrazine (98%) in methanol(50ml) was stirred under reflux for 5 hours . The reaction mixture was then allowed to cool and was kept at 0°C for 24 hrs. The precipitated product was filtered off, washed with petroleum ether 60-80 and was recrystallized from a mixture (30:1) of methanol-hydrazine hydrate to yield (80%). The pure product was conserved in a dark bottle in the refrigerator, mp. 286°C. Calculated composition of C₂₆H₂₄O₂N₂: C, 78.78; H, 6.06; N, 7.07 % Found: C,78.41; H, 6.52; N, 7.13%. IR(KBr, vcm⁻¹): at 1590 cm⁻¹ (s, C = C), at 1645cm⁻¹ (s, C = N),at 2950 cm⁻¹ (Ar-H stretch) at and at 3430 cm⁻¹ (br, OH stretch). The mass spectrum showed a molecular ion peak at m/z=396 (3%) which is in agreement with its molecular formula (C₂₆H₂₄O₂N₂). ¹H-NMR (DMSO-d₆): at 9.50 (m, 2H of 2-OH groups),at 7.9 (s, 1H of CH=C), at 7.70-6.75(m, 13H of Ar-H),at 4.50(s, 1H at C3a of cyclo-hexapyrazoline), at 4.20(s,2H of -CH₂- at C5 of cyclo-hexapyrazoline) and at 1.2(s,2H of -CH₂- at C4 of cyclo-hexa-pyrazoline) at 2.60 (m, 4H of CH₂ of cyclo-hexanone)and at 1.50(m, middle of CH₂ of cyclo-hexanone) ppm.

3.3. 2-phenyl-3-vanillyl-6-vanillyl-idene-cyclo-hexa-pyrazoline **IV**.

A mixture of 0.01 mole (3.66 g) of divanillylidene-cyclohexanone **II** and 0.01 mole (0.982g) of phenylhydrazine (98%) in methanol (50ml) was stirred under reflux for 5 hours. The reaction mixture was then allowed to cool and was kept at 0° for 24 hrs. The precipitated product was filtered off, washed with petroleum ether 60-80° and was recrystallized from chloroform to yield (85%). The pure product was conserved in a dark bottle in the refrigerator, mp. 155°C. Calculated composition of C₂₈H₂₈O₄N₂: C, 73.68; H, 6.14; N, 6.14% Found: C, 73.61; H, 6.09; N, 6.27%. IR(KBr, vcm⁻¹): at 1595 cm⁻¹ (s, C = C), at 1630 cm⁻¹ (s, C = N), at 2950 cm⁻¹ (Ar-H stretch) and at 3450 cm⁻¹ (br, OH stretch). The mass spectrum showed a molecular ion peak at m/z=366.21(45%) which is in agreement with its molecular formula (C₂₈H₂₈N₂O₄). ¹H-NMR (DMSO-d₆): at 9.2 (m, 2H of 2-OH groups), at 7.6(s, H of CH=C), at 7.2-6.6(m, 11 H of Ar-H), at 4.5 (s, H of CH benzal) at 4.4(s, 1H at C3a of cyclohexapyrazoline), at 3.8 (s, 6H of 2-OCH₃), at 2.80 (m, 4H of CH₂ of cyclohexanone) and at 1.70(m, middle of CH₂ of cyclohexanone) ppm.

4. Synthesis of model compounds A and B:

4.1. General Procedure: 2-phenyl-3-p-hydroxyphenyl-6-p-hydroxybenzylidene-cyclohexa-pyrazoline **III** or 2-phenyl-3-vanillyl-6-vanillylidene-cyclohexa-pyrazoline **IV** (0.01mol) was dissolved in 20 ml sodium hydroxide solution (0.02mol) and stirred at 25°C. After stirring benzoyl chloride (0.02mol) was carefully added within 20 min. At the end of the reaction time, a highly yellowish solid precipitated. The solid product was filtered off, washed with water, dried and recrystallized from an appropriate solvent.

4.2. 2-phenyl-3-p-hydroxy-phenyl-6-p-hydroxy-benzyl-idene cyclo-hexa-pyrazoline dibenzoate A

An analytical sample was obtained by re-crystallization from ethanol, m.p. 260°C yield 80%. Calculated composition of $C_{40}H_{32}O_5N_2$: C, 79.47; H, 5.29; N, 4.63% Found: C, 79.31; H, 5.26 ; N, 4.95.07 %. IR(KBr): at 1595 cm^{-1} (s, C = C), at 1625 cm^{-1} (s, C = N), at 1720 cm^{-1} (s, C=O of ester) and at 2980 cm^{-1} (Ar-H stretch). 1H -NMR (DMSO- d_6): at 8.2-8.0(s, H of CH=C and m, 6 H of Ar-H of benzylidene), at 7.50(m, 10 H of Ar-H of benzoate rings), at 7.30(m, 5 H of Ar-H of aromatic ring) 4.5 (s, H of CH benzal) at 4.4(s,1H at C3aofcyclohexapyrazoline), at 3.0 (m, 4H of CH₂ of cyclohexanone) and at 2.0(m, middle of CH₂ of cyclohexanone) ppm.

4.3. 2-phenyl-3-vanillyl-6-vanillyl-idene-cyclo-hexa-pyra-zolinedi-benzoate B

A pure sample was obtained by recrystallization from ethanol, m.p. 180°C, yield 75%. Calculated composition of $C_{42}H_{36}O_6N_2$: C, 75.90; H, 5.42; N, 4.21% Found: C, 75.81; H, 5.13; N, 4.65%.IR(KBr): at 1595 cm^{-1} (s, C = C), at 1625 cm^{-1} (s, C = N), at 1720 cm^{-1} (s, C=O of ester) and at 2980 cm^{-1} (Ar-H stretch). 1H -NMR (DMSO- d_6): at 8.2-8.0 (s, H of CH=C and m, 6 H of Ar-H of benzyl-idene),at 7.50 (m, 10 H of Ar-H of benzoate rings), at 7.30 (m, 5 H of Ar-H of aromatic ring) 4.5 (s, H of CH benzal) at 4.4 (s,1H at C3aofcyclohexapyrazoline), at 3.8 (s, 6H of 2-OCH₃), at 3.0 (m, 4H of CH₂ of cyclo-hexanone) and at 2.0 (m, middle of CH₂ of cyclo-hexanone) ppm.

Polymersynthesis: In a three-necked flask equipped with a mechanical stirrer (2000rpm), dry nitrogen inlet, outlet and dropper,a mixture of 0.01

mol di-benzyl-idene-cyclo-hexa-pyrazoline **III** or **IV**, 25 ml methylene chloride, and sodium hydroxide solution (0.02 mol) was introduced. After mixing, 0.01 mol of acid chlorides **V_{a-d}** dissolved in 30 ml methylene chloride was added over a period of 5 min at 25°C and vigorously stirred. After complete addition of acid chloride, stirring was continued for 1–2 hrs, and a dark yellow solid polymer separated out. The solid polymer was filtered off, washed with water, hot alcohol, and dried under reduced pressure (1 mmHg) at 30°C for 1 day. The synthesized polyesters, their yield and some of the IR-properties are listed in **Table 1**.

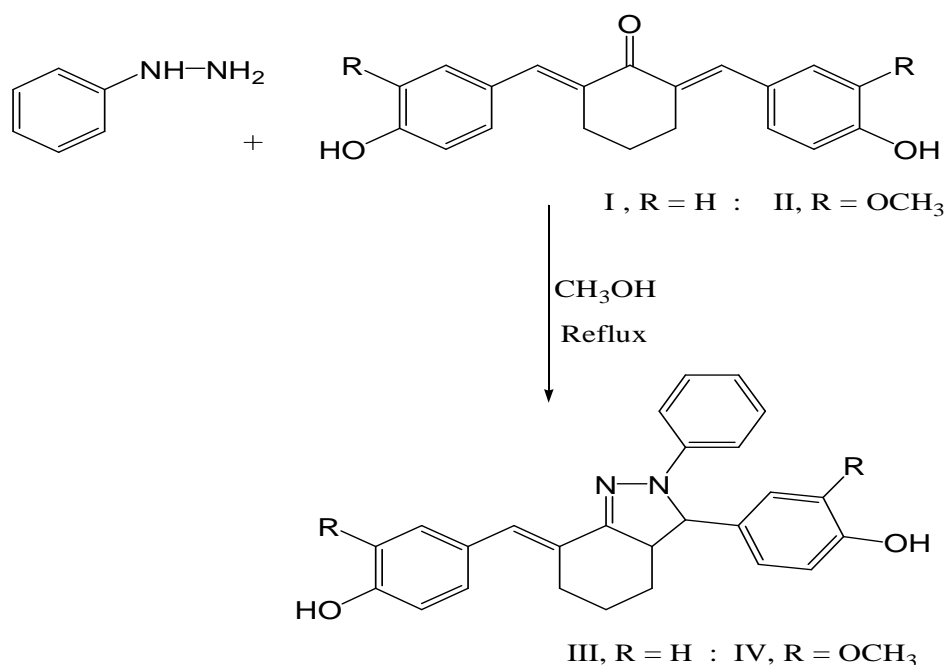
6. Antibacterial activity: The antibacterial activity of tested polyesters **VI_{a-d}** and **VII_{a-d}** was determined using the nutrient agar medium supplemented with 1 g yeast extract per liter. The sterile medium (about 200 ml) in Petri-dishes was uniformly smeared with cultures of the tested bacterial species. Sterile 6 mm filter paper disks (Whatman) were impregnated with solution of the tested compounds (1% in DMF). The plates were incubated at 37°C for 24 hrs, and the size of the resulting inhibition zone was determined [26].

Results and discussion

1. *Monomers:*

In 1964, by using Michael condensation, Sammouret *al* [27] has reported the preparation of some substituted cyclo-alkanones with phenyl hydrazine. In another study, doubly unsaturated ketones such as di-benzyl-idene-acetone underwent Michael condensation independent of each other [28]. In the present work new monomers based on cyclo-hexa-pyrazoline moiety were prepared by condensation of 2,6-bis (*p*-hydroxy-benzyl-idene) cyclo-hexanone **I** or 2,6-di-vanillyl-idene-cyclo-hexanone **II** with phenyl-hydrazine,

as shown in **Scheme 1**. The structure of these new monomers was elucidated by elemental and spectral analyses (see Experimental part).

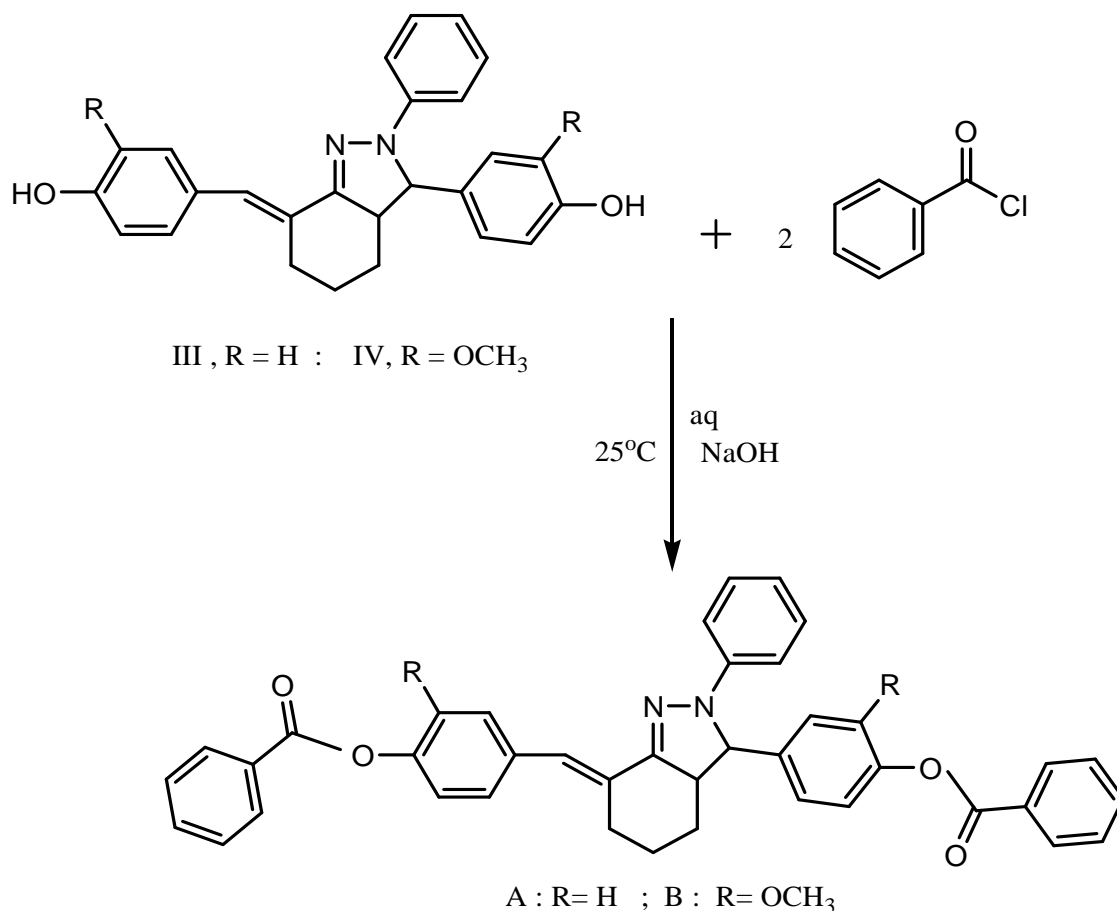


Scheme 1. Synthesis of pyrazoline monomers III and IV.

The structure of these new monomers was elucidated by elemental and spectral analyses (see Experimental part).

2. Model Compounds:

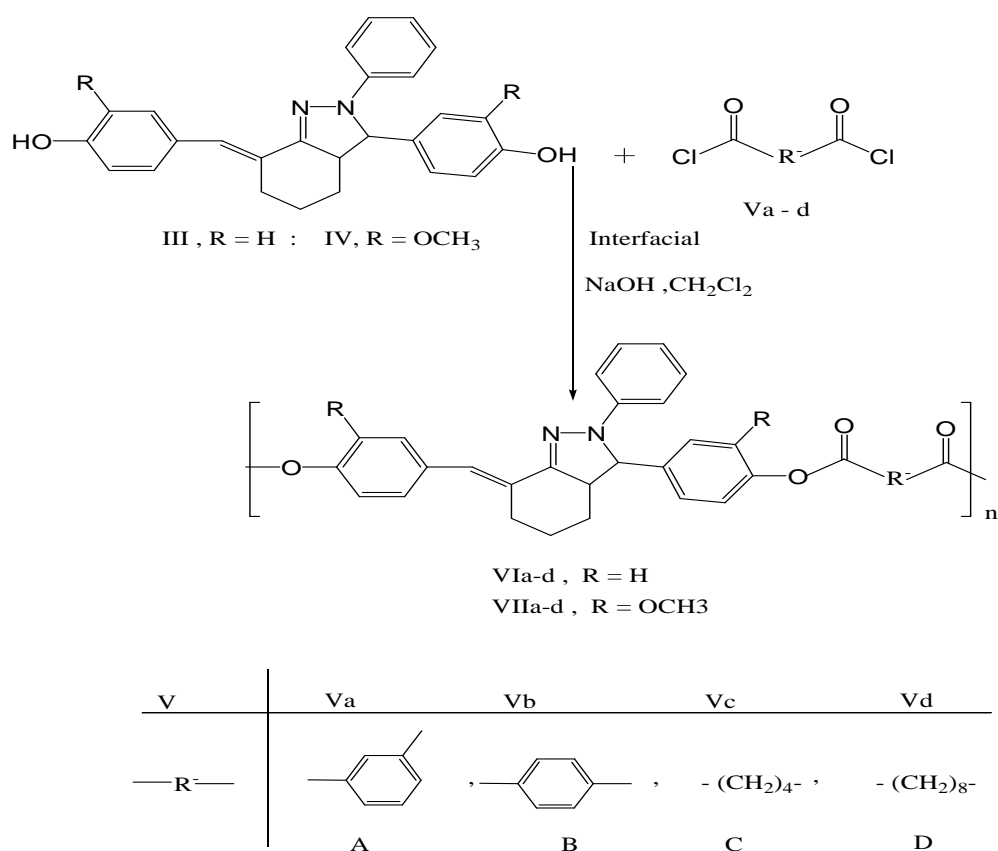
Before attempting the polymerization, model compounds **A** and **B** were prepared by the reaction of 2-phenyl-3-p-hydroxy-phenyl-6-p-hydroxy-benzyl-idene-cyclo-hexa-pyrazoline **III** and 2-phenyl-3-vanillyl-6-vanillylidene-cyclo-hexa-pyrazoline **IV**, respectively, and benzyl chloride in sodium hydroxide solution. Based on good agreement between calculated and found analytical data, IR and ¹H-NMR, these reactions are depicted in **Scheme 2**.



Scheme 2. Synthesis of model compounds A and B.

3. Polymerization: The polymerization of 2-phenyl-3-*p*-hydroxy-phenyl-6-*p*-hydroxy-benzylidene cyclo-hexa-pyrazoline **III** or 2-phenyl-3-vanillyl-6-vanillyl-idene cyclo-hexa-pyrazoline **IV** with a dipoyl, sebacoyl, isophthaloyl, orthere-phthaloyl-di-chlorid-es resulted in the formation of novel un-saturated polyesters. Typical polymerization conditions involved the reaction of the stoichiometric amount of **III** or **IV** with di-acid chlorides **V_{a-d}** and the application of interfacial-poly-condensation with NaOH/CH₂Cl₂ at ambient temperature to afford new unsaturated polyesters as shown in **Scheme 2**. Reaction times varied from 1 to 2 hrs and the dark yellow solid polymer so obtained were isolated immediately at the end of

the reaction period. The elemental analyses of newly synthesized monomers as well as polymers **Table 1** were found in accord with their theoretical values showing a deviation of 0.20 to 0.75%. However, it is not uncommon for polymers to trap solvent molecules within the poly-mermatrix, especially polymers of high molecular weight and those polymers containing polar groups which are capable of hydrogen bonding with solvent molecules.



Scheme 3. Synthesis of pyrazoline polymers VIa-d and VIIa-d.

Spectral data support the structural assignment for the polymers and are in agreement with spectral data obtained for the repeating unit. IR data obtained in KBr disks for all polyesters indicated the disappearance of the characteristic absorption band of the OH group and the appearance of the ester groups at 1745-1757 cm⁻¹, at 1620-1645 cm⁻¹ for the C=N of cyclo-

hexa-pyrazoline, at $1590\text{-}1600\text{ cm}^{-1}$ for C=C groups, at 2876 cm^{-1} for C-H aliphatic and the other characteristic absorption bands for the rest of the molecule **Fig1**.

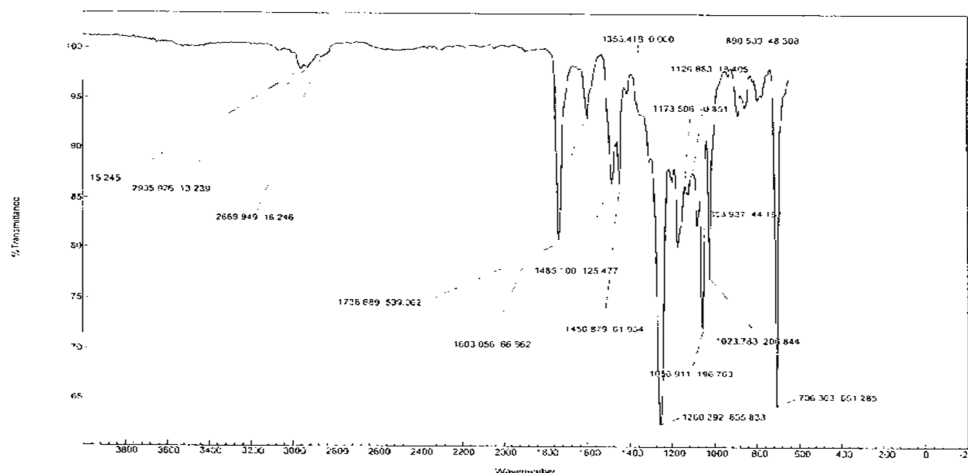


Figure 1. IR spectra of polymer VI.d.

The number average molecular weight (M_n) of the unsaturated polyesters was determined using end-group titration techniques and it ranges between 10450-13760 gram per mol and the analytical data are presented in **Table1**.

The inherent viscosities (η_{inh}) of polyesters **VI_{a-d}** and **VII_{a-d}** were determined in DMF at 25°C with an Ubbelohde suspended level viscometer. The inherent viscosity value is defined as:

$$\eta_{inh} = (2.3 \log t/t_0)/C$$

Where t_0 and t represent the viscometer flow periods for DMF and the polymer solution, respectively; while solution concentration C is 0.5 g/100 ml. It can be clarified from **Table1** that polyesters having high inherent viscosity values and ranged from 0.59–0.88 dl/g. **Table 1. Elemental Analysis, Yields and Inherent Viscosities**

Polymer number	Yield %	$M_n^b \eta_{inh}^a$ dlg ⁻¹	Molecular formula (mol. wt)	Elemental analyses			
					C%	H%	N%
VIa	85	11799	C ₃₄ H ₂₆ N ₂ O ₄ (526)	Calc.	77.56	4.94	5.32
		0.72		Found	78.02	4.96	5.01
VIb	75	11593	C ₃₄ H ₂₆ N ₂ O ₄ (526)	Calc.	77.56	4.94	5.32
		0.68		Found	78.01	5.03	4.92
VIc	75	10450	C ₃₂ H ₃₀ N ₂ O ₄ (506)	Calc.	75.88	5.92	5.53
		0.59		Found	75.53	5.86	5.98
VIId	80	12750	C ₃₆ H ₃₈ N ₂ O ₄ (562)	Calc.	76.86	6.76	4.98
		0.74		Found	76.11	6.18	4.73
VIIa	75	13760	C ₃₆ H ₃₀ N ₂ O ₆ (586)	Calc.	73.72	5.11	4.77
		0.58		Found	74.03	5.38	4.18
VIIb	85	10983	C ₃₆ H ₃₀ N ₂ O ₆ (586)	Calc.	73.72	5.11	4.77
		0.63		Found	73.91	5.88	4.19
VIIc	80	12800	C ₃₄ H ₃₄ N ₂ O ₆ (566)	Calc.	72.08	6.00	4.94
		0.88		Found	72.48	5.94	4.62
VIIId	78	11635	C ₃₈ H ₄₂ N ₂ O ₆ (622)	Calc.	73.31	6.75	4.50
		0.79		Found	73.49	6.22	4.84

Table 1. Elemental Analysis, Yields and Inherent Viscosities of Pyrazoline Polymers **VIa-d** and **VIIa-d**.

^aMeasured for solutions in DMF, with C= 0.5 g/100 ml at 25°C. ^bMeasured by end group analysis.

4. Polymer Characterization

4.1 Solubility

The solubility of unsaturated polyesters synthesized in this study was determined for the powdery samples in various organic solvents including di-methyl-sulfoxide (DMSO), N-N di-methyl-form-amide (DMF), N-methyl-pyrrol-idone (NMP), tetra-hydro-furan (THF), Dichloromethane (DCM) and concentrated sulphuric-acid at 3.0% (w/v) and the results are presented in **Table2**. It was found that all the polymers dissolved readily in concentrated H₂SO₄ at room temperature giving deep red color due to the unstability of the polymers. All polymers were soluble in various aprotic polar solvents such as DMSO, DMF, NMP and THF. The good solubility of

these polymers may be elucidated by loose of packing of the macromolecules because of rigid-pyrazoline rings and low crystallinity [26]. Moreover, introducing the-pyrazoline ring as polar group into poly-heterocyclic polymers gives rise to slight increase in solubility of the polymers. In common organic solvents and halogenated hydrocarbons the polymers **VI_{a,b}**, and **VII_{a,b}** were partly soluble whereas polymers **VI_{c,d}** and **VII_{c,d}** are soluble which may be attributed to the presence of aliphatic chain with four and eight methylene groups, with the rigid cyclo hexa pyrazoline position of the main chain causing increase in solubility. It should be noted that the polymer **VII_c** is more soluble than **VI_c** and this behavior could be attributed to the steric hindrance effect of the methoxy group, which causes both unsymmetrical orientation thereby making solvation easier [21].

Table2. Solubility Characteristics of Pyrazoline Polymers **VIa-b** and **VIIa-b**.

DMSO	DMF	NMP	THF	DCM	CHCl ₃	Acetone	CH ₃ OH	Conc. H ₂ SO ₄
++	++	+	+	+	-	-	-	++
+	++	-	+	-	+	-	-	++
++	++	+	++	+	+	+	-	++
++	++	++	+	++	+	+	+	++
++	++	+	-	+	-	-	-	++
++	++	-	++	+	-	-	-	++
++	++	++	++	++	++	+	+	++
++	++	++	++	++	++	++	+	++

++: Soluble at room temperature (RT), +: Partially soluble at RT and - : Insoluble.

4.2 X-ray analysis:

The X-ray diffraction confirmed that the polymers were semi-crystalline because of a small portion of crystalline peaks in the region $2\theta=10-60^\circ$ or (d in A°) as shown in **Fig 2**. In spite of small crystalline

regions in every case, amorphous patterns are due to a lower packing of the unsymmetrical polymer back bones. In particular, the bulky cyclo-hexa-pyrazolinering along the backbone most probably is the main reason for the amorphous nature of the present poly-esters, it is also evident that the presence of the pyrazoline ring in the polymer main chain tends to destroy the polymer's ability to form crystalline structures. The presence four and eight methylene groups in polymers **VI_{c,d}** and **VII_{c,d}** increases polymer chain flexibility, and that might be responsible for the approach and mutual attractions of adjacent chains and thus induce small crystalline peaks. Moreover, the presence of C=N as polar groups in addition to high C=C bond levels induces some order between two adjacent chains in the polymer, leading to some extent of crystallinity [26]. It should be noted that the inclusion of pyrazoline moiety as rigid group in the polymer main chain causes slight decrease in the degree of crystallinity compared with those polyesters based on diaryl-idene-cyclo-alkanones which were revealed in literature [29,30].

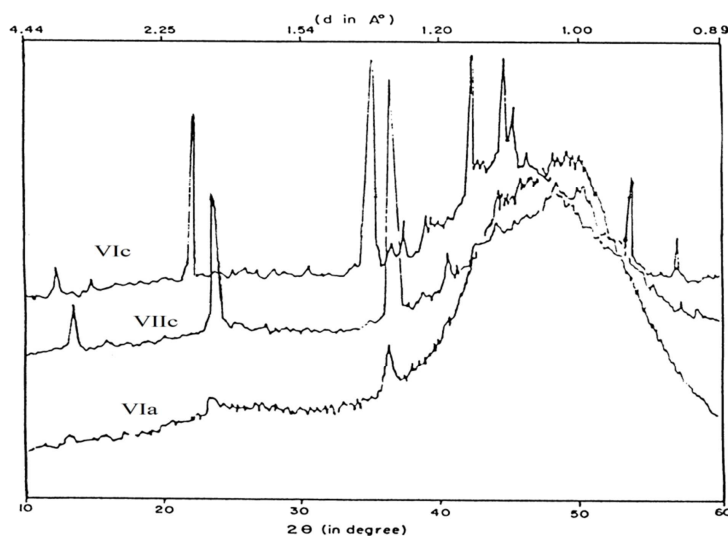


Figure2. X-ray diffraction patterns of polymers VIc, VIIc and VIIa.

4.3Antibacterial activity of the tested:

The antibacterial activity of the synthesized polyesters based on pyrazoline moiety was tested against Gram negative (*E. coli*) and Gram positive (*Micrococcus luteus* and *M. roseus*) bacteria, using chloram-phenicol as standard drug. The results in **Fig3** clearly indicate that the poly-esters which contained methoxy groups in the main chain were the most active against the tested organisms. In particular, polyesters **VII_b**, **VII_c** and **VII_d**, which are based on cyclo-hexa-pyrazoline**IV** moiety were conspicuously inhibited the growth of *E. Coli* and *Micrococcus luteus*. The poly-esters**VI_c** and **VI_d**, which are based on cyclo-hexa-pyrazoline**III** moiety exhibited an inhibitory effect on *M. roseus* and but showed no effect on the growth of *Micrococcus luteus*. Moreover, poly-esters **VI_a** and **VII_a**, which contains aromatic chain were slightly active only against *E. coli*, but were inactive against another tested bacterial strains. Again, poly-ester**VI_b**, which is based on cyclo-hexa-pyrazoline**III** moiety, and contains aromatic units, was devoid of any antibacterial activity. The poly-ester derivatives exerted variable inhibitory effects depending upon the structure and the tested species. The standard drug chloram-phenicol exhibited marked antibacterial activity. Results are presented in **Fig3**.

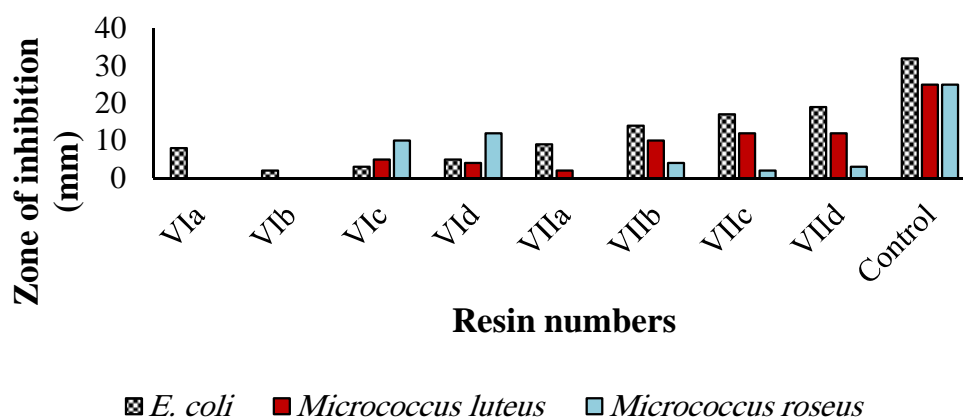


Figure 3. Anti-bacterial activity of poly-esters VIa-d and VIIa-d.

Conclusion

Linear unsaturated polyesters based on diaryl-idene-cyclo-hexa-pyrazoline derivatives have been prepared. An interfacial polycondensation synthesis technique at ambient temperature was used. The majority of the polyesters were soluble in aprotic polar solvents. X-ray diffraction analyses showed that the inclusion of pyrazoline group in the polymer chain causes decrease in the degree of crystallinity.

References

1. Vijayakumar, C. T., Sivasamy, P., Rajkumar, T. (2007) *EurPolym J*, **43**, 3028.
2. Han, H., Bhowmik, P.K. (1997) *ProgPolymSci*, **22**, 1431.
3. Li, H., Wang, D., Fan, L., Yang, S. (2006) *EurPolym J*, **42**, 534.
4. Murali, M., Samui, A.B. (2006) *J PolymSciPolym. Chem*, **44**, 53.
5. Marvel, C.S., Young, C.H. (1951) *J Am ChemSoc*, **73**, 1066.
6. Podkosielnny, W., Rudz, W. (1993) *EurPolym J*, **29**, 1115.
7. Hirano, H., Watase, S., Tanaka, M. (2004) *J ApplPolymSci*, **91**, 1865.
8. Morgan, P.W. *Condensation Polymers by Interfacial and Solution Methods*; Interscience: New York (1965).
9. Xiao, D., Xi, L., Yang, W., Fu, H., Shuai, Z., Fang, Y., Yao, J. (2003) *J Am ChemSoc*, **125**, 6740.
10. Gaina, C., Gaina, V., Cozan. (2001) *EurPolym J*, **37**, 79.
11. Mylnikov, V.S. (1994) *Adv Polymer Sci*, **115**, 1.
12. Yamamoto, T. (2002) *Macromol Rapid Commun*, **23**, 583.
13. Ma, C.-Q., Zhang, L.-Q., Zhou, J.-H., Wang, X.-S., Zhang, B.-W., Cao, Y., Bugnon, P., Scher, M., Nüsch, F., Zhang, D.-Q., Qiu, Y. (2002) *Chin J Chem*, **20**, 929.
14. Ma, C.-Q., Zhang, L.-Q., Li, X.-H., Wang, X.-S., Zhang, B.-W., Cao, Y., Wang, D.-M., Jiang, X.-Y., Zhang, Z. L., Zhang, D.-Q., Qiu, Y. (2002) *Acta Chim Sinica*, **60**, 847.
15. Kaufman, F. B., Engler, E. M. (1979) *J Am ChemSoc*, **101**, 547.
16. Kaufman, F. B., Schroeder, A. H., Engler, E. M., Patel, V. V. (1980) *ApplPhysLett*, **36**, 422.
17. Fang, Q., Yamamoto, T. (2004) *J ApplPolymSci*, **42**, 2686.
18. Aly, K.I., Khalaf, A.A., Alskas, I.A. (2003) *EurPolym J*, **39**, 1035.
19. Aly, K.I., Khalaf, A.A., Alskas, I.A. (2003) *EurPolym J*, **39**, 1273.

20. Alkskas, I. A., Esbata, A. A. (2008) *J. Macromol. Sci. Pure & Appl. Chem.* **45**, 218.
21. Alkskas, I. A., El-gnidi, B. A., Azam, F. (2010) *J. Appl. Polym. Sci.* **115**, 3727.
22. Alkskas, I. A., Alhubge, A. M., Azam, F. (2013) *Chinese J Polym. Sci.*, 471–480.
23. Vogel, A. *Textbook of Practical Organic Chemistry*; Longmans & Green: London, Vol. 1, (1967).
24. Tomlinson, M. L. *J Chem Soc* (1946), 756.
25. Abd-Alla, M. A., Aly, K. I., Hammam, A. S. (1989) *High Perf Polym.* **1**, 223.
26. Namba, T., Tsunozuka, M., Masao, H. (1982) *Plant Medica*, **44**, 100-106.
27. Sammour, A., Marei, A., Hasein, M. H. (1969) *J Chem U A R*, **12**, 451.
28. Khalaf, A. A., El-Shafei, A. K., El-Sayed, A. M. (1982) *J Heterocycl Chem*, **19**, 609.
29. Aly, K. I., Khalaf, A. A. *J. Appl. Polym. Sci.*, **77**, 1218.
30. Abd-Alla, M. A., El-Zohary, M. F., Aly K I., Abdel-Whab, M. M. (1993) *J Appl Polym Sci*, **47**, 323.

تحضير والتأثير البكتيري للبولي استرات الجديدة المعتمدة على وحدة البايرازولين في السلسلة الرئيسية

اسماعيل عبد السلام الكسكاس¹

عبد الحفيظ محمد البلعزى

الدوكالى عبدالسلام الكسكاس

الخلاصة

2-فينيل-3-بارا-هيدروكسي بنزيل-يدين سيكلوهكسا بيروزولين و2-فينيل-3-فينيل-7-فينيل-يدين سيكلوهكسا بيرازولين استخدمت كمواد بادئة جديدة لتحضير بولي أسترات جديدة غير مشبعة البولي أسترات حضرت بمفاعلة المركب او مع ثنائي كلوريدات الأحماض الاديويولوسيباكويلا لايزوفيثالويولوثيرفيثالويل باستخدام طريقة بلمرة بين السطوح المركبات النموذج حضرت بتفاعل المركب و مع كلوريد البنزويل تم وصف البولي أسترات باستخدام التحليل العنصري والتحليل الطيفي أظهرت البولي أسترات لزوجة مطلقة كانت في المدى جميع البولي أسترات هي شبه بلورية كما انها تذوب جزئيا في المذيبات العضوية العادية وتذوب بالكامل في المذيبات اللابروتونية وظهرت تأثير متوسط بالنسبة الي التأثير البكتيري موجب الجرام والسالب الجرام .

الكلمات المفتاحية: بيروزولين, بولى ايستر, خصائص, مضاد بكتيرى

¹ كلية الصيدلة قسم الكيمياء جامعة مصراتة (alkskas122@yahoo.com)

The flutamid effect on the expression of gst- alpha in rat testes

MOHAMED EL SIRKASI¹

BEDAZIR SIDDEEK²

FARID BOFSSOUAR³

MAHMUD BENHMED⁴

Abstract

The fetal hormonal (androgen) disruption induces in adult male rat offspring a long-term apoptotic process in testicular germ cells, supporting the concept of a fetal programming of apoptosis in the adult germ cells. However, the molecular machinery behind this programming remains to be investigated as the upstream altered mechanisms leading to the chronic cell death process are unknown. By using as a model adult rats treated in utero with the anti-androgen flutamide (0.4-10mg/kg•d), we have identified here a chronic alteration of the expression of glutathione S-transferase α (GST α). Fetal treatment with flutamide induced a decrease in GST α mRNA and protein levels in adult rat, While the decrease in GST α expression in the adult isolated Sertoli cells was chronic when exposure to flutamide occurred in utero, it was reversible when the treatment with the anti-androgen

¹ INSERM U 407, Lyon, F-69921 France ; University Claude Bernard Lyon I, Medical technology college Misurata – LIBYA

² INSERM U 407, Lyon, F-69921 France ; University Claude Bernard Lyon I

³ INSERM U 407, Lyon, F-69921 France ; University Claude Bernard Lyon I

⁴ INSERM U 407, Lyon, F-69921 France ; University Claude Bernard Lyon I

occurred during adulthood. Moreover, the inhibitory effect on GST α was still observable in purified Sertoli cells from testes with fetal hormonal disruption and cultured alone or with mature germ cells (spermatocytes or spermatids) originating from untreated adult testes. Furthermore, in co cultured adult germ cells with Sertoli cells, an increase in effect or caspase-3 activation, a key step in the cell death apoptotic process, was observed when Sertoli cells were fetally treated with the anti-androgen. Finally, the decrease in GST α protein levels occurred without upstream alterations in the hormonal components such as testosterone plasma levels, Androgen Receptor expression and androgen targeted Sertoli cell number, suggesting that GST α expression inhibition might be related to some epigenetic changes at the level of the androgen dependent transcriptional machinery. Together, (i) assuming that GST α plays a crucial role in the detoxification processes, (ii) the long-term effect of the fetal treatment with the anti-androgen on GST α expression in the adult gonad further supports the concept of a fetal programming of the GST α expression in an adult tissue.

Abbreviated title: polymorphisms and testicular GST α , infertility .

Key words: spermatogenesis , Glutathione-S-transferase α , Sertoli cells, , infertility.

INTRODUCTION

The fetal hormonal (androgen) disruption induced by various chemical compounds give rise to a chronic apoptotic germ cell death process in the adult testis, supporting the concept of a fetal programming of the death process in an adult organ as the testis(Bozec et al., 2004; Florin et al., 2004; Omezzine et al., 2003b; Uzumcu et al., 2004). Although it was shown that this apoptotic process was related to a long term increase in the expression and activation of effector caspases-3 and -6 (Omezzine et al.,

2003b) probably resulting from changes in the ratio of Bcl-2 family peptides in favour of the pro-apoptotic members, with a specific decrease in (anti-apoptotic) Bcl-2 and Bcl-w and an increase in (pro-apoptotic) Bax protein levels (Bozec et al., 2004), the upstream mechanisms leading to this chronic germ cell apoptosis process remain still to be investigated. In the present study, we have examined the possibility that such a chronic death process might be related to an alteration of the detoxifying processes that protect germ cells from genotoxic factors such as mutagens, carcinogens and reactive oxygen species (ROS) (Bisseling et al., 1997; Hayes and Mantle, 1986; Ketterer et al., 1990; Mannervik and Danielson, 1988; Pickett and Lu, 1989; Vos and Van Bladeren, 1990). Specifically, the present work has been focused on the expression of glutathione-S-transferase α (GST α) which is a member of a large family of detoxification iso-enzymes that conjugate many toxic substrates to glutathione. The GSTs (EC 2.5.1.18) belong to a super-family of enzymes that catalyze the nucleophilic addition of glutathione to the electrophilic centers of a wide variety of electrophilic compounds, many of which are produced during xenobiotic metabolism. In the testis, these enzymes have been shown to protect the germ cells from the genotoxic products including ROS, carcinogens and mutagens (Gu and Hecht, 1996; Hermo et al., 1994; Institoris et al., 1995; Listowsky et al., 1998; Peltola et al., 1992; Sahu et al., 2000; Yoganathan et al., 1989). One of the interesting aspect in the expression of these enzymes is that they are targeted by hormones and specifically, the expression of GST α in the testes is targeted by androgens (Benbrahim-Tallaa et al., 2002a; Benbrahim-Tallaa et al., 2002b).

In the present study, we have examined the possibility as to whether a fetal hormonal disruption may chronically affect the detoxification process

in the adult gonad with a chronic germ cell death process and reported a long term alteration of glutathione-S-transferase alpha expression in this tissue.

MATERIALS AND METHODS

Materials

Flutamide, obtained from Sigma (Meylan, France), was dissolved in an aqueous solution of methylcellulose 400 (Fluka, Mulhouse, France) at 0.5% (w/v) and stored for a maximum of one week at approximately 5°C (\pm 3°C). Dulbecco modified Eagle medium (DME)/Ham's F12 (1:1) medium, reverse transcriptase (M-MLV), polyacrylamide 37.5:1 solution, ponceau red, antibody raised against actin and TRIzol[®] were obtained from Life Technologies (Eragny, France). Collagenase/dispase and protease cocktail inhibitor were obtained from Roche (Mannheim, Germany). Gentamycine, 3-cyclohexylamino-1-propanesulfonic acid (CAPS), kodak XOMAT films, Diaminobenzidine (DAB), sodium bicarbonate, HEPES, DNaseI, MOPS, SDS, random primers and bovine serum albumin (BSA) were purchased from Sigma (Meylan, France). Rabbit polyclonal anti-human GST α antibody (NCL-GST α) (Mehta et al., 1994; Murray et al., 1995) was purchased from Novocastra-TEBU (Le Perray en Yvelines, France). Peroxidase-conjugated goat anti-rabbit immunoglobulin G and covalight chemiluminescence detection kit were obtained from CovalAb (Lyon, France). Androgen receptor rabbit polyclonal antibody (sc-816) was obtained from Santa Cruz Biotechnology, (Santa Cruz, CA). Antibody diluent, Harris' hematoxylin and Envision⁺ kit were obtained from Dako (Copenhagen, Denmark). Bradford reagents and Pierce detection kit were

purchased from Bio-Rad Laboratories (Richmond, CA). Hybond C membranes [α -³³P] dATP and [α -³²P] dCTP were purchased from Amersham Biosciences (Aylesbury, UK). Proligo SA (Paris, France) was the source for oligonucleotides primers. Random priming DNA labeling kit and Taq polymerase were purchased from Promega Life Science (Madison, WI). Schleicher & Schuell PVDF membrane was obtained from Merck Eurolab (Strasbourg, France). Goat anti-rabbit peroxidase-conjugated antibody was purchased from Immunotech (Marseille, France).

Animals

Virgin female Sprague Dawley rats from Charles River laboratories (St Aubin les Elbeuf, France) were individually housed in controlled conditions of lighting (12 hours light, 12 hours dark), temperature ($22^{\circ}\text{C} \pm 2^{\circ}\text{C}$), humidity ($55\% \pm 15\%$) and ventilation (approximately 15 air changes per hour) and given free access to water and feed (certified rodent pellet diet AO4C; UAR, Villemoisson-sur orge, France). Females were mated on a one-to-one basis with males of the same strain from the same supplier. Day 0 of gestation (GD 0) was considered when a vaginal sperm plug was noted. Pregnant rats were administered daily the vehicle alone or flutamide by gavage from GD 6 to the day before delivery (GD 21 or 22). Animals were administered flutamide at dose levels of 0, 0.4, 2, or 10mg/kg body weight per day (adjusted daily based on body weight). Dams were weighed daily from GD 6 to day of delivery. At birth, each pup was sexed, weighed and identified. The male offspring received no flutamide treatment and was raised until study termination (90 days-old). At 90 days, male rats were killed by CO₂ inhalation. Each testis was weighed before being fixed or frozen. Only bilateral descended testes were studied in the present report. All studies on animals were conducted in accordance with current regulation

and standards approved by the INSERM (French Institute for Health and Medical Research) animal care committee.

Cell Isolation and culture.

Interstitial Leydig cells and seminiferous tubules were isolated from adult rats exposed in utero to flutamide as followed: once the albuginea was removed, the testicular tissues were mechanically dispersed with forceps in DME/F12 medium (supplemented with 1.2mg/ml sodium bicarbonate, 15mM HEPES, and 20µg/ml gentamycin) containing DNase I (0.05mg/ml). Testicular tissues were then dispersed by collagenase/dispase treatment (0.5mg/ml) in DME/F12 medium through mild stirring. After enzymatic dissociation, testicular cells were washed by submission three times to gravity sedimentation (3-5 min). The supernatants containing the interstitial (Leydig) cells as well as the sedimented tissues containing the seminiferous tubules (with Sertoli cells) were collected separately. The seminiferous tubules were washed at least three times to remove potential contaminating Leydig cells. Interstitial Leydig cell preparations were not contaminated by seminiferous tubules. Leydig and Sertoli cells were dry-frozen and kept at -70°C until use.

In the co-culture Sertoli cell – germ cell model, Sertoli cells were isolated, by collagenase dissociation, from pre-pubertal (15 day-old) rat testes exposed in utero to the anti-androgen flutamide (0 or 10mg/kg•d) and purified as described elsewhere (Florin et al., 2004; Goddard et al., 2003). Meiotic (spermatocytes) and post-meiotic (spermatids) germ cells were isolated and purified from adult rat testes not exposed to the anti-androgen by the centrifugation-elutriation method as previously reported (Boussouar et al., 2003). The Sertoli cells were seeded in 6cm diameter Petri dishes

(Falcon, Los Angeles, CA) at a density of 500,000 cells/cm² and cultured in standard conditions (Goddard et al., 2003). Two days after Sertoli cell isolation and culture, germ cells were added to Petri dishes generating three groups of cultured cells: Sertoli cells cultured (alone) without germ cells, Sertoli cells cocultured in the presence of spermatocytes (500,000 cells/cm²) and Sertoli cells co-cultured in the presence of spermatids (500,000 cells/cm²). After 72 h of co-culture, the cells were either collected in an ice-cold lysis buffer (Tris 25mM, SDS 0.1%, protease inhibitor cocktail 1% vol/vol) for western blotting analysis or in 1ml of TRIzol[®] for RT-PCR analysis.

For Sertoli and Leydig cell counting, nine 90 day-old rats (originating from three different litters) exposed in utero to flutamide (0 or 10mg/kg•d) were used for each experimental condition. After the animals were killed by CO₂ inhalation, the testes were rapidly dissected in order to remove the connective tissue and the epididymis and were weighted. The left testis of each animal was fixed overnight in Bouin's solution by immersion. The fixed testes were weighted and were then sampled in a random systematic manner. The testes were sliced transversally into 6 pieces and the slices 1, 3 & 5 or 2, 4 & 6 were randomly processed in graded ethanol and infiltrated with JB4 resin (TAAB, Berkshire, United Kingdom). After full polymerization, 25µm sections were cut on an Ultracut microtome (Reichert-Jung Inc., Wien, Austria) using glass knives, mounted onto adhesive glass slides and stained with Harris hematoxylin. Sertoli and Leydig cells were then counted using the Optical Dissector method as described by Wreford and Sharpe (Sharpe et al., 1998; Sharpe et al., 2000; Wreford, 1995). The thick sections were viewed at high magnification and optically sectioned with a microscope equipped with a microcator to

measure stage movement in the z axis. The top of the section was focused and a small guard area of 3 μ m was traversed, the microcator was zeroed, and the section was then viewed at a series of 1.5 μ m intervals for a further 15 μ m. The images of each plane were acquired using a video camera coupled with a Leitz Quantimet 570 image analyzer system (Milton Keynes, United Kingdom). Sertoli and Leydig cell nuclei were then counted in an unbiased counting frame of 6,400 μ m² area giving a 96,000 μ m³ volume for each field. More than 100 Sertoli or Leydig cells were counted for each animal representing at less 1,000 counted nuclei for each experimental condition. The counting results gave a direct estimation of the number of Sertoli or Leydig cell per mg of testis.

Northern blotting analysis.

To prepare the GST α probe, approximately 600ng of DNA were amplified by PCR using the following primers: forward, 5'-GCTGGCCAACTTCCCTCTGC-3' and reverse, 5'-TGCGTGCGAACAAAACAAAAT-3'. Hybridization temperature for PCR was 63°C to amplify PCR products of 331pb. The PCR products were separated by electrophoresis in a 1% agarose gel and extracted from gel. PCR products were checked by sequencing. GST α purified cDNA was labeled with 50 μ Ci of [α -³²P] dCTP using a random priming DNA labeling kit as previously described (Benbrahim-Tallaa et al., 2002a).

Total RNAs from adult rat testes were prepared using TRIzol[®], a monophasic solution of phenol and guanidine isothiocyanate. Briefly, cells or tissues were lysed by adding 1ml of TRIzol[®] reagent. The homogenized samples were incubated for 5 min at room temperature before adjunction of 200 μ l of Chloroform. After centrifugation, the aqueous phase was

precipitated with isopropanol (500 μ l), and pellets were washed with 70% ethanol. After solubilization in RNase-free water, the amount of RNA was estimated by spectrophotometry at 260nm. About 10 μ g of total RNAs, denatured for 15 min at 65°C in the presence of 2.2M formaldehyde, 12.5M formamide and 1x 3-N-morpholino propane-sulfonic acid (MOPS) were size-fractionated by electrophoresis on 1.2% agarose, 2.2M formaldehyde gels. After migration in 0.02M MOPS running buffer, RNAs were transferred to Hybond-C membrane by capillary transfer with 10x SSC (1.5M NaCl, 0.15M Sodium Citrate) and fixed at 80°C for 2 hours. After 4 hours of pre-hybridization at 42°C, filters were hybridized with the labeled probe (1-4 X 10⁶cpm/ml) overnight at 42°C in 50% form-amide, 5x SSPE (0.9M NaCl, 0.05M Sodium phosphate, 5mM EDTA pH 7.5, 5x Denhardt solution (1g Ficoll, 1g polyvinylpyrrolidone, 1g BSA/liter), 1% SDS, and 100 μ g/ml yeast RNA). After this period, membranes were washed four times in 2x SSC/0.1% SDS (20 min at room temperature), followed by 40 minutes at 55°C. Filters were exposed to films for 1-2 days at -70°C. The intensities of the autoradiographic bands were estimated by densitometric scanning using Intelligent Quantifier Software (Bio-Image, Cheshire, UK). The data are expressed as GST α / 18s mRNA ratio.

Co amplification RT-PCR with an endogenous control.

Total RNA (2 μ g) were reverse-transcribed into complementary DNAs (cDNAs) 1 hour at 37°C, using M-MLV (10U/ μ l) in 1x first strand buffer, random hexanucleotides as primers (5 μ M), dNTPs (250 μ M) and dithiothreitol (10 μ M). PCR was then performed on 1 μ l RT product, using 500nM each of the sense and antisens specific androgen receptor primers co-amplified with the HPRT (Hypoxanthine-guanine Phospho Ribosyl Transferase) primer pair as endogenous control, Taq polymerase (0.5U), 1x

PCR buffer, 1.5mM MgCl₂, dNTPs (200μM each) and 0.75μCi [α -³³P] dATP. PCR mixes were submitted to an initial denaturing step at 95°C, followed by 25 cycles consisting of 30 sec denaturation at 95°C, 30 sec annealing at 55°C and 30 sec extension at 72°C and the reaction ended with a final extension step of 5 min at 72°C. Primers for androgen receptor were: upstream primer 5'-ATTGTCCATCGTGTCGTCTCCG-3', down-stream primer 5'-GAGTTGACATTAGTGAAGGACC-3' (447bp); for HPRT upstream primer 5'-CCTGCTGGATTACATTAAAGC-3', downstream primer 5'-GTCAAGGGCATATCCAACAAC-3' (354bp). PCR products were subsequently resolved on 8% polyacrylamide gels, which were then exposed to a Storage Phosphor Screen and the signals were analyzed using the Cyclone™ OptiQuant Software (Packard, Meriden, CT). Results from at least 3 separate experiments were used for statistical analysis. PCR analyses were carried out from the logarithmic phase of amplification. PCRs with different cycle numbers were realized for each primer pair to determine the minimum number of cycles necessary to detect the PCR product. Primers were designed inside separate exons to avoid any bias caused by residual genomic contamination. Moreover, for all primers, no amplification was observed when PCR was performed on RNA preparations.

Western blotting analysis.

Total proteins were extracted from rat testes treated under different conditions. Briefly, tissues were homogenized in ice-cold hypotonic buffer (25mM Tris-HCl pH 7.4, 1mM EDTA, and protease inhibitor cocktail 1% vol/vol). For GST α , homogenized tissues were centrifuged at 100,000 g for 10 min at 4°C, for androgen receptor homogenized tissues were sonicated 10 sec at 80. Protein concentration was determined in the supernatant using the Bradford assay with BSA as a standard. Protein extracts (80μg/well for

GST α , 150 μ g/well for androgen receptor) were incubated at 100°C for 5 min under reducing conditions, then size-fractionated on SDS/polyacrylamide gel. After electrophoresis, for GST α the proteins were transferred at a constant voltage of 100V for 30 min onto nitrocellulose membranes (PVDF) using 10mM CAPS (pH 11) containing 10% methanol; for androgen receptor the proteins were transferred at a constant voltage of 100 V for 105 min onto nitrocellulose membranes (Hybond C) using 25mM Tris, 185mM glycine (pH 8.3) containing 20% methanol. Following transfer, the membranes were incubated in a blocking buffer (TBS) containing 5% nonfat dry milk at 4°C. The membranes were washed with TBS and stained with Ponceau red. After two washes with TBS, the membranes were then incubated with the rabbit polyclonal anti-GST α antibody diluted 1:1,000 or the rabbit polyclonal anti-AR antibody diluted 1:100 in a solution of TBS with 0.5% nonfat dry milk for 2 hours at room temperature. After washing with TBS, the membrane was then incubated with the goat anti-rabbit peroxidase-conjugated antibody diluted at 1:2,000 in TBS buffer with 0.5% nonfat dry milk. The antibody-antigen complexes were detected by chem-iluminescence using CovalAb detection kit. The protein loading was checked by reprobing the blot with a rabbit IgG anti-actin antibody (1:500).

Immunohistochemistry and TdT-mediated dUTP-X Nick End Labeling (TUNEL).

Paraffin sections of Bouin-fixed testes were cut onto silanized slides. Samples were deparaffinized, and rehydrated in PBS. The Ultravision Detection System (LabVision Corp., Fremont, CA) was used as recommended by the manufacturer. Briefly, endogenous peroxidases were

quenched in 3% H₂O₂ for 15 min. The GST α primary antibody was diluted 1:200 in the antibody diluent and incubated for 2 hours at room temperature. After washing, biotinylated goat antipolyvalent secondary antibody was applied and, after washing, a peroxidase-streptavidin complex was applied. DAB was used as the peroxidase chromogen. Sections were briefly counterstained with Harris' hematoxylin and mounted in aqueous mounting medium. Similar procedures were used to immuno-localize the androgen receptor in the testis except that the Envision⁺ kit was used for the detection step. The androgen receptor primary antibody was diluted 1:200. Negative controls were performed by using, instead of the primary antibody, 0.1% PBS/BSA or non-immune rabbit serum. For apoptosis detection, paraffin sections (5 μ m) of Bouin-fixed testes were deparaffinized and rehydrated (xylene 5 min, ethanol 100%, 95%, 70% 1 min each) then washed in distilled water before beginning the TUNEL reaction as previously described (Mauduit et al., 2001). The number of TUNEL positive germ cells within seminiferous tubules was evaluated at least 100 seminiferous tubules were counted for each slide. The results were expressed as the number of TUNEL positive germ cells per 100 seminiferous tubules.

Data analysis.

Data are expressed as the mean \pm SD. Three to seven animals from different litters were used. For statistical analysis one way analysis of variance (ANOVA) was performed to determine whether there were differences between all groups ($P < 0.05$), and then the Student's t-test or Bonferroni test were performed to determine the significance of the differences between the pair of groups. A P value below 0.05 was considered significant. The

statistical tests were performed on StatView software version 5.0 (SAS institute Inc, Cary, NC).

RESULTS

Immuno-expression of GST α during the postnatal rat testis development .

GST α protein was immuno-localized in the rat testis cell types during postnatal development from the perinatal to the adult period i.e. at 3 days, 2 weeks, 3 weeks and 4 months after birth. GST α was immuno-detected in Leydig cells with a high intensity at the four time points examined (Fig. 1). By contrast, GST α was not immuno-detected in Sertoli cells at the perinatal (3 days, Fig. 1A) period, weakly at the pre-pubertal (2 weeks, Fig. 1B) and pubertal (three weeks, Fig. 1C) periods and with a highest staining intensity in adult (4 months) Sertoli cells (Fig. 1D, F). Germ cells as well as peritubular myoid cells were not stained with the GST α antibody indicating that GST α is expressed exclusively in the somatic cells from the interstitial compartment (Leydig cells) and the seminiferous tubules (Sertoli cells).

Differential effects of in utero exposure to flutamide on GST α expression in Leydig and Sertoli cells.

As GST α is expressed in two different testicular cell types, namely Leydig and Sertoli cells, we therefore examined how GST α is expressed in the two different testicular cell types. The data in fig. 2 show that the fetal hormonal disruption induced a differential effect on GST α expression in Leydig (interstitial tissue) and Sertoli (seminiferous tubules) cells isolated

from the adult rat testes. Clearly, in utero flutamide exposure induced a dose-dependent increase in GST α mRNA levels in Leydig cells from the isolated interstitial tissue 2 ($P=0.04$) and 10 ($P=0.02$) mg/kg•d of flutamide (Fig. 2A). A similar and parallel increase in GST α protein was observed in Leydig cells at protein levels (Fig. 2B). In contrast, in the isolated seminiferous tubules, in utero flutamide treatment resulted in a decrease in GST α mRNA levels in Sertoli cells with a significant decrease observed at 2 ($P=0.01$) and 10 ($P=0.001$) mg/kg•d of flutamide (Fig. 2C). The decrease in GST α mRNA levels was associated with a parallel decrease in GST α protein levels in the Sertoli cells (Fig. 2D). Such a decrease in GST α protein levels was also observed earlier in the less mature (14 day old) rat testes fetally treated with the anti-hormone at 2 ($P=0.01$) and 10 ($P=0.01$) mg/kg•d. (Fig. 3B). These results reinforce the observation that the inhibition in GST α occurs in Sertoli cells as at this age (14 day old), Sertoli cells are the major somatic cell population in that it represents more than 50% of testicular cells compared to Leydig cells population (around 2%) (for review, see Ivell and Spiess, 2002). Based on these observations, it was hypothesized that the decrease in GST α expression in Sertoli cells from rats exposed in utero to the anti-androgen may result from a fetal programming of this enzyme expression under androgen control. To further confirm such a possibility, Sertoli cells were isolated from 14-day-old rat testes exposed in utero to 10mg/kg•d of flutamide and then were cultured alone or with mature (spermatocytes or spermatids) germ cells originating from adult rat testes that were not treated with the anti-androgen. In utero treatment with the anti-androgen reduced GST α levels in post-natal Sertoli cells whether cultured alone (75% decrease, $P=0.0006$, Fig. 3C) or co-cultured for 3 days with spermatocytes (80% decrease, $P=0.012$, Fig. 3D) or with spermatids

(94% decrease, $P=0.002$, Fig. 3E) indicating that GST α inhibition remained not affected by the presence of mature germ cells. Together, these data may support the concept of a fetal programming of GST α expression in Sertoli cells under androgen control. Furthermore, as the fetal androgen disruption was shown to induce in the adult rat testis an apoptotic cell death process in the mature germ cells with increased caspase-3 activation (Omezzine et al., 2003b), we therefore asked the question as to whether the active enzyme levels might be affected in cocultured mature germ cells with Sertoli cells fetally treated by the anti-hormone (Fig. 4). Activated caspase-3 was not affected in Sertoli cultured alone treated or not in utero with flutamide (Fig. 4A) while in contrast, it was significantly enhanced in cocultured (untreated) spermatocytes (Fig. 4B, $P < 0.0001$) or spermatids (Fig. 4C, $P=0.037$) with fetally treated Sertoli cells with the anti-hormone (10mg/kg/day). Together these data point out to the existence of link between inhibition of GST α and the increase in the activation of caspase-3, a key component in the cell death machinery.

Hormonal disruption effects during adulthood on GST α mRNA and protein levels in the testis.

One of the other questions raised by our observations was as to whether the long-term decrease in GST α expression in adult (Sertoli cell) testes was related to the period during which the endocrine disruption occurs i.e. during the fetal period. To test this hypothesis, GST α expression was also examined in adult rat testes treated with the anti-androgen during adulthood. In control experiments, we first determined that the treatment with flutamide (10mg/kg•day, 24 to 72 hours) during adulthood induced a decrease in GST α expression. The inhibitory effect was time-dependent and a significant ($P=0.002$) decrease in GST α mRNA was observed after 72

hours of treatment with the anti-androgen (Fig. 5A). A similar decrease in GST α protein levels in flutamide-treated testes was observed (Fig. 5B). To determine whether this inhibitory effect on testicular GST α expression was reversible after the cessation of flutamide treatment at adulthood, the enzyme mRNA and protein levels were evaluated in adult rats treated for three days with the anti-androgen (10mg/kg•day) and one week after the cessation of the flutamide administration. While three days after the anti-androgen treatment, a decrease in GST α mRNA and protein levels was again observed (Fig. 5C, lane F0), one week after the cessation of flutamide administration, the rats recovered almost completely the expression of the testicular GST α expression in terms of both mRNA (Fig. 5C, lane F7) and protein (Fig. 5D, lane F7) levels. Together, these findings would indicate that when exposure to the anti-androgen occurred during adulthood, the decrease in testicular GST α was transient as testicular enzyme expression was almost recovered after the cessation of the anti-androgen administration.

Effects of in utero exposure to flutamide on hormone plasma levels, androgen receptor expression and Sertoli cell number in the adult rat testes.

As it was previously shown that GST α expression in Sertoli cells is targeted by hormones and particularly by androgens, in these experiments we have asked the question as to whether the decrease in the expression of this androgen dependent gene (in the adult rat testes exposed in utero to flutamide) might be related to alterations in the upstream androgen signal components including hormone plasma levels, Androgen Receptor (AR) expression and the (target) Sertoli cell number.

Fetal androgen disruption by using in utero flutamide (0.4, 2, and 10mg/kg per day) administration was shown to be with no effect on the plasma levels of testosterone as well as on its active metabolite, estradiol, and on those of gonadotropins FSH and LH (table 1). Concerning the AR expression, immuno-histochemical experiments, first, revealed that AR nuclear staining occurred, as expected, in Sertoli, peritubular myoid and Leydig cells from adult rat testes (Fig. 6), while in the fetal (19 days post-coïtum) testes, AR appears to be present only in peritubular myoid cells and interstitial Leydig cells but not in Sertoli cells (Fig. 6C). Fetal treatment by flutamide (10mg/kg•d) did not affect AR immuno-localization in the adult (Fig. 6A, B) and in the fetal (Fig. 6C, D) rat testes. AR expression was not affected in the adult testis fetally treated by the anti-androgen, as evaluated through mRNA (Fig. 7A) and protein levels (Fig. 7B). Finally, the evaluation of the number Sertoli cells, the cells expressing AR in the seminiferous tubules in the adult testes, indicate that the anti-androgen was with no effect on their number (Fig. 7C) while it induced a slight but significant increase ($P=0.03$) in (interstitial) Leydig cell number (Fig. 7D).

DISCUSSION

Several reports have indicated that following an in utero hormonal disruption by using molecules specifically with anti-androgen activity, the normal development of germ cells in the adult rat testis was chronically impaired (Gray et al., 1994; McIntyre et al., 2001). Although a chronic apoptosis of germ cells (Bozec et al., 2004; Florin et al., 2004; Omezzine et al., 2003a; Uzumcu et al., 2004) has been identified as a possible underlying cause of anti-androgen induced alterations in adult germ cell development, upstream mechanisms that trigger the germ cell apoptosis remain yet to be

investigated. Because (i) oxidative stress in the testis is one of the major factors that induces germ cell apoptosis (Aitken et al., 2004) and (ii) the detoxifying mechanisms, particularly through the GST activities, against the products of oxidative stress in the testis are under the endocrine control (Benbrahim-Tallaa et al., 2002b), it was hypothesized, in the present study, that the increased germ cell death process in adult rat testes with fetal endocrine disruption might be related to an alteration of the detoxifying machinery in the seminiferous tubules. In this context, we have specifically studied the expression of GST α , a key enzyme in the phase II detoxification processes, in adult rat testes treated in utero by the flutamide anti-androgen.

Glutathione-S-transferase α (GST α) is known as a member of a large family of detoxification iso-enzymes that conjugates many genotoxic substrates to glutathione, protecting the germ cells from genotoxic products including reactive oxygen species (ROS), carcinogens and mutagens (Gu and Hecht, 1996; Hermo et al., 1994; Institoris et al., 1995; Listowsky et al., 1998; Peltola et al., 1992; Sahu et al., 2000; Yoganathan et al., 1989). In addition to their role as phase II detoxification enzymes involved in the conjugation of electrophilic xenobiotics, GST α also contributes, particularly in the testis, to a major portion of the selenium-independent glutathione peroxidase (GPx) activity towards phosphatidylcholine hydroperoxide (Bisseling et al., 1997; Hayes and Mantle, 1986; Ketterer et al., 1990; Mannervik and Danielson, 1988; Pickett and Lu, 1989; Vos and Van Bladeren, 1990). All together, these observations would suggest that GST α may be crucial in protecting testicular germ cells from ROS-induced damages.

In the present study, GST α was shown to be expressed exclusively in somatic Leydig and Sertoli cells. GST α was constitutively immunopexpressed in Leydig cells from the neonatal period to adulthood while in Sertoli cells, GST α immuno-staining was increased at the pre-pubertal period reaching a maximum in the adulthood. Such an observation is consistent with previous data supporting that GST α expression in Sertoli cells (Benbrahim-Tallaa et al., 2002a; Benbrahim-Tallaa et al., 2002b) is under androgen control (Benbrahim-Tallaa et al., 2002b). We primarily investigated whether a fetal androgen disruption by using the flutamide anti-androgen affected GST α mRNA and protein levels in adult rat testes. In order to study gene expression in this model, the doses of the anti-androgen were chosen to avoid or minimize important germ cell loss i.e., before the occurrence of major histological lesions that may confound the interpretation of the in utero flutamide effect on testicular gene expression. Indeed, alterations in testicular cellularity (i.e. the ratio of somatic cells to germ cells) may confound the interpretation of the effects of the anti-androgen on gene expression in the different testicular cell types (for a review see, Ivell and Spiess, 2002). The data obtained indicated that in utero hormonal disruption resulted in an opposite effect on GST α expression in Leydig and Sertoli cells in the adult rat testes. Indeed, while GST α expression was increased in Leydig cells, it was reduced in Sertoli cells. Although we do not know the reasons for the increase in GST α expression in Leydig cells, it is possible that such an increase could be related to the hyperplastic process affecting Leydig cells as yet suspected on the slight increase in cell number here and observed in older animals treated with higher doses of flutamide (unpublished data).

The occurrence of the decrease in GST α levels in adult Sertoli cells was further confirmed by the reduction in the enzyme levels in immature (15 day old) rat testis which in terms of somatic cell population contains predominantly Sertoli cells (around 50% of Sertoli cells vs less than 2% of Leydig cells, Ivell and Spiess, 2002) and ultimately in purified and cultured Sertoli cells. These observations would suggest that the decrease in the enzyme expression is a long term effect resulting from a fetal androgen disruption as the inhibition of GST α expression in the adult testis was reversible when hormonal disruption occurred during adulthood.

Based on the observation showing that a fetal exposure to an anti-androgen induced a long term alteration of GST α expression in the postnatal testis, the existence of a fetal programming of GST α expression under androgen control was therefore hypothesized. Indeed, there is now considerable support to the hypothesis that events occurring in fetal life could have life-long consequences on the health of the adult (Barker et al., 1989). Fetal programming was defined as the physiological “setting“ by an early stimulus or insult at “sensitive“ period through, for example, interaction with the environment, resulting in long-term consequences for functions (Lucas, 1991). The concept of fetal programming could be important for reproductive functioning arguing the importance of the neonatal period for reproductive development (for a review see, Davies and Norman, 2002). In this context, the recent apparent rise in testicular dysgenesis syndrome, phenomena which associates testicular cancer, potentially linked to fetal/neonatal exposure to environmental endocrine disruptors, illustrates the concept of fetal programming (Skakkebaek et al., 2001). In the present study, (i) the decrease in GST α levels in Sertoli cells treated in utero by the anti-androgen and (ii) the reduction in the enzyme levels still observable in

isolated purified (and cultured) Sertoli cells from testes with fetal hormonal disruption support a potential fetal programming of the detoxifying processes under hormonal control.

As GST α expression in Sertoli cells is dependent upon androgen action (Benbrahim-Tallaa et al., 2002a; Benbrahim-Tallaa et al., 2002b; Catania et al., 2000), the question as to whether the decrease in GST α expression in adult testes with fetal endocrine disruption was related to an alteration of the upstream components of the androgen signal arose. Indeed, the androgen signal could be evaluated at least through four components including the plasma levels of testosterone, the number of Sertoli cells which are targeted by androgens in the adult seminiferous tubules, AR expression and the transcriptional machinery involved in the specific androgen targeted genes. Firstly, circulating (the present study; Goddard, 2003 #1705; Florin, 2004 #1809) and intratesticular (Kassim, 1997 #1460) levels of testosterone in adult animals exposed to flutamide were not different from those found in untreated control animals. Additionally, we show here that the circulating levels of the active testosterone metabolite were also not affected. Secondly, AR expression, at least evaluated through the mRNA and protein levels, was also not altered (the present study). Indeed, in the seminiferous tubules, AR is normally immuno-expressed in (hormone-targeted) Sertoli cells and in (mesenchymal) peritubular myoid cells in adult animals treated in utero by flutamide. Thirdly, fetal androgen disruption by flutamide (10mg/kg•d) was found not to affect the number of Sertoli cells in the adult testes. Together, the absence of changes in testosterone levels, Sertoli cell number and AR expression suggest that the action of testosterone on GST α expression may be compromised downstream the AR, probably at the level of the androgen-dependent gene transcriptional machinery. In this context, it is possible that

the alterations of the androgen targeted gene expression and specifically that of GST α in the adult rat testes with fetal hormonal disruption might be related to some epigenetic changes involving for example AR cofactor recruitment and/or the methylation pattern of the androgen-dependent gene promoters. Interestingly, such a possibility has been yet suggested at least for two genes, lactotransferrin (Li et al., 1997) and *c-fos* (Li et al., 2003) in adult mice neonatally exposed to diethylstilbestrol.

Another question raised by the alteration of GST α expression in postnatal Sertoli cells exposed in utero to flutamide is related to the role of the mesenchymal peritubular myoid cells in such alterations in the enzyme expression. Indeed, as shown here and by others (You and Sar, 1998), during the fetal life, i.e. at the period of flutamide exposure in the present model, AR is expressed in peritubular myoid cells but not in Sertoli cells in the seminiferous tubules. AR started to be expressed in rat Sertoli cells, later, at 3 days after birth (You and Sar, 1998). This would suggest that GST α expression alteration in postnatal Sertoli cells may also potentially result from changes (alterations?) in mesenchymal (peritubular myoid) cell - epithelial (Sertoli) cell interactions, which has been shown to play a crucial role in the steroid hormone action (Cunha et al., 2004). The mechanistic basis of these stromal – epithelial interactions in hormonal responses is poorly understood but growth factors appears to be mediators of these cell-cell interactions (Cunha et al., 2004).

Finally, our present findings may contribute to answer the question as to whether the increased germ cell apoptotic process resulting from the fetal androgen disruption might be related to alterations of the detoxifying processes as supported in the present study by the decrease in GST α expression in the seminiferous tubules. Indeed, it is possible that the fetal

androgen disruption by inducing a long term inhibition of GST α expression in the seminiferous tubules impairs the detoxifying processes against lipid peroxidation resulting from ROS production during spermatogenesis (Aitken et al., 2004) leading therefore to the chronic increase in the apoptotic process observed in meiotic and post-meiotic germ cells (Omezzine, 2003 #1647; Florin, 2004 #1809; Bozec, 2004 #1787}. Although it still remains to be directly demonstrated that the inhibition of GST α results in an increased germ cell death, there are several lines of evidence clearly supporting such a possibility. Firstly, the importance of the GSTs in the protection against oxidative stress in the testis was underscored by studies from Rao *et al.* (Rao and Shaha, 2000) showing that when GST activity is inhibited, accumulation of lipid peroxidation products is increased, resulting in germ cell apoptosis. Secondly, these observations have been further strengthened by data demonstrating that over-expression of GSTA2-2 (a member of the GST α class) in K562 cell lines attenuates the cytotoxic effect of H₂O₂ and other oxidants and protects against H₂O₂-induced apoptosis by blocking caspase 3 activation (Yang et al., 2001). In this context, it is interesting to note that this last observation is consistent with our findings obtained with the cocultured Sertoli-germ cell system. Indeed, it was observed an increase in caspase-3 activation when (untreated) adult germ cells were cocultured with fetally anti-androgen treated Sertoli cells exhibiting a reduced GST α levels. All together, it seems reasonable to suggest that it is possible that chronic alterations of the detoxifying processes (against ROS and carcinogens) resulting from prenatal endocrine disruption may represent one of the key mechanisms underlying the reproductive disorders as well as the adult tumour formation observed in experimental models and suspected to occur in humans. Specifically, it will

be of interest in the future to investigate as to whether, following fetal hormonal disruption, the increased in the number and incidence of carcinogen-initiated tumors occurring in different organs might be related to chronic alterations in the detoxifying mechanisms (e.g. GST activities?) (for detailed references, see in Birnbaum and Fenton, EHP, 111, 2003, 389-394)

In summary, by using as a model adult rat testes treated in utero by the anti-androgen flutamide, we reported a decrease in GST α expression in Sertoli cells in the seminiferous tubules. Assuming that GST α plays a crucial role in the detoxification processes, specifically against reactive oxygen species known to induce germ cell apoptosis, the decrease of GST α in the seminiferous tubules may provide one of the basis of explanation for the chronic increased apoptotic germ cell death process observed in the model with fetal hormonal disruption; (ii) the long-term effect of in utero hormonal disruption on GST α expression supports the concept of a fetal programming of the GST α expression in the adult gonad.

Table 1. Plasmatic hormonal status of adult rats exposed in utero to flutamide.

	Control	Flutamide	Flutamide	Flutamide
Dose (mg/kg per day)	0	0.4	2	10
Testosterone (ng/ml)	4.52 \pm 2.18	3.64 \pm 2.60 ^{NS}	4.41 \pm 3.71 ^{NS}	3.24 \pm 1.71 ^{NS}
LH (ng/ml)	0.785 \pm 0.290	0.705 \pm 0.212 ^{NS}	0.675 \pm 0.118 ^{NS}	0.579 \pm 0.25 ^{NS}
FSH (ng/ml)	21.20 \pm 4.53	21.84 \pm 5.24 ^{NS}	19.44 \pm 3.82 ^{NS}	21.33 \pm 7.28 ^{NS}
Estradiol (ng/ml)	22.89 \pm 4.99	21.87 \pm 3.30 ^{NS}	24.11 \pm 5.36 ^{NS}	19.97 \pm 3.57 ^{NS}

The testosterone, LH, FSH and estradiol plasmatic levels were evaluated by using specific RIA assay. Data from 16 animals from 8 litters are expressed as the means \pm SEM. NS, not significant (control (0) versus the different doses of flutamide).

REFERENCES

- 1- Aitken, R. J., Koopman, P. and Lewis, S. E. (2004).. *Nature* **432**, 48-52.
- 2- Barker, D. J., Winter, P. D., Osmond, C., Margetts, B. and Simmonds, S. J. (1989).. *Lancet* **2**, 577-80.
- 3- Benbrahim-Tallaa, L., Boussouar, F., Rey, C. and Benahmed, M. (2002a).. *Journal of Endocrinology* **175**, 803-12.
- 4- Benbrahim-Tallaa, L., Tabone, E., Tosser-Klopp, G., Hatey, F. and Benahmed, M. (2002b). *Biology of Reproduction* **66**, 1734-42.
- 5- Bisseling, J. G., Knapen, M. F., Goverde, H. J., Mulder, T. P., Peters, W. H., Willemsen, W. N., Thomas, C. M. and Steegers, E. A. (1997). *Fertility and Sertility* **68**, 907-11.
- 6- Boussouar, F., Mauduit, C., Tabone, E., Pellerin, L., Magistretti, P. J. and Benahmed, M. (2003). *Biology of Reproduction* **69**, 1069-78.
- 7- Bozec, A., Chuzel, F., Chater, S., Paulin, C., Bars, R., Benahmed, M. and Mauduit, C. (2004). *Journal of Endocrinology* **183**, 79-90.
- 8- Catania, V. A., Luquita, M. G., Sanchez Pozzi, E. J. and Mottino, A. D. (2000). *Life Sciences* **68**, 467-74.
- 9- Cunha, G. R., Cooke, P. S. and Kurita, T. (2004). *Arch Histol Cytol* **67**, 417-34.
- 10- Davies, M. J. and Norman, R. J. (2002). *Trends in Endocrinology and Metabolism* **13**, 386-92.
- 11- Florin, A., Maire, M., Bozec, A., Hellani, A., Chater, S., Bars, R., Chuzel, F. and Benahmed, M. (2004). *Endocrinology* **146**, 1532-40.
- 12- Goddard, I., Florin, A., Mauduit, C., Tabone, E., Contard, P., Bars, R., Chuzel, F. and Benahmed, M. (2003). *Molecular and Cellular Endocrinology* **206**, 137-46.
- 13- Gray, L. E. J., Ostby, J. S. and Kelce, W. R. (1994). *Toxicology and Applied Pharmacology* **129**, 46-52.
- 14- Gu, W. and Hecht, N. B. (1996). *Journal of Andrology* **17**, 256-62.
- 15- Hayes, J. D. and Mantle, T. J. (1986). *Biochemical Journal* **233**, 779-88.
- 16- Hermo, L., Papp, S. and Robaire, B. (1994). *Anatomical Record* **239**, 421-40.
- 17- Institoris, E., Eid, H., Bodrogi, I. and Bak, M. (1995). *Anticancer Res* **15**, 1371-4.
- 18- Ketterer, B., Fraser, G. and Meyer, D. J. (1990). *Advances in Experimental Medicine and Biology* **264**, 301-10.
- 19- Li, S., Hansman, R., Newbold, R., Davis, B., McLachlan, J. A. and Barrett, J. C. (2003). *Mol Carcinog* **38**, 78-84.

- 20- Li, S., Washburn, K. A., Moore, R., Uno, T., Teng, C., Newbold, R. R., McLachlan, J. A. and Negishi, M. (1997). *Cancer Research* **57**, 4356-9.
- 21- Listowsky, I., Rowe, J. D., Patskovsky, Y. V., Tchaikovskaya, T., Shintani, N., Novikova, E. and Nieves, E. (1998). *Chem Biol Interact* **111-112**, 103-12.
- 22- Lucas, A. (1991). *Ciba Fondation Symposia* **156**, 38-50.
- 23- Mannervik, B. and Danielson, U. H. (1988). *CRC Crit Rev Biochem* **23**, 283-337.
- 24- Mauduit, C., Siah, A., Foch, M., Chapet, O., Clippe, S., Gerard, J. P. and Benahmed, M. (2001). *Oncology, Biology, Physics* **50**, 203-12.
- 25- McIntyre, B. S., Barlow, N. J. and Foster, P. M. (2001). *Toxicological Sciences* **62**, 236-49.
- 26- Mehta, R., Davis, H. G., Laver, G. W., Rowsell, P. R. and Bondy, G. S. (1994). *Cancer Lett* **84**, 163-72.
- 27- Murray, G. I., Taylor, V. E., McKay, J. A., Weaver, R. J., Ewen, S. W., Melvin, W. T. and Burke, M. D. (1995). *Journal of Pathology* **177**, 147-52.
- 28- Omezzine, A., Chater, S., Mauduit, C., Florin, A., Tabone, E., Chuzel, F., Bars, R. and Benahmed, M. (2003a). *Endocrinology* **144**, 648-61.
- 29- Omezzine, A., Mauduit, C., Tabone, E., Nabli, N., Bouslama, A. and Benahmed, M. (2003b). *Biology of Reproduction* **69**, 752-60.
- 30- Peltola, V., Huhtaniemi, I. and Ahotupa, M. (1992). *Journal of Andrology* **13**, 450-5.
- 31- Pickett, C. B. and Lu, A. Y. (1989). *Annual Review of Biochemistry* **58**, 743-64.
- 32- Rao, A. V. and Shaha, C. (2000). *Free Radic Biol Med* **29**, 1015-27.
- 33- Sahu, S. C., Chou, M. W., Sotomayor, R. E., Hinton, D. M., Barton, C. N. and O'Donnell, M. W. (2000). *J Appl Toxicol* **20**, 215-9.
- 34- Sharpe, R. M., Atanassova, N., McKinnell, C., Parte, P., Turner, K. J., Fisher, J. S., Kerr, J. B., Groome, N. P., Macpherson, S., Millar, M. R. et al. (1998). *Biology of Reproduction* **59**, 1084-94.
- 35- Sharpe, R. M., Walker, M., Millar, M. R., Atanassova, N., Morris, K., McKinnell, C., Saunders, P. T. and Fraser, H. M. (2000). *Biology of Reproduction* **62**, 1685-93.
- 36- Skakkebaek, N. E., Rajpert-De Meyts, E. and Main, K. M. (2001). *Human Reproduction* **16**, 972-8.
- 37- Uzumcu, M., Suzuki, H. and Skinner, M. K. (2004). *Reprod Toxicol* **18**, 765-74.

- 38- Vos, R. M. and Van Bladeren, P. J. (1990). *Chem Biol Interact* **75**, 241-65.
- 39- Wreford, N. G. (1995). *Microsc Res Tech* **32**, 423-36.
- 40- Yang, Y., Cheng, J. Z., Singhal, S. S., Saini, M., Pandya, U., Awasthi, S. and Awasthi, Y. C. (2001). *Journal of Biological Chemistry* **276**, 19220-30.
- 41- Yoganathan, T., Eskild, W. and Hansson, V. (1989). *Free Radic Biol Med* **7**, 355-9.
- 42- You, L. and Sar, M. (1998). *Endocrine* **9**, 253-61.

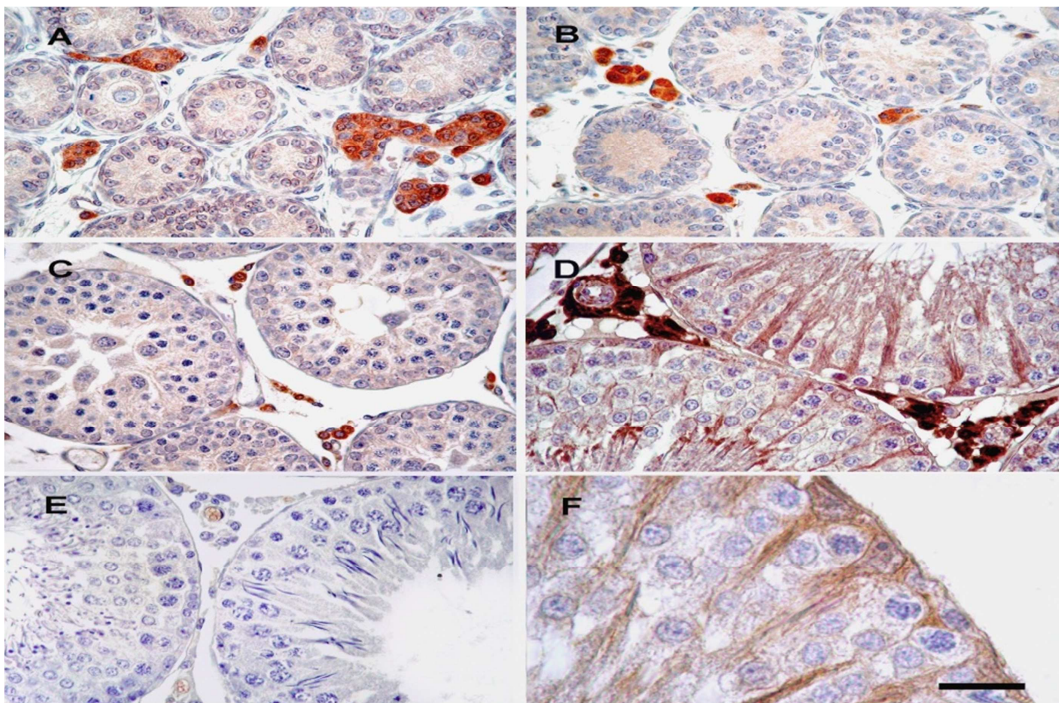


FIG. 1. GST α immuno-staining during the rat testicular development.

Testes obtained from rats at different ages were fixed, sectioned and incubated with polyclonal anti-GST α primary antibody. Testis sections were obtained from 3 day-(A), 2 week-(B), 3 week-(C) and 4 month-(D) old rats (scale bar = 50 μ m). Testis sections were obtained from 4 month-(F) old rats (scale bar = 25 μ m). (E) shows a negative control.

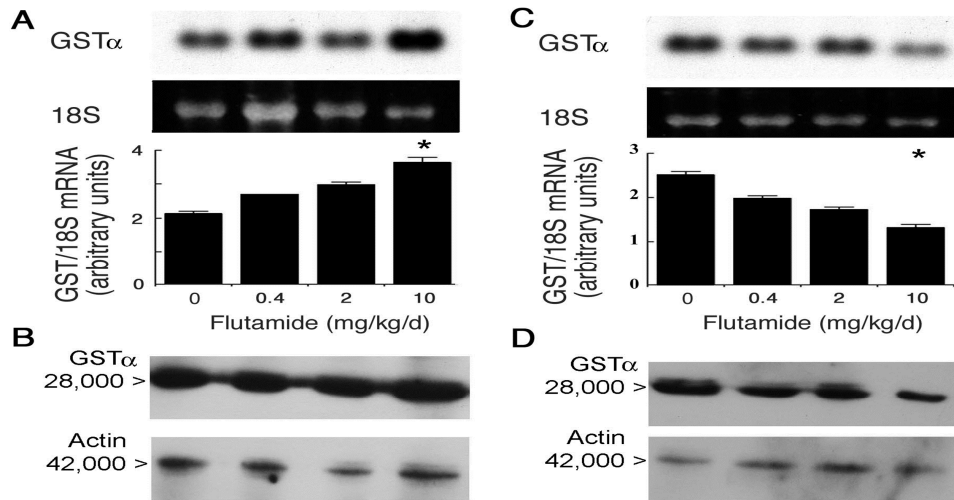


Figure 2: Effects of in utero exposure to flutamid on GST α mRNA and protein levels in the adult rat testes.

Rats were exposed in utero to increasing doses of flutamid (0, 0.4, 2 and 10mg/kg•d). A, B: Leydig cells; C, D: Sertoli cells. The data show representative autoradiograms (upper panel) and the histograms (lower panel) represent mean \pm SD. Evaluation of GST α mRNA (A, C) and protein (B, D) were realized on Sertoli cells (A, B) or Leydig cells (C, D).

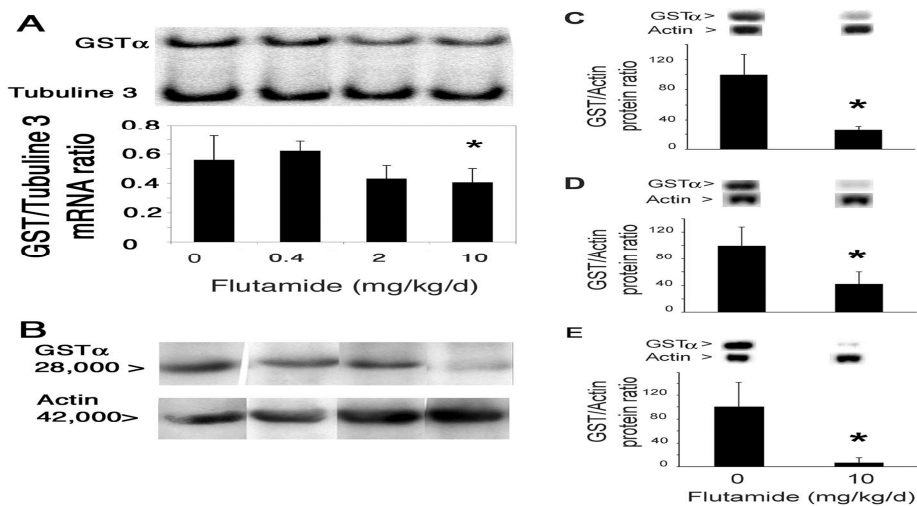


Figure 3: Effects of in utero exposure to flutamid on GST α mRNA and protein levels in the testes from pre-pubertal rat testes and in Sertoli cell – germ cell co-cultures.

Rats were exposed in utero to increasing doses of flutamid (0, 0.4, 2 and 10mg/kg•d). GST α mRNA (A) and protein (B-E) levels were determined in

whole testis (A, B) from 14 day-old rats exposed in utero to flutamide (0-10mg/kg•d) or on Sertoli cell isolated from rat not exposed (0) or exposed (10) in utero to flutamide (10mg/kg•d) and cultured either alone (C) or in the presence of spermatocytes (D) or spermatids (E) purified from not exposed rats. The data show representative autoradiograms (upper panel) and the histograms (lower panel) represent mean \pm SD

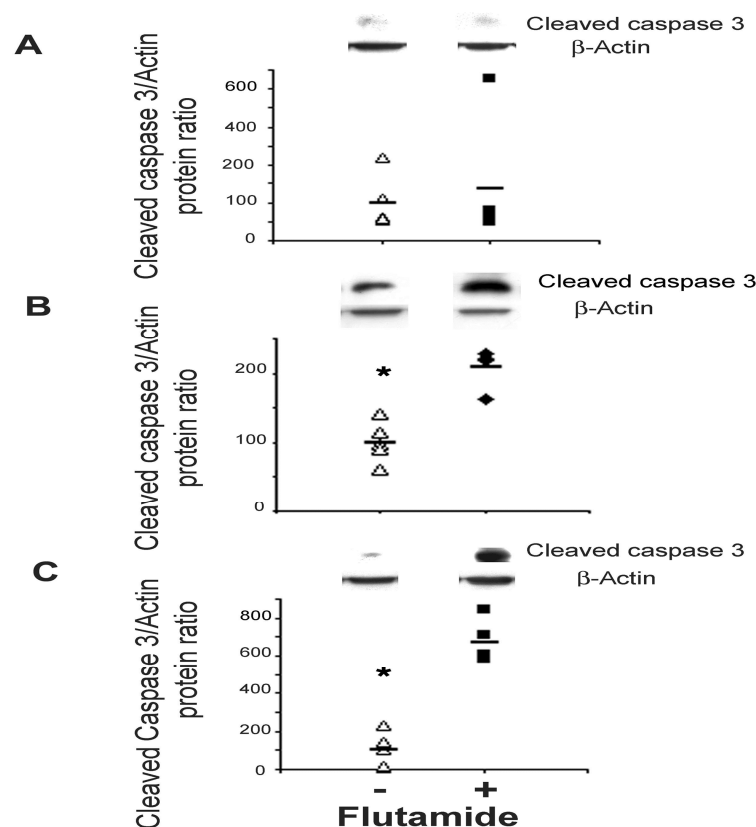


Figure 4 : Cleaved caspase 3 protein levels in Sertoli cell - germ cell co-cultures.

Cleaved caspase 3 protein levels were determined in Sertoli cells isolated from pre-pubertal rats not exposed (-) or exposed (+) *in utero* to 10 mg/kg•day of flutamide. Sertoli cells were cultured alone (A) or in presence of spermatocytes (B) or in presence of spermatids (C) isolated from unexposed adult rats. The figure represents the values from non-exposed (Δ) or exposed (•) and the mean (-). In the upper panels are shown representative auto-radiograms. (*) $p < 0.0001$, (**) $p < 0.037$.

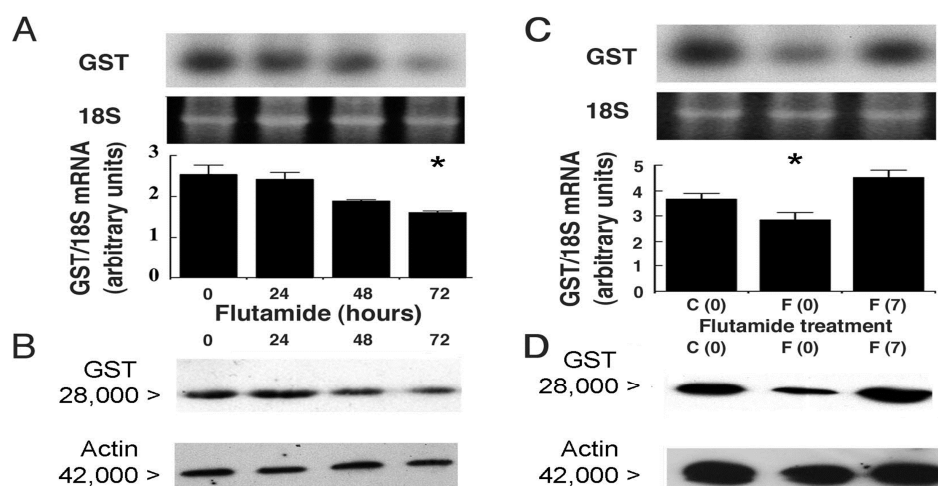


Figure 5 : Effects of exposure to flutamide during adulthood on testicular GST α mRNA and protein levels.

Rats were exposed to flutamide (10mg/kg•d) for 0-72 hours. (A) GST α mRNA levels were analyzed by Northern blot. The data show representative autoradiograms (upper panel) and the histograms (lower panel) represent mean \pm SD. (B) GST α protein is evidenced as a band about Mr 28,000 and actin protein as a band about Mr 40,000. Male rats were exposed during adulthood to flutamide (10mg/kg•d) during 3 days. GST α mRNA (C) and protein (D) levels were evaluated at the end of exposure to the anti-androgen, F (0) and one week after the cessation of exposure, F (7) and in untreated rats C (0).

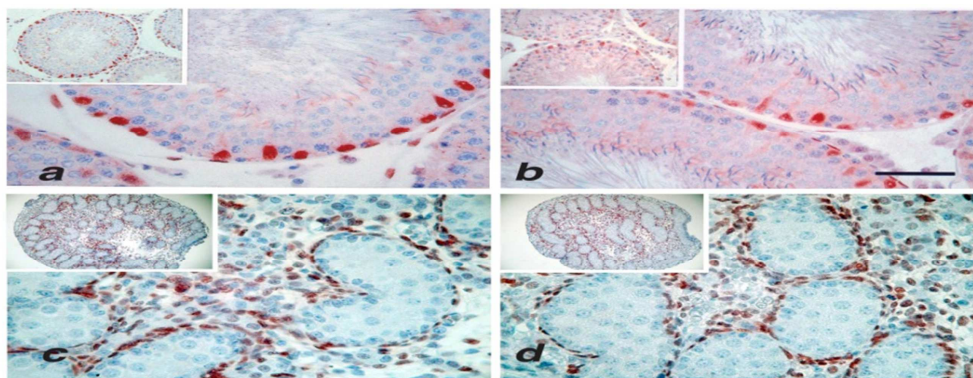


Figure 6: Androgen receptor localization in the adult and fetal rat testes exposed in utero to flutamide.

Testes obtained from rats not exposed (A, C) or exposed (B, D) in utero to flutamide 10mg/kg•d, were fixed, sectioned and incubated with polyclonal anti-AR primary antibody (scale bar = 50µm). Testes were obtained from 90 day-old (A, B) or 19 day post-coitum old (C, D) rats

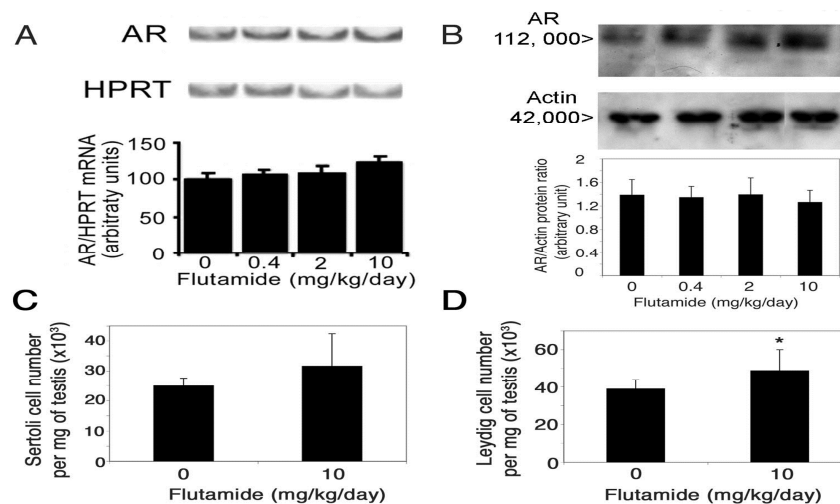


Figure 7: Androgen receptor mRNA and protein levels and Sertoli and Leydig cell quantification in the adult rat testes exposed in utero to flutamide.

Androgen receptor levels were determined in adult (90 day-old) rat testes not exposed (0) or exposed in utero to 0.4, 2 or 10mg/kg•d of flutamide. (A) AR mRNA levels were evaluated through co-amplification RT-PCR. The values represent the mean \pm SD. In the upper panels are shown representative autoradiograms. (B) AR protein levels were evaluated by Western blotting. AR protein is evidenced as a band about 112 kDa and actin protein is evidenced as a band about 40 kDa. Sertoli (C) or Leydig (D) cell number per mg of testis was evaluated in 90 day-old rats not exposed (0) or exposed (10) in utero to 10mg/kg•d of flutamide.

تأثير مضاد الاندروجين (flutamide) على التعبير الجين GST alpha في خصى الفئران

محمد الشركسي¹
الصادق بن ديزر²
فريد بو سوار³
محمد بن حمد⁴

الملخص

إن الخلل في الهرمونات الجينية " الاندروجينات " تحفز في ذكور الفئران عملية النخر على المدى البعيد في خلايا الخصية الأساسية (GERME CELLS) , وهي تدعم عملية الموت المبرمج في خلايا الأمهات البالغة كما إن ميكانيكية الجزيئات التي ترتبط بهذه العملية تظل غامضة وتحتاج إلى تحقق .

وباستخدام فئران بالغة عولجت بواسطة مضاد الاندروجين (flutamide) لوحظ تغيير ملحوظ في إفراز GST alpha .

إن العلاج الجيني بواسطة مضاد الأندروجين يقلل من مستوى GST alpha mRNA وكذلك من مستوى البروتين في الفئران البالغة، حيث أن نقص إفراز GST alpha في خلايا سيرتولي المعزولة من الفئران البالغة كانت ملحوظة عند تعرضها لمضاد الأندروجين وكانت النتيجة عكسية عند فترة بعد البلوغ . كما أن هذا التأثير المثبط له لازال قيد الدراسة والبحث . بالإضافة إلي ذلك , فإنه عند زراعة GERME CELLS , SERTOLI CELLES عملت علي زيادة تثبيط caspase 3

أخيرا . إن النقص في مستوى بروتين GST alpha ظهر بدون أي تحور في مستوى هرمون التستوستيرون في البلازما وكذلك الحال فيما يتعلق بمستقبلات الاندروجينات .

¹ INSERM U 407, ليون F-69921, فرنسا ; جامعة كلود برنار, كلية التقنية الطبية مصراة – ليبيا
² INSERM U 407, ليون F-69921, فرنسا ; جامعة كلود برنار
³ INSERM U 407, ليون F-69921, فرنسا ; جامعة كلود برنار
⁴ INSERM U 407, ليون F-69921, فرنسا ; جامعة كلود برنار

وبالاستناد إلى أن GST alpha يعمل كمثبط من الممكن أن يرتبط ببعض التغيرات على مستوى
الاندروجينات .

خلاصة الدراسة : انه من الممكن أن يلعب GST alpha دور أساسي في العمليات المضادة للتسمم
أو عمليات النخر المبرمج .

الكلمات المفتاحية: تخليق الحيامن, جلوتونين ترانس فيراز الفا خلايا سيرتولي , العقم

Protective roles of vitamin C and E on Diazinon (Organ-phosphate insecticide) induced histological and histopathological changes in liver of the fresh water fish (*Clarias gariepinus*)

Esmail Mohamed Alhemmati¹

Elhammaly Hussin Shabash²

Naserddin Rajab Rhoma³

Abstract

In the present study the hazardous effect of the organophosphate insecticide, Diazinon on histology of liver of the fresh water fish (*Clarias gariepinus*) after exposure to sub-lethal concentration of Diazinon (3.3 ppm) in semi-static bioassays for 14 and 28 days was investigated. Tissues were collected from both control and experimental groups at two different time intervals up to one month (14 and 28 days) and the technique of microtome was used for the pathological study of the tissues. The liver of treated fishes showed different degrees of damage ranging from mild portal to congestion

¹ Zoology department, Misurata University, Libya. Email: dresmailalhemmati@yahoo.com

² Zoology department, Misurata University, Libya.

³ Microbiology department, Misurata University, Libya.

of central veins. In conclusion, the results indicated the role of antioxidants (vitamine C and E) in reducing the possibility of toxicity of these organic compounds used in this study.

Keywords: *Clarias gariepinus*, liver, microtome, pollution, Diazinon.

INTRODUCTION

Pesticides are one of the most potentially harmful chemicals introduced into the environment. They are capable of causing damage to biological systems. Accordingly, it is the contamination of surface waters by pesticides used in agriculture is a problem of worldwide importance [1-4]. The use of pesticides is one of the factors contributing to the decline of fish and other aquatic species [5, 6]. Diazinon is one of the pesticides (organophosphorus, OP's) widely used in the world to control flies of ornamental plants and food crops, nematodes, soil insects in croplands by inhibiting acetylcholinesterase, on fruit and vegetable field crops. Although, the aquatic environment is not the direct target of pesticides, but they find their way into water bodies [7].

Histopathological changes in liver have been widely used as biomarkers in the evaluation of the health of fish exposed to contaminants, both in the laboratory [8-10] and field studies [11, 12]. The aim of the present study is to evaluate the toxicity of sublethal concentration of the Diazinon and it's interaction with supplementation of vitamins C and E on histology of the liver tissues of the Nile catfish, *C. gariepinus* by light microscopy during different exposure periods (14 and 28 days). *C. gariepinus* was selected for the bioassay experiments since it is one of the

most economically important freshwater fish that is extensively cultured in Egypt and other African countries.

MATERIALS AND METHODS

Present investigation has been carried out to study the effect lethal concentration of diazinon on liver of the freshwater fish *Clarias gariepinus*. Healthy specimens of experimental fish (weighing $300 \pm 15\text{g}$) were collected from the Nile River at Assiut, Egypt. Collected fishes were immediately transported to the fish laboratory in the Department of Zoology, Faculty of Science, Assiut University and were kept in glass aquarium containing 160 litres of dechlorinated tap water. The experimental fish fed pellets at a rate of 2-3 % of wet weight twice daily. Feces and residual food were aspirated regularly. Fishes were starved for 24 hours prior to the experiment and were not fed during the period of the experiment. Water temperature, pH and dissolved oxygen (DO) concentration was measured daily (22.5 ± 1.33 °C, 6.65 ± 0.19 pH and 6.75 ± 1.40 mg/L DO).

The present study used dose a sublethal of Diazinon (3.3 ppm) according to the LC_{50} value of the organophosphorous pesticide (11.75 ppm) which was obtained from [13].

During experimentation, the specimens were divided in two groups (8 fish/tank) according to dose of Diazinon (0.0 and 3.3 ppm), vitamin C (50 mg/kg) and vitamin E (100 mg/kg) (Table 1). Control group is kept in Diazinon free water and the experimental group is treated with the pesticide Diazinon at sub-lethal concentration for (14 and 28 days). The technique of rotary microtome is being used for the preparation of 3.3 ppm

histopathological sections of liver of but control and experimental fish *Clarias gariepinus*.

At 2 weeks intervals, representative samples of liver from control and treated fish groups (4 surviving fish of each group) were fixed in 10% neutral buffered formalin. Fixed tissues were processed routinely for paraffin embedding technique. Embedded tissues were sectioned 5 μ and stained with hematoxylin and eosin [14].

Results

Control liver

The liver of the control fish *C. gariepinus* appears as a continuous mass of hepatic cells (hepatocytes) that exhibit cord-like pattern interrupted by blood vessels and sinusoids. The cords of hepatocytes are arranged around the central vein. The hepatocytes are large in size, polygonal in shape with centrally located nuclei (Fig. 1A). The hepatocytes have homogenous eosinophilic cytoplasm. The sinusoids are seen as communicating channels occupied by blood cells (Fig.1B).

Treated liver

Histological examination revealed that treatment of fish with vitamin C (VC) and /or vitamin E (VE) for 14 or 28 days had no effect on the appearance of the liver structure which had essentially normal appearance such as control.

Examination of liver sections of the fish *C. gariepinus* exposed to 3.3 mgL⁻¹ diazinon for 14 days showed that hepatocytes had lost their normal

polygonal shape and they were delimited by ruptured cell membrane and hydropic degeneration of the hepatocytes as well as pyknosis in some hepatocytes. The lymphocytic aggregation and melanomacrophages were observed close to the dilated blood vessels with congestion of blood vessels. There was also hypertrophy in Kupffer cells (Fig. 2A). After 28 days of exposure to the same dose of Diazinon, the proliferation of hepatocytes was increased and lead to dissociation of hepatocytes and most of them showed ruptured membran. Hepatocytes were delimited by ruptured cell membrane, Inflammation and thickening in the wall of some blood vessels was noticed. Marked necrosis among the hepatic tissue was also observed with vaculation in hepatocytes (Fig. 2B).

The liver tissue didn't show improvement after 14 days of exposure to 3.3 mgL⁻¹ Diazinon plus vitamin C. Lipid vacuolation and necrosis were observed close to the dilated blood vessels. Thickening in the wall of some blood vessels still present (Fig. 3A). After 28 days of exposure to the same dose of Diazinon and vitamin C, also no improvement in the liver tissue was observed. Degeneration of hepatocytes, lymphocytic aggregation and necrosis were observed. Proliferation of hepatocytes was increased and lead to dissociation of hepatocytes and most of hepatocytes displayed. Rupture in their membranes close to the dilated blood vessels was observed (Fig. 3B).

Similarly, the liver tissue didn't show improvement after 14 days of exposure to 3.3 mgL⁻¹ Diazinon plus vitamin E. The hepatocytes appeared large in some regions, thickening in the wall of some blood vessels, necrosis and congestion of lymphocytes and rupture of central vein (Fig. 4A). After 28 days of exposure to the same dose of Diazinon and vitamin E, no improvement in the hepatic tissue was observed. Lymphocytic aggregation,

necrosis, rupture and melanomacrophages were observed close to the blockage of blood vessels and degeneration of hepatocytes (Fig.4B).

After 14 days of exposure to 3.3 mgL⁻¹ diazinon and both vitamin C and E, the liver showed enlarged hepatocytes in some regions with degeneration and presence of rupture membranes. Congestion in the central vein, necrosis, thickening in the wall of some blood vessels, and rupture of central vein were observed. Some lipid vacuolation in hepatocytes and melanomacrophages appeared (Fig. 5A and B). exposure for 28 days to both vitamins C and E and Diazinon increases necrosis around central vein and blood sinusoids. Thickening in the wall of some blood vessels and inflammation were observed. Degeneration of hepatocytes, lymphocytic aggregation and proliferation of hepatocytes were increased and lead to dissociation of hepatocytes, rupture in the membranes of most hepatocytes close to the dilated blood and melanomacrophages was observed (Fig. 6).

Discussion

The liver is the largest gland in the body and is characterized by a multiplicity of complex function [15, 16]. Histopathological alterations can be used as indicators for the effects of various anthropogenic pollutants on organisms and are a reflection of the overall health of the entire population in the ecosystem. These histopathological biomarkers are closely related to other biomarkers of stress since many pollutants have to undergo metabolic activation in order to be able to provoke cellular change in the affected organism [17].

The present results exhibited severe damage in liver tissue of *C. gariepinus* including necrosis and decrease in the cell number along with

vacuolation with increasing exposure time to Diazinon. Similar results were recorded by [18-22]. Current study showed that hemorrhage, central venous congestion, pyknosis and lymphocytic aggregation which were similar to those reported by [18, 23]. Furthermore, the hepatocytes showed ruptured cell membrane, Inflammation and thickening in the wall of some blood vessels. Similar observation was noted in several fishes after exposure to some heavy metals and pesticides [22, 24].

The efficiency of vitamin C and vitamin E as a scavenger of superoxide radicals and hydroxyl radicals has been demonstrated in *Clarias gariepinus* [25]. Vitamin C is closely related to the immunological system performance and has antioxidant properties by acting as a hunter of free radicals preventing the autointoxication of immunological cells such as macrophages and maximizing the defensive capacity of fish [26]. In this work, administration of the antioxidant (vitamin C and E) to fish exposed to Diazinon display and partial improvement of the general structure in the liver of experimental fish, especially during short exposure time to a pesticide (14 days) than in fish exposed for a longer period. This results are in agreement with those observed in liver of *C. gariepinus* exposed to vitamin C and E against lead induced oxidative stress [27, 28].

Acknowledgment

We are grateful to Tarik M. Salih, staff member, faculty of science, Misurata university for correction of the manuscript.

References

1. Jyothi, B. and Narayan, G. Certain pesticide-induced carbohydrate metabolic disorders in the serum of freshwater fish *Clarias batrachus* (Linn.). J. Food. Chem. Toxicol., Vol. 37: 417-421. (1999).

2. Capel, P. D., McCarthy, K. A. and Barbash, J. E. National, holistic, water-shed approach to understand the sources, transport and fate of agricultural chemicals. *J. Environ. Qual.*, Vol. 37: 983-993. (2008).
3. Dodds W. K., Bouska, W. W., Eitzmann, J. L., Pilger, T. J., Riley, A. J., Schloesser, J. T. and Thornbrugh, D. J. Eutrophication of U. S. Freshwater-Analysis of potential economic damages. *J. Environ. Sci. Technol.* Vol. 43(1): 12-19. (2009).
4. Deka, S. and Mahamta, R. A study on the effect of organophosphorus pesticide malathion on hepato-renal and reproductive organs of *Heteropneustes fossilis* (Bloch). *J. the science probe.*, Vol. 1(1): 1-13. (2012).
5. Naqvi, S. M. and Vaishnavi, C. Bioaccumulative potential and toxicity of endosulfan insecticide to non-target animals. *J. Comp. Biochem. Phys.* Vol. 115: 347-361. (1993).
6. Patnaik, L. Biochemical alterations induced by sevin in *Clarias batrachus*. *Asian J. Exp. Biol. Sci.* Vol. 1(1): 124-127. (2010).
7. Shamouski, M. M. N., Soltani, M., Kamali, A., Imanpoor, M. R., Sharifpour, I. and Khara, H. Effects of organophosphorus, Diazinon on some haematological and biochemical changes in *Rutilus frisii kutum* (Kamensky, 1901) mal brood stocks. *Iranian J. fisher. Sci.* Vol. 11(1): 105-117. (2011).
8. Wester, P. W. and Canton, J. H. The usefulness of histopathology in aquatic toxicity studies. *J Comp. Biochem. Physiol.* Vol. 100: 115-117. (1991).
9. Bernet, D., Schmidt-Posthaus, H., Meier, W., Burkhardt-Holm, P. and Wahli, T. Histopathology in fish: proposal for a protocol to assess aquatic pollution., *J. Fish Diseases.* Vol. 22: 25-34. (1999).
10. Thophon, S., Kruatrachue, M., Upathan, E. S., Pokethitiyook, P., Sahaphong, S. and Jarikhuan, S. Histopathological alterations of white seabass, *Lates calcarifer* in acute and subchronic cadmium exposure. *J. Environ. Pollut.* Vol. 121: 307-320. (2003).
11. Hinton, D. E., Baumann, P. C., Gardner, G. R., Hawkins, W. E., Hendricks, J. D., Murchelano, R. A. and Okihiro, M. S. Histopathologic biomarkers. In: Biomarkers-biochemical, physiological and histological markers of anthropogenic stress. Hugget, R.;Kimerle, R.;Mehrl, P. and Bergman, H. (Eds.), Lewis Publishers, Boca Raton, 155-195. (1992).
12. Schwaiger, J., Wanke, R., Adam, S., Pawert, M. W. H. and Triebkorn, R. The use of histopathological indicators to evaluate contaminant-related stress in fish. *J. Aquat. Ecosyst. Stress Recovery.* Vol. 6: 75-86. (1997).
13. Alhemmal, E. M., Mahmoud, U. M. and Mahmoud, A. B. Effects of the insecticide Diazinon and its interactions with supplementations of vitamin C and vitamin E on some haematological, biochemical and Histopathological characteristics of *Clarias gariepinus*. PhD. Thesis, Assiut University, Egypt. (2013).
14. Bancroft, D. and Stevens, A. Theory and practice of Histological Techniques. 2nd ed. Churchill Livingstone, Edinburgh London, Melborne. (1982).
15. Phillips, M. J.; Poucell, S.; Patterson, J. and Valencia, D. The Liver An Atlas and Text of Ultrastructural Pathology. Raven Press, New York. (1987).
16. Dellman, H. D. and Eurel, J. I. Textbook of Veterinary Histology. 5th Edn., Lippicott Williams and Wilkins, Baltimore, MA., USA., ISBN-10: 0683301683, Pages: 380. (1998).
17. Velkova-Jordanoska, L. and Kostoski, G. Histopathological analysis of liver in fresh (*Barbus meridionalis petenyi* Hekel) in reservoir Trebenista. *Natura Croatica*, Vol. 14: 147-153. (2005).
18. Rahman, M. Z.; Hossain, Z.; Mollah, M. F. A. and Ahmed, G. U. Effect of Diazinon 60 EC on *Anabas testudineus*, *Channa nctatus* and *Barbodes gonionotus*. *Aquaculture*

- Section of the Network of Tropical Aquaculture and Fisheries Professionals (NTAFP), Vol. 25 (2): 8-12. (2002).
19. Uguz, C., Iscan, M., Ergu, A., Belgin I.V. and Togan, I. The bioaccumulation of nonylphenol and its adverse effect on the liver of rainbowtrout (*Onchorynchus mykiss*). Environmental Research. Vol. 92: 262–270. (2003).
 20. Omitoyin, B. O.; Ajani, E. K. And Fajimi, O. A. Toxicity of gramoxone (paraquate) to Juvenile African catfish, *Clarias gariepinus* (Burchell, 1822). American-Eurasian J. Agri. And Environ. Sci., Vol. 1(1): 26-30. (2006).
 21. Magar, R. S. and Shaikh, A. Effect of malathion toxicity on detoxifying organ of fresh water fish *Channa punctatus*. International journal of pharmaceutical, chemical and biological sciences. Vol. 3(3): 723-728. (2013).
 22. Jayantha, R. K., Madhu, C. and Murthy, K. R. Histopathological and histochemical changes under phosphomidon intoxication in liver of freshwater fish *Tilapia mossambica*. Proc. Bull. Environ. Sci., Vol. 3: 20-23. (1985).
 23. Glut, G. and Hanke W. A comparison of physiological changes in carp, *Cyprinus carpio* induced by several pollutants at sublethal concentrations. The dependency on exposure time. Ecotoxicol. Environ. Saf. Vol. 9: 179-188. (1985).
 24. Brake, I. Immune status role of vitamins. Feed Mix. Vol. 5(1): 21-24. . (1997).
 25. Naziroglu, M., Karao, A. and Aksoy, A. O. Selenium and high dose vitamin E administration protects cisplatin-induced oxidative damage to renal, liver and lens tissues in rats. Toxicology, Vol. 195: 221-230. (2004).
 26. Mohamed, S. H. V. Studies on the protective effect of Melatonin, vitamin C and vitamin E on Lead-Induced oxidative stress on *Clarias gariepinus*. M.Sc. Thesis, Assiut University, Egypt. (2006).
 27. Bayara, A. S., Bilicia, B., Cengizb, E. I., Satarc, A. and Yanard, M. The effect of vitamin E supplementation on ovary and testis histopathology in *Oreochromis niloticus* exposed to deltamethrin. Toxicological & Environmental Chemistry. Vol. 96(1): 114-135. (2014).
 28. Kumar, N., Gupta, S., Kumar C. N., Aklakur, M. d., Kumar P. A. and Balkrishna J. S. Lipotropes Protect against Pathogen-Aggravated Stress and Mortality in Low Dose Pesticide-Exposed Fish. PLoS One. 2014; 9(4): e93499. Available at: www.tandfonline.com [Accessed 2014]. (2014).

Table 1. Fish groups exposed to diazinon dose (3.3 ppm), vitamin C (50 mg/Kg BW), vitamin E (100 mg/Kg BW) and their combinations.

Treatment	Control	Treated			
		Group 1	Group 2	Group 3	Group 4
Diazinon (mg/L)	0	3.3	0	0	3.3
Vitamin C (mg/kg)	0	0	50	0	50
Vitamin E (mg/kg)	0	0	0	100	100

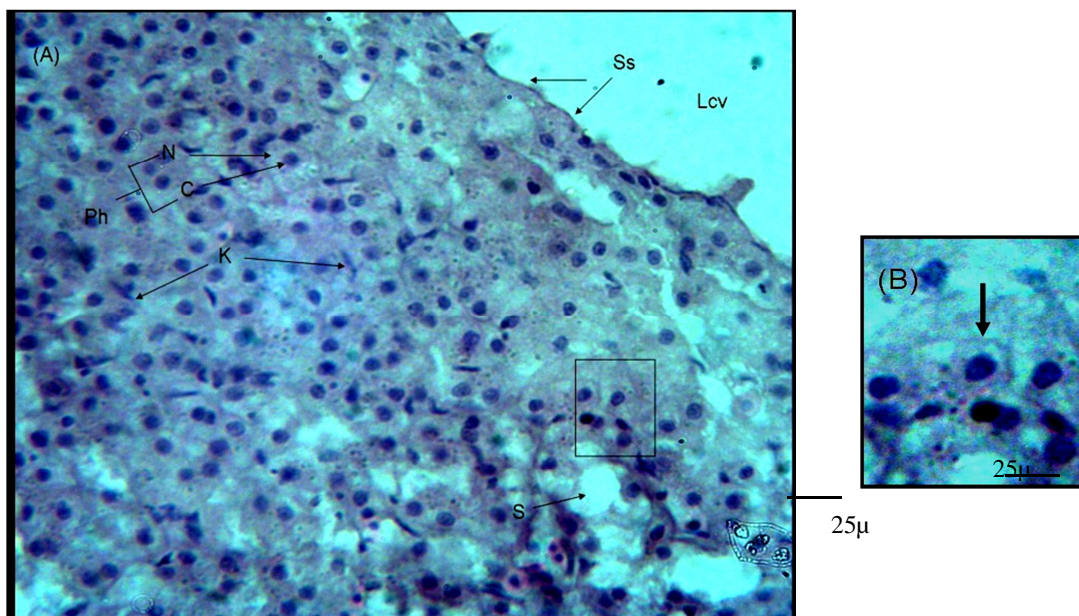


Fig. 1. (A): Photomicrography of liver of control *C. gariepinus* showing normal polygonal hepatocytes (Ph), nucleos (N), cetoblasim (C), K pffer cell (K), sinusoidal (S), leumen of central vein (Lcv) and simple squamous epiyhelium (Ss) (lining of leumen central vein of liver). **(B):** magnification of part tissue for shown normal polygonal hepatocytes (arrow) (H&E, 400X).

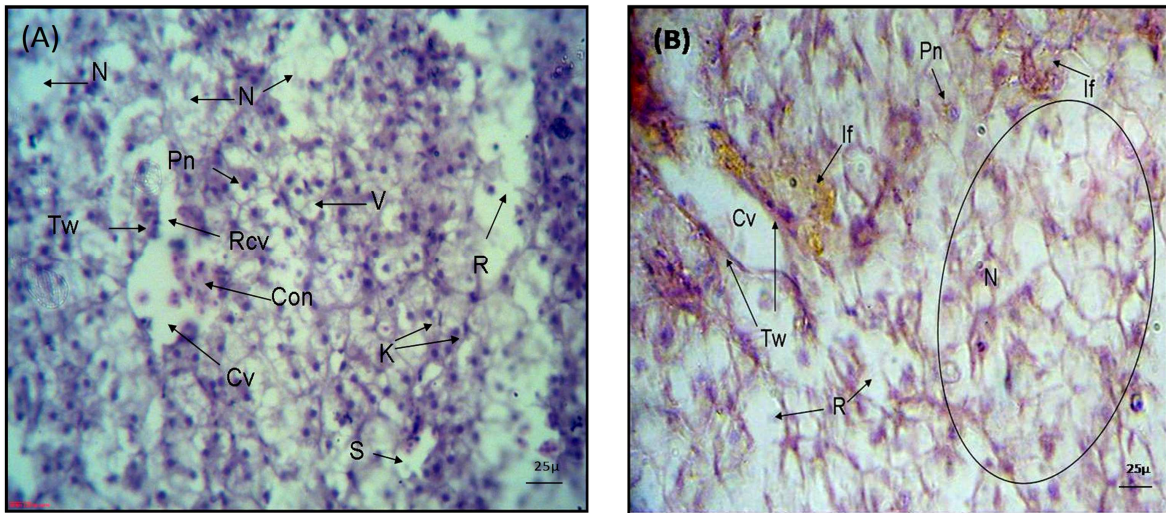


Fig. 2: Photomicrographs of the liver of *C. gareipinus* after exposure to 3.3 mgL^{-1} diazinon for 14 (A) and 28 (B) days. (H&E, 400X) showing hepatocytes lost their normal polygonal shape causes by rapture cell membrane (R), necrosis (N), sinusoidal (S), central vein (Cv), peripheral nucleus (Pn), Rupture of central vein (Rcv), K pffer cell (K), thickened wall of central vein (TW), pal nucleus (PI) and Inflammation (If).

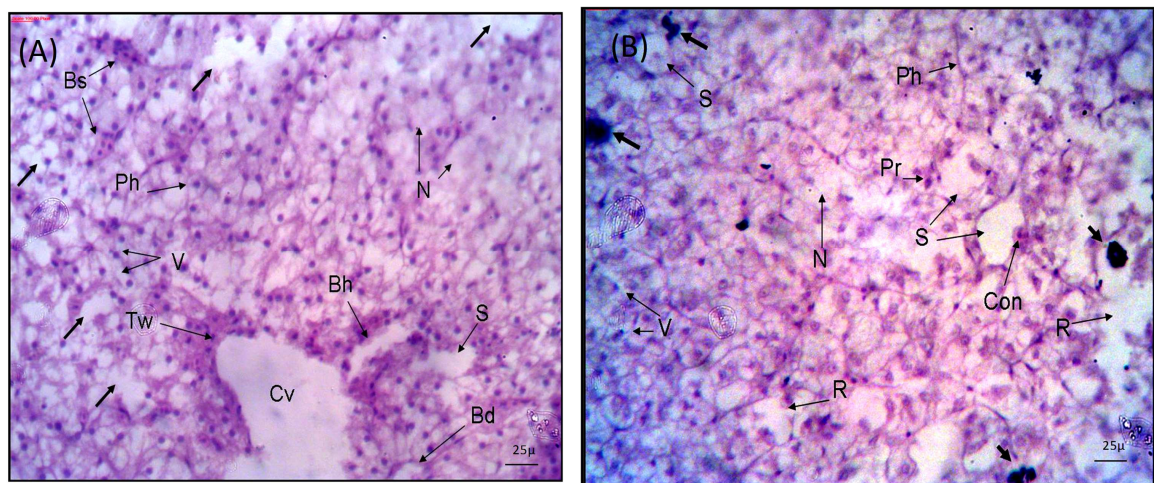


Fig. 3: Photomicrographs of the liver of *C. gariiepinus* after exposure to 3.3 mgL^{-1} plus VC for 14 (A) and 28 (B) days (H&E, 400X) showing hepatocytes (Ph), central vein (Cv), branch of hepatic artery (Bh), bill duct (Bd), necrosis (N) blood sinusoid (Bs), thickened wall of central vein (Tw), lipid vacuolation (V) and rapture cell membrane (arrowhead). melanomacrophages (arrowhead), hepatocytes lost their normal polygonal shape, hepatocytes delimited by ruptured cell membrane (R) and proliferation (Pr).

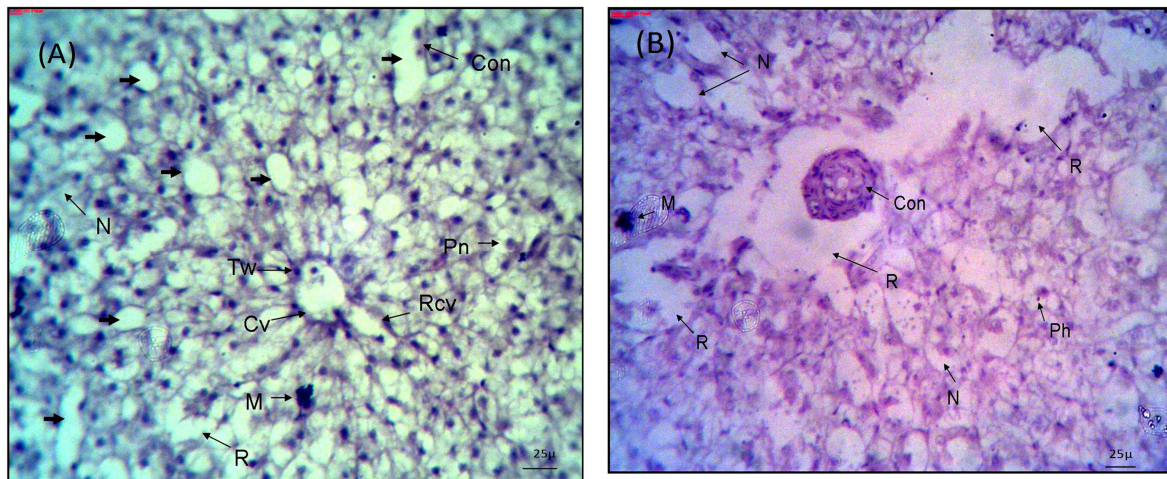


Fig. 4: Photomicrographs of the liver of *C. gariepinus* after exposure to 3.3 mgL^{-1} diazinon plus VE for 14 (A) and 28 (B) days, (H&E, 400X) showing hepatocytes (HP), rupture central vein (Rcv), central vein (Cv) and sinusoidal (arrowhead), increase of necrosis (N), rupture of cell membrane (arrowhead), melanophorus (M) and congestion of lymphocytes (Con).

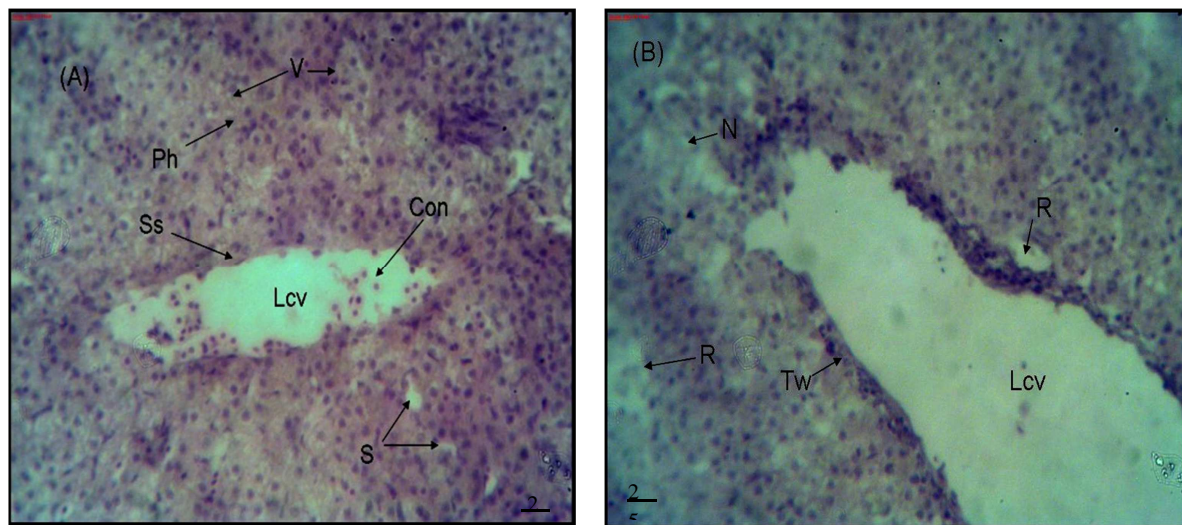


Fig. 5: Photomicrographs of the liver of *C. gariepinus* after exposure to 3.3 mgL^{-1} diazinon plus Vitamin C and E for 14 days, (H&E, 400X). (A) Showing polygonal hepatocytes (H), congestion of lymphocytes (Con), lumen of central vein (Lcv), lipid vacuolation (V) and sinusoidal (S). (B): Showing thickened wall of central vein (TW), hepatocytes (H), rupture (R), simple squamous epithelium (Ss) and necrosis (N).

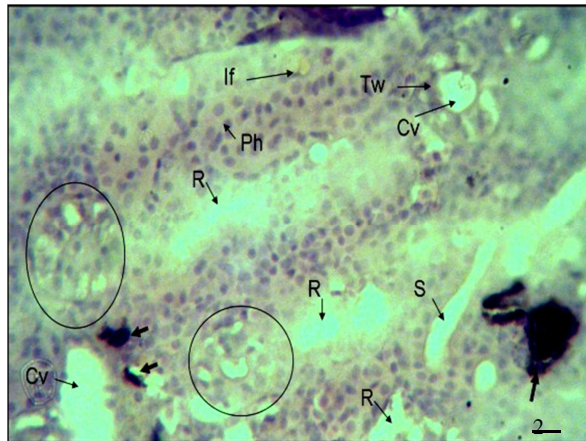


Fig. 6: Photomicrograph of the liver of *C. gariepinus* after exposure to 3.3 mgL^{-1} diazinon plus Vitamin C and E for 28 days, (H&E, 400X) showing hepatocytes (Ph), central vein (Cv), sinusoidal (S), necrosis (circle around it), rupture (R), Inflammation (If), thickened wall of central vein (TW) and melanomacrophages (M).

الدور الوقائي لفيتامين ج وفيتامين هـ على مركبات الفسفور العضوية
للحد من التغيرات النسيجية والمرضية في كبد أسماك المياه العذبة
(*Clarias gariepinus*)

إسماعيل محمد الهمالي¹

الهمالي حسين شيبش²

نصرالدين رجب رحومة³

الخلاصة

تم في البحث الحالي دراسة تأثير المبيد الفسفوري العضوي، الديازينون على نسيجية كبد أسماك المياه العذبة (*Clarias gariepinus*)، بعد تعريضها لتركيز تحت مميت من الديازينون (3.3 جزء في المليون) كاختبار بيولوجي لمدة 14 و28 يوم. حيث جمعت أنسجة الكبد من كلا المجموعتين الضابطة والاختبارية في وقتين مختلفين خلال شهر واحد (14 و28 يوم). استخدمت تقنية المشراح الهزاز (الميكروتوم) لدراسة مرضية أنسجة كبد الأسماك المعاملة، والتي أظهرت درجات مختلفة من التتهتك تراوحت بين البسيطة احتقان للأوردة المركزية للكبد. أظهرت النتائج دور مضادات الاكسدة في امكانية تخفيض سمية هذه المركبات العضوية المستخدمة في هذه الدراسة.

الكلمات المفتاحية: *Clarias gariepinus*، كبد، المشراح الهزاز، تلوث، ديازينون.

¹ قسم علم الحيوان كلية العلوم، جامعة مصراتة، ليبيا

² قسم علم الحيوان كلية العلوم، جامعة مصراتة، ليبيا

³ قسم الميكروبيولوجي كلية العلوم، جامعة مصراتة، ليبيا



Journal of Science

Biannual and Refereed Academic Journal



**Published by
The Faculty of Science
Misurata University**

Vol. 2

Issue 1

February 2015