

علمية مدكمة نصف سنوية



تصدرها كلية العلوم جامعة مصراتة

السنة الأولى - العدد الأول

أغسطس 2014



Journal of Science

faculty of Science

Mizurata Univerzity

Yol. 1 (1) 2014

السنة الأول - العدد الأول المسطس 2014

مجلة العلوم

حجلة العلوم

مجلة نصف سنوية محكمة في مجال العلوم الأساسية والتطبيقية

تصدرها كلية العلوم - جامعة مصراتة

السنة الأولى العدد الأول أغسطس 2014 م

التصميم ولإخراج الفني

القسم الفني بالمجلة

فَوَقُلِ اعْمَلُوا فَسَيَرَى اللَّهُ عَمَلَكُمْ وَرَسُولُهُ وَالْمُؤْمِنُونَ وَسَتُرَدُّونَ إِلَى عَالِمِ الْغَيْبِ وَالشَّهَادَةِ فَيُنَبِّئُكُمْ بِمَا كُنْتُمْ تَعْمَلُونَ

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 بليبيا والوطن العربي والدول الأخرى. وتقبل للنشر فيها بحوثاً باللغتين العربية والإنكليزية 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 موجة إلى رئيس التحرير, كما انه لا تجوز إعادة نشر ما قد سبق أن نشر في مجلة العلوم أو نشر ملخص عنه فيها في أي جهة نشر أخرى.

أسرة التحرير
رئيس التحرير
د. عادل إمحمد الأجطل
مدير التحرير
فاطمة محمد السوسي
هيئة التحرير
د. فرج علي أبوشعالة
د. عبد الحميد محمد الحداد
د. فتحية مفتاح المحيشي
أ. مصطفى محمد أبو شحمه

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

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

* تقدم البحوث للنشر أما باللغة العربية مصحوبة بملخص باللغة الانجليزية (في حدود نصف صفحة) أو باللغة الانجليزية 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 ، ومرفقا بثلاث نسخ ورقيه 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 بالصيغة الآتية (أولاً العنوان، المقدمة، المواد وطرق العمل أو الجزء العلمي حسب اختصاص الباحث، النتائج والمناقشة، الاستنتاجات أن وجدت ثم المصادر، ثم ABSTRACT) أما البحوث الإنكليزية فتكتب فيها الخلاصة العربية في نهاية البحث على أن لا تزيد الخلاصة على نصف صفحة. 12 حجم الخط 12 حجم الخط 12 منافعة الإنكليزية للبحوث بخط 10 New Roman حجم الخط 12 والعناوين الرئيسة 14 وعنوان البحث يكون B16 ، أما الكتابة العربية للبحوث فحجم الخط 14 والعناوين الرئيسة B16 وعنوان البحث B18, مع ترك مسافة 1.5 بين الأسطر .

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

*الاختصار في مضمون البحث كلما أمكن، وتلافى ازدواج وسائل الإيضاح بحيث لا تزيد صفحات البحث عن 30 صفحه، 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 الإنكليزية 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 مثلا [1] , [2,1] , [5-1] على أن تكتب البحوث مفصلة في قائمة المراجع المفصلة في نهاية المقال. بحيث يكتب اللقب ، اختصار ألاسم الأول ، العنوان ، اسم المجلة أو مكان نشر البحث ، الصفحة ثم سنة النشر.

* يجب أن يحتوي كل بحث على كلمات مفتاحيه (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 ألأخذ بالتوصيات التي يقترحها المراجعون أو إقناعهم بوجهة نظره.

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

الافتتاحية



الحمد لله الذي علَّم 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 وبعد،

فمن فضل الله تعالى على أهل العلم وطلابه، أن يسر لكلية العلوم أن تبدأ في إصدار العدد الأول من مجلة العلوم المحكمة؛ ليبدأ نبض الحياة في مجلتنا العلمية الفتية بتاريخها، الكبيرة بطموحها، لتكون رافدا ً صافيا ً، وعذبا ً يصب في نهر العلم، الذي يرتوي منه طلاب العلم والمعرفة.

تأمل هيئة التحرير أن تترجم حرصها الدائم على رصانة هذا المنبر العلمي بإتباع التقاليد المحكمة في تقويم البحوث علميا ً من قبل الخبراء في الاختصاصات الدقيقة ملتزمة ً طريق المجلات 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 بجهدهم ووقتهم لإصدار هذه المجلة.

وفقنا الله وإياكم لما فيه مصلحة بلدنا وأمتنا والله ولى التوفيق

والسلام عليكم ورحمه الله وبركاته

د عادل الاجطل

رئيس 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 بالانشطة في المجالات كافة، وذلك من خلال المعلومات والنتائج التي تقدمها البحوث العلمية المنشورة بالمجلة. المحتويات

الصفحة	البحث	ر.م.
17	تمديد الداليات الخطية "نظرية هان _ باناخ"	1
	منال الطاهر يونس الزيداني	
33	الأخطار الناجمة عن الاستخدام السيء للإنترنت. حالة دراسية:	2
	طلبة مؤسسات التعليم العالي بمدينة مصراتة	
	أبوبكر عبد الله القطار، محمد مصباح الشح	
49	تقييم جودة دبس التمر المتوفر بالسوق المحلي لمدينة مصراتة	3
	عبدالفتاح محمد الخراز ، محمد سليمان ساسي، عادل محمد مليطان	
67	صناعة الاسمنت و أثرها على الغطاء النباتي بالمنطقة الشمالية	4
	الوسطى من ليبيا	
	ميلاد محمد الصل، هدى شعبان القبى	

منال الطاهر يونس الزيداني¹

مفاتيح الكلمات : الفضاء الإتجاهي، الدالية الخطية، شبه الدالية الخطية، نظرية هان باناخ.

1- المقدمة

لقد لوحظ أن تقييد دالة على مجموعة جزئية من نطاقها أمر هين، ولكن تمديد الدالة من مجموعة إلى مجموعة تكون المجموعة المعرفة عليها الدالة مجموعة جزئية من المجموعة المراد تمديد الدالة عليها ليس أمراً بسيطاً. يتضمن هذا البحث دراسة تمديد نوع خاص من الدوال وهو ما يسمى بالداليات الخطية.

قبل در اسة تمديد الداليات الخطية نتعرض أو لأ لبعض التعريفات

¹ كلية التربية / جامعة مصراتة

تعريف 1 [5] إذا كان $X \to K$ مؤثراً خطياً، حيث X فضاء اتجاهي معرف على المجال إذا كان $f : X \to K$ مؤثراً خطياً، حيث K = K أو K، فيقال بأن f دالية خطية (linear functional) حيث $K = \mathbb{C}$

تعريف 2 [5] يقال عن الدالية p المعرفة على الفضاء الاتجاهي الحقيقي X أنها شبه خطية (sublinear functional) إذا كانت:

$$x, y \in X$$
 لکل $p(x + y) \le p(x) + p(y)$ (1

$$. \alpha \in \mathbb{R}$$
 و $x \in X$ لکل $p(\alpha x) = \alpha p(x)$ (2

تعريف 3 [4] إذا كان $Y \to X : T$ مؤثراً من فضاء اتجاهي X إلى فضاء اتجاهي Y، وكانت H مجموعة جزئية من X، فإن تقييد (restriction) المؤثر الخطي T على H هو :

$$.x \in H$$
 لکل $T_H(x) = T(x)$ حيث $T_H: H \to Y$

تعريف 4 [3]

تمديد (extension) المؤثر الخطي $Y \to X \to X$ على مجموعة \hat{X} حيث $X \to X \to X$ هو المؤثر :

.
$$x \in X$$
 لکل $\hat{T}(x) = T(x)$ حيث أن $\hat{T}: \hat{X} \to Y$

2 - نظرية هان-باناخ في حالة الفضاءات الاتجاهية الحقيقية

Hahn-Banach Theorem for Real Vector Spaces

نبدأ أو لأ ببر هنة مبر هنة هان-باناخ في حالة الفضاء الاتجاهي الحقيقي، التي بواسطتها نستطيع تمديد دالية خطية معرفة على فضاء اتجاهي جزئي ومسيطر عليها بدالية شبه خطية معرفة على الفضاء الاتجاهي كله، ونصل إلى تمديد خطي لهذه الدالية على الفضاء كله، وهذا التمديد لا يزال مسيطراً عليه بدالية شبه خطية.

نظرية 1.2 (هان-باناخ) [2] لنفرض أن p دالية شبه خطية (Sublinear Functional) على الفضاء الاتجاهي X، ولنفرض أن H فضاء اتجاهي جزئي من X. إذا كانت f دالية خطية معرفة على H بحيث إن:

> $x \in H$ لکل $f(x) \leq p(x)$ فإن هناك تمديد خطي \hat{f} على کل X حيث إن: $x \in X$ لکل $\hat{f}(x) \leq p(x)$

الـبرهان لنفرض أن E هي مجموعة كل التمديدات الخطية g للدالية f والتي تحقق:

$$g(x) \leq p(x)$$
لكل x في نطاق $g(x)$ من الواضح أن $\varnothing \neq E \neq S$ لأن $f \in E$

نعرف علاقة الترتيب الجزئي على E كما يلي:

$$g = f(x) = g(x) = g(x) = f(x)$$

$$g(x) = h(x) = g(x)$$

$$g(x) = h(x) = g(x)$$

$$f(x) = g(x)$$

$$f(x) = g(x)$$

$$g(x) = g(x$$

.
$$D_{\hat{f}} \cup \left\{ y_1 \right\}$$
 هو الفضاء الاتجاهي الجزئي المتولد من Y_1 هو الفضاء الاتجاهي الجزئي المتولد من

- $0\in D_{\hat{f}}$ لأت $y_1
 eq 0$ لأت
 - إذا كان $Y_1 \mathrel{\textbf{`}} \in Y_1$ ، فإن:

$$y \in D_{\hat{f}}$$
 جيث $x = y + \lambda y_1$

وهذا التمثيل وحيد.

الآن نعرف الدالية $g_1^{}$ على $Y_1^{}$ كما يلي:

مقدار ثابت
$$g_1(y+\lambda y_1)=\hat{f}(y)+\lambda \beta$$
مقدار ثابت g_1 من الواضح أن g_1 خطية وأن $\hat{f}(y)=\hat{f}(y)$ عندما $\lambda=0$ من الواضح أن f_1 من الدالية الخطية أ.

:لنفرض أن $y,z\in D_{\widehat{f}}$. الآن

$$\hat{f}(y) - \hat{f}(z) = \hat{f}(y - z) \le p(y - z)$$

= $p(y - y_1 + y_1 - z) \le p(y + y_1) + p(-y_1 - z)$
إذاً يمكن أن نصل إلى:
 $-p(-y_1 - z) - \hat{f}(z) \le p(y + y_1) - \hat{f}(y)$
لنفرض الآن أن:

$$m_0 = \sup_{z \in D_{\hat{f}}} \left\{ -p(-y_1 - z) - \hat{f}(z)
ight\}$$
و $m_1 = \inf \left\{ p(y + y_1) - \hat{f}(y)
ight\}$: افترنا $\gamma = \min \left\{ p(y + y_1) - \hat{f}(y)
ight\}$ ، فيكون لدينا: $m_0 \le \gamma \le m_1$ ، فيكون لدينا: $-p(-y_1 - z) - \hat{f}(z) \le \gamma$

$$\begin{split} \gamma &\leq p(y+y_1) - \hat{f}(y) \ &:$$
 إذا كان $0 > \lambda$ ، فإنه بوضع $y = \frac{1}{\lambda} y$ يكون لدينا:
 $-p\left(-y_1 - \frac{1}{\lambda}y\right) - \hat{f}\left(\frac{1}{\lambda}y\right) \leq \gamma \ &$ والضرب في $\lambda - y = \lambda y$

$$g_1(x) = \hat{f}(y) + \lambda \gamma \le -\lambda p \left(-y_1 - \frac{1}{\lambda}y\right) = p(\lambda y_1 + y) = p(x)$$

 $y \in D_{\hat{f}}$ ، فإن $\lambda = 0$ ، فإن $x \in D_{\hat{f}}$ ، فإن $\lambda = 0$ ، فإن: الآن إذا كان $0 < \lambda$ ، فإنه إذا كان $y = \frac{1}{\lambda} y$ ، فإن: $\gamma \leq p \left(\frac{1}{\lambda}y + y_1\right) - \hat{f}\left(\frac{1}{\lambda}y\right)$ والضرب في $0 < \lambda$ يعطى: $\lambda \gamma \leq \lambda p \left(\frac{1}{\lambda}y + y_1\right) - \hat{f}(y) = p(x) - \hat{f}(y)$ وهذا يعنى أن:

 $g_1(x) = \widehat{f}(y) + \lambda\beta \le p(x)$

هذا يناقض أعظمية العنصر \hat{f} في E، وبالتالي نصل إلى أن $D_{\hat{f}} = X$. وهذا يعنى أن \hat{f} تمديد خطى للدالية f على كل الفضاء الاتجاهى X، ويحقق:

 $x \in X$ لکل $\hat{f}(x) \le p(x)$

هناك حالة يكون التمديد فيها أبسط بكثير من البرهان السابق، وهذه الحالة هي عندما يكون الفضاء الاتجاهي X منتهياً (أي به عدد نهائي من العناصر) وفي هذه الحالة نضيف عنصراً إلى الفضاء الاتجاهي H ونكون الفضاء المتولد بواسطة هذا العنصر والفضاء الجزئي H، وبذلك نحصل على تمديد خطي على الفضاء الجزئي الجديد، ثم نستمر بهذه الطريقة حتى تنتهي العناصر جميعها التي هي خارج الفضاء الجزئي H وداخل الفضاء الاتجاهي X.

أما في حالة الفضاءات غير المنتهية (وهي التي تواجهنا على الأغلب)، فإنه لابد من استخدام مبر هنة زورون المساعدة والتي تنص على الاتي :

مبرهنة زورون المساعدة Zern Lemma [5] إذا كان لكل سلسلة B في المجموعة المرتبة جزئيا A حد علوي، فإن A تحتوي على عنصر أعظمي.

3- نظرية هان-باناخ في حالة الفضاءات الاتجاهية المركبة

Hahn-Banach Theorem for Complex Vector Spaces

الفضاء الاتجاهي X الذي يكون الآن تحت الدراسة معرف على مجال الأعداد المركبة ©؛ ولهذا السبب يسمى فضاءً اتجاهياً مركباً.

الدالية شبه الخطية المعرفة على الفضاء الاتجاهي المركب هي كما في حالة الفضاء الاتجاهي الحقيقي عدا أن الخاصية (2) في التعريف2 تتغير إلى:

 $p(\lambda x) = \left|\lambda\right| p(x)$

إذا كان u هو الجزء الحقيقي للدالية f على X (أي أن $\operatorname{Re} f = u$)، فإن:

f(x) = u(x) - iu(ix)كذلك إذا كانت u دالية خطية حقيقية على X ، فإن:

$$f(x) = u(x) - iu(ix)$$

دالية خطية مركبة على X.

والآن يمكننا برهنة مبرهنة هان-باناخ في حالة الفضاء الاتجاهي المركب

نظرية 1.2 (نظرية هان-باناخ في الحالة العامة) [2] لنفرض أن X فضاء اتجاهي حقيقي أو مركب، ولنفرض أن p دالية شبه خطية على X.

إذا كانت f دالية خطية معرفة على فضاء اتجاهي جزئي H من X حيث إن:

 $x \in H$ لکل $|f(x)| \le p(x)$ فإن هناك تمديد خطي \hat{f} على کل X ويحقق: $x \in X$ لکل $|\hat{f}(x)| \le p(x)$

السبرهان

إذا كان X فضاءً اتجاهياً حقيقياً، وإن p دالية شبه خطية على X و f دالية خطية معرفة على الفضاء الاتجاهي الجزئي H من X حيث إن:

 $x \in H$ لکل $|f(x)| \le p(x)$

وهذا يضمن أن $p(x) \leq p(x)$ لكل $H \in X$ ، وبالتالي فإن مبرهنة هان-باناخ في الحالة الحقيقية تضمن وجود تمديد خطي \widehat{f} على X حيث إن:

$$x \in X$$
 لکل $\hat{f}(x) \le p(x)$

الآن:

$$-\hat{f}(x) = \hat{f}(-x) \le p(-x) = \left|-1\right| p(x) = p(x)$$

وبالتالي:

$$\hat{f}(x) \geq -p(x)$$
وهذا يعني أن $p(x) \leq p(x)$ لكل $X \in X$ لكل $x \in X$ وهذا يعني أن $(x) \leq p(x)$ إذا كان X فضاء اتجاهياً مركباً، فإن $X_{\mathbb{R}}$ و $H_{\mathbb{R}}$ هما الفضاءان الاتجاهيان الحقيقيان.

 $H_{\mathbb{R}}$ دالية شبه خطية على $X_{\mathbb{R}}$ و $X_{\mathbb{R}}$ دالية خطية خطية حقيقية على p دالية (x) دال

$$x \in H_{\mathbb{R}}$$
 لكل $\left|f_{\mathbb{R}}(x)\right| \leq p(x)$
وتحقق الشرط $f_{\mathbb{R}}(x) \leq f_{\mathbb{R}}(x)$ على $H_{\mathbb{R}}$ على $H_{\mathbb{R}}(x) \leq p(x)$ ،
مبر هنة هان-باناخ في الحالة الحقيقية تضمن وجود تمديد خطي \hat{f} على كل $X_{\mathbb{R}}$ ،
حيث إن:

$$x \in X_{\mathbb{R}}$$
 لکل $\hat{f}_{\mathbb{R}}(x) \leq p(x)$

لاحظ أن:

$$-\hat{f}_{\mathbb{R}}(x) = \hat{f}_{\mathbb{R}}(-x) \le p(-x) = p(x)$$

وبالتالي:

$$\hat{f}_{\mathbb{R}}(x) \geq -p(x)$$

وهذا يضمن أن:

$$x \in X_{\mathbb{R}}$$
 لکل $\left| \hat{f}_{\mathbb{R}}(x) \right| \le p(x)$

:لاحظ أنه لكل $H \in x$ ، فإن

$$f(x) = f_{\mathbb{R}}(x) + if_I(x)$$

من المساواة

$$if(x) = i\left(f_{\mathbb{R}}(x) + if_{I}(x)\right) = f_{\mathbb{R}}(ix) + if_{I}(ix)$$

نحصل على

$$x \in H$$
 لکل $f_I(x) = -f_{\mathbb{R}}(ix)$

وبالتالي فإن:

$$f(x) = f_{\mathbb{R}}(x) - if_{\mathbb{R}}(ix)$$

وإِذا كان $X \in X$ ، فإِن:

$$\hat{f}(x) = \hat{f}_{\mathbb{R}}(x) - i\hat{f}_{\mathbb{R}}(ix)$$

وإضافة إلى ذلك
$$\hat{f}(x) = f(x)$$
 لكل $x \in H$ ، وهذا يعنى أن \hat{f} تمديد للدالية f على كل X، وهذا التمديد خطي. $x \in X$ لكر $\hat{f}(x) = p(x)$.

 \hat{f} لنفرض أن هناك $X \in X$ حيث إن $p(x_0) > p(x_0)$. التمثيل القطبي للدالية \hat{f} هو:

$$\hat{f}(x_0) = \left| \hat{f}(x_0) \right| e^{i\theta}$$

وهذا يعني أن:

$$|\hat{f}(x_0)| = \hat{f}(x_0)e^{-i\theta} = \hat{f}(e^{-i\theta}x_0)$$

:نفرض أن $X \in y_0 \in X$ حيث إن

 $y_0 = e^{-i\theta} x_0$

إذاً:

$$\begin{split} \hat{f}_R(y_0) &= \operatorname{Re} \hat{f}(y_0) = \operatorname{Re} \left\{ \hat{f}(e^{-i\theta}x_0) \right\} = \operatorname{Re} \left\{ e^{-i\theta} \hat{f}(x_0) \right\} \\ &= \left| \hat{f}(x_0) \right| > p(x_0) = p(y_0) \\ &: \hat{f}_{\mathbb{R}} \quad \text{iclust} \quad \hat{f}_{\mathbb{R}} \quad \text{iclust} \quad x \in X \quad \text{iclust} \quad \hat{f}(x) \right| \le p(x) \end{split}$$

4- نظرية هان-باناخ في حالة الفضاءات النظيمية

Hahn-Banach Theorem for Normed Spaces

في الحالتين السابقتين تم دراسة تمديد الدالية الخطية دون شرط محدوديتها وبالتالي استمر اريتها، ولكن في هذا البند تكون محدودية الدالية المراد تمديدها ومحدودية تمديدها شيئاً جو هرياً في حالة الفضاءات النظيمية.

نظرية 1.4 (هان- باناخ في الحالة النظيمية) [2] لنفرض أن f دالية خطية محدودة على فضاء جزئي H من فضاء نظيمي X عندئذٍ هناك تمديد خطي محدود \hat{f} على كل X حيث إن:

 $\left\|\hat{f}\right\| = \left\|f\right\|$

السبرهان

 $\lambda=0$ إذا كان $H=\{0\}$ ، فإن $h=\lambda f(0)=\lambda f(0)$ ، وبالتالي إذا كان $\lambda=0$ ، $\lambda=0$ أذا كان $f(0)=f(\lambda)$ ويمكن تمديدها إلى الدالية الخطية $\hat{f}(x)=0$ لكل $\hat{f}(x)=0$ حيث:

 $\left\|\hat{f}\right\|_{X} = \left\|f\right\|_{H} = 0$

هذا يوصلنا إلى الافتراض بأن $\{0\} \neq H$ حيث إن f دالية خطية محدودة على H، فإن:

 $x \in H$ لکل $|f(x)| \le ||f||$ ||x||

هذا يقوم
$$||x|| ||f||$$
 مقام الدالية شبه الخطية $(x) q(x)$ لكل $p(x)$ لذلك
فإن هذاك تمديداً خطياً \hat{f} للدالية f على كل X حيث إن:
 $||\hat{f}|| \ge ||\hat{f}|| \ge ||x||$
ومن هذه المتباينة نستطيع الوصول إلى:
 $||f|| \ge \sup_{x \neq 0} \frac{|\hat{f}(x)|}{||x||} = \sup_{x \neq 0} ||\hat{f}||$
ومن ناحية أخرى \hat{f} تمديد للدالية f ، ولذلك فإن:
 $||f|| \ge ||f||$
ومن ناحية أخرى \hat{f} تمديد للدالية f ، ولذلك فإن:
 $||f|| \ge ||f||$
ومن هذه المتباينة نصل إلى أن:
 $||f|| \le ||f||$
ويذلك نصل إلى أن:
 $||f|| = ||f||$
المراجع العربية
المراجع العربية
المراجع العربية)، د. علي مصطفى بن الأشهر،
اكديما للنشر، المنان، 1905.

```
المراجع الإنجليزية
```

- [2] Angus, E. Taylor and David C. Lay, Introduction to functional analysis, John Wiley and sons, Inc. 1979.
- [3] John B. Conway, A course in functional analysis, second edition, Springer-verlag, NewYork, Inc. 1990.
- [4] Klaus Donner, Extension of positive operators and Korovkin theorems, Springer-verlag Berlin Heidelberg, NewYork, Inc. 1990.
- [5] *Kreyszig E.*, Introductory functional analysis with applications, *John Wiley & sons, Inc. 1978*.

Extension of Linear funcationals

Hahn_ Banach Theorem

Manal Attaher Azzedani¹

Abstract

It is clear that the restriction of a function on a subset of its domain is simple, but the extension of a function from a set to a set (in which the identifying set is subset), that is, we want to extend the function to new domain contains its old domains is not easy to do.

So this research explains the extension of special functions named Linear function by Hahn- Banach theorem.

Key words: Vector space, Linear Functional, Sublinear Functional, Hahn-Banach Theorem .

Misurata University / Faculty of Education¹

الملخص

لقد دخلت شبكة الانترنت في شتى مجالات الحياة، وأصبح استخدامها أمراً ضرورياً ولازماً. وحيث إن الإنترنت قد جاءت بعدة جوانب مضيئة فهي في الوقت نفسه فرضت عدة سلبيات أثرت على مستخدمي شبكة الانترنت من جميع فئات المستخدمين؛ و لهذا فقد استهدفت هذه الدراسة تشخيص الأضرار الناجمة من استخدام الانترنت، التي من أهمها إصابة الأجهزة الإلكترونية بالفيروسات المدمرة للبيانات المخزنة على وسائط التخزين المختلفة بالحواسيب، والاختراق والعبث بملفات المستخدمين، أو استغلال الحواسيب بقصد الإساءة إلى الآخرين، أو سرقة البيانات الشخصية بقصد الانتحال أو الابتزاز. وقد تم استهداف فئة طلبة الجامعات والمعاهد العليا في العديد من مؤسسات التعليم العالي بمدينة مصراتة لإجراء هذه الدراسة باعتبار هم أكبر شريحة من المجتمع تتعامل بشكل يومي مع شبكة المعلومات الدولية.

a.alguttar@gmail.com المعهد العالي للمهن الهندسية 1

m.m.elsheh@hithv.edu.ly المعهد العالى للسياحة والضيافة 2

حيث تم اختيار عينة عشوائية مكونة من 436 طالباً و طالبة في ثماني مؤسسات للتعليم العالي لإجراء هذه الدراسة. ولقد تم الاعتماد على استمارة استبيان لجمع البيانات موضوع الدراسة، واستخدم أسلوب إحصائي لتحليل البيانات المجمعة للوصول إلى النتائج النهائية. وخلال عملية تحليل البيانات تم الاعتماد على عدة محاور للمقارنة بين النتائج.

كلمات مفتاحيه:

الإنترنت - البرامج الخبيثة - الجرائم الإلكترونية

تمهيد

لقد أصبحت شبكة الإنترنت من أهم ركائز الحياة اليومية لجميع شرائح المجتمع بشكل عام وفئة الطلاب بشكل خاص. حيث أصبحت الانترنت المرجع الرئيسي والسريع للحصول على المعلومات في شتى مجالات العلوم، سواء التطبيقية أو الإنسانية وذلك في ظل تراجع استخدام المصادر الورقية كمصدر أساسي للحصول على المعلومات. حيث يواجه هؤلاء الطلبة عدة مخاطر عند ولوجهم لعالم الانترنت والتي غالبا ما تكون غير ظاهرة خصوصا للمستخدمين غير المحترفين.

سوء استخدام الطالب لشبكة الإنترنت قد ينتج عنه نقل ملفات تحتوي على برامج خبيثة بين الحواسيب أو الهواتف الذكية، كما أن المعلومات على الأجهزة تكون عرضة للسرقة ولعل من أوضح الأضرار التي تنتج من سوء استخدام الانترنت تلك الأعطال التي قد تصيب البرامج التطبيقية ونظم التشغيل وأحيانا قد تكون المعدات هي الأخرى عرضة للتلف والإعطاب، بالإضافة إلى المشاكل النفسية و الاجتماعية. هذه المشاكل قد يمكن تلافيها من خلال نشر الوعي وتعريف الطلاب بالمخاطر المحتملة نتيجة العمل في فضاء الإنترنت.

سلبيات الإنترنت:

لعل الجانب المشرق لشبكة الانترنت يخفي وراءه العديد من الجوانب السلبية والتي من أهمها:

- سوء استخدام الشبكة قد يؤدي إلى نتائج سلبية على المستوى الأمني والاجتماعي.
- تحتوي الشبكة على بعض المعلومات التي قد تكون غير صحيحة وغير موثقة.
 - تعرض أجهزة الحاسوب والهواتف الذكية للتلف بتأثير البرامج الخبيثة.
- التعرض لعمليات النصب والاحتيال والتهديد والابتزاز من قبل أصدقاء الشبكة.
 - التشهير بالأفراد ونشر الإشاعات عبر الشبكة.
 - انتهاك حقوق الملكية الفكرية.
 - الإصابة ببعض الأمراض النفسية، والجسدية.
- إدمان الإنترنت، الأمر الذي قد يؤدي لضياع جل وقت الطالب في تصفح مواقع ليست ذات جدوى.

الجرائم الإلكترونية:

لعله لا يوجد تعريف محدد ومتفق عليه على تعريف مفهوم الجريمة الإلكترونية. ولكن يمكن القول بأن الجريمة الالكترونية هي الارتكاب المتعمد لأي فعل ضار من جميع نواحي الشبكة. وتمثل الجرائم الإلكترونية مجموعة أفعال وأعمال التخريب التي نتم عبر معدات أجهزة الحواسيب والهواتف الذكية وغيرها [1]. ويلخص الجدول رقم (1) أنواع الجرائم الإلكترونية في فضاء الإنترنت .

تعريفها	أداة الجريمة
أخطر مصادر التهديد الأمني، حيث يتم رصد كل ما تكتبه على لوحة المفاتيح وخاصة اسم المستخدم وكلمات المرور. هذه البرامج غير منتشرة عبر الشبكة؛ لأنها تتطلب الوصول إلي جهازك فعليا. ويستخدمها بعض ضعاف النفوس؛ لرصد معلومات الغير في مقاهي الإنترنت ومعامل الحواسيب في الجامعات والمعاهد، وغيرها من الأماكن.	رصد لوحة المفاتيح
تتميز هذه الجريمة بسرعة انتشار ارتكابها، وتتمثل في استخدام هوية شخصية أخرى بطريقة غير شرعية، إما للاستفادة من تلك الهوية، أو إخفاء هوية شخصية المنتحل لتسهيل ارتكاب جرائم أخرى[2].	انتحال الشخصية
إن كثيراً من صور النصب والاحتيال التي يتعرض لها الأشخاص في حياتهم الطبيعية لها مثيل على شبكة الإنترنت، وهي	النصب والاحتيال

جدول رقم (1) أنواع الجرائم الإلكترونية في فضاء الإنترنت .

مجلة العلوم

سرقة معلومات أو مشاركات و همية في مواقع معينة.	
وهو أكثر جرائم الإنترنت انتشارا وتأثيرا. وهدفها هو المعلومات المخزنة على الأجهزة المقتحمة, حيث تقوم بتغيرها أو حذفها أو سرقتها أو نقلها إلى أجهزة أخرى.	نشر الفيروسات
وهي الدخول غير المصرح به إلى الأجهزة الإلكترونية المتصلة بالشبكة من خلال برامج يقوم بزرعها المخترق على أجهزة الغير. وتختلف الأهداف المباشرة للاختراقات فقد تكون المعلومات هي الهدف المباشر, وقد يكون الجهاز نفسه بغض النظر على المعلومات المخزنة عليه.	الاختراق
عادة ما يقوم به المخترقون السابقون لجهازك أو ممن يشاركوك الجهاز, سواء في العمل أو الدراسة أو مقاهي الإنترنت.	التجسس
يستخدم البريد الإلكتروني عادة في هذه الجرائم التي تشمل رسائل التهديد والتخويف والتيمن و أهم أهدافها التحكم في الضحية. وتتميز هذه الأداة بسهولة إخفاء المجرم لهويته.	التهديد
يقصد بها النسخ غير الشرعي لنظم التشغيل أو برامج الحاسوب المختلفة.	القرصنة
هي أن بلجأ بعض الأشخاص إلى إرسال كم كبير جدا من الرسائل إلى البريد الإلكتروني لشخص ما، بقصد الضرر به وببريده الإلكتروني، حيث يؤدي ذلك إلى تعطيل الشبكة وعدم إمكانية استقبال أي رسائل، فضلا عن انقطاع خدمة الإنترنت[3].	إغراق البريد الإلكتروني بالرسائل
يقوم المتسلل باستخدام ما يعرف بحصان طروادة، وهو برنامج صغير يتم تشغيله داخل جهاز الحاسوب، بغرض التجسس على	الاقتحام

معلومات الشخص الذي تم اقتحام جهازه.[4]

منهجية البحث:

للوصول لنتائج تعكس الواقع موضوع البحث توجب سبر آراء أكبر عدد من الطلبة، ومن بين طرق جمع البيانات المتاحة تعتبر طريق جمع البيانات باستخدام الاستبيانات الأكثر نجاعة حيث تتيح هذه الطريقة جمع البيانات من عدد كبير جدا من المستهدفين بالبحث بأقل مجهود وأسرع وقت. ومن بين أنواع الاستبيانات تم اختيار أسلوب الاستبيان المغلق المفتوح الذي يتيح طريقة مرنة لجمع أكبر قدر من البيانات و الآراء. و قد قسم الاستبيان إلى خمس مجموعات على النحو التالي:

- أسئلة البيانات الشخصية
- أسئلة الاستخدام و الخبرة
- أسئلة المشاكل و المخاطر
 - أسئلة وسائل الحماية
 - أسئلة متفرقة

و خلال هذه الدراسة تم استهداف 436 طالبا من مختلف مؤسسات التعليم العالي بمدينة مصراتة بطريقة عشوائية.

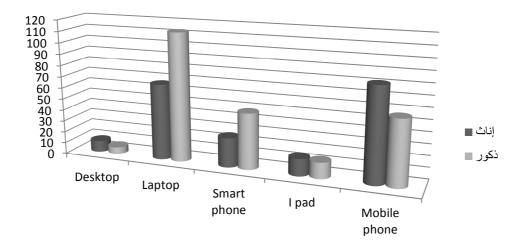
بعد مرحلة توزيع الاستبيان تم تجميع البيانات لتحليلها واستخلاص بعض النتائج منها. حيث بدأت هذه المرحلة بتجميع نتائج كل كلية ومعهد على حده، وخلال عملية التجميع وجد أن عدد النسخ التي تم توزيعها على فئة الذكور كانت 227 نسخة، وعدد النسخ التي تم توزيعها على فئة الإناث كانت209 نسخة. وقد عبر المستهدفون من الاستطلاع على آرائهم على النحو التالي:

وجد أن غالبية الطلبة مستخدمين للإنترنت وبنسبة 94%، وما يقارب 70%
 يتصفحون الانترنت بشكل يومي، وأن نسبة المدمنين منهم 28.4% (أي يستخدمون الانترنت خمسة ساعات فأكثر يومياً)، كما هو موضح بالجدول رقم (2).

الجدول رقم (2) يوضح عدد ساعات استخدام الانترنت للطلبة من الذكور والإناث.

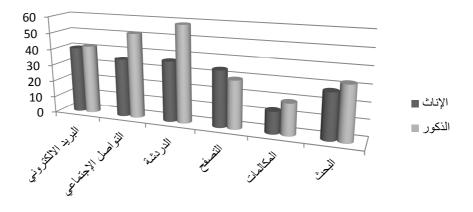
النسبة المنوية	العدد الكلي	النسبة المنوية	عد الإناث	النسبة المنوية	عد النكور	عدد الساعات
%19	83	%10.5	46	%8.4	37	أقل من ساعة
%30.9	135	%14.4	63	%16.5	72	من 1 إلى 2 ساعة
%11.9	52	%6.4	28	%5.5	24	من 2 إلى 3 ساعات
%8.0	35	%3.4	15	%4.5	20	من 3 إلى 4 ساعات
%28.4	124	%12.8	56	%15.5	68	أكثر من 5 ساعات

وجد أن أكثر الأجهزة الإلكترونية استخداما للاتصال بالإنترنت هو الحاسوب
 المحمول وبنسبة تصل إلى 41.2% و أن أقلها استخداما هو أجهزة
 الحواسيب المكتبية، والشكل رقم (1) يوضح ذلك.



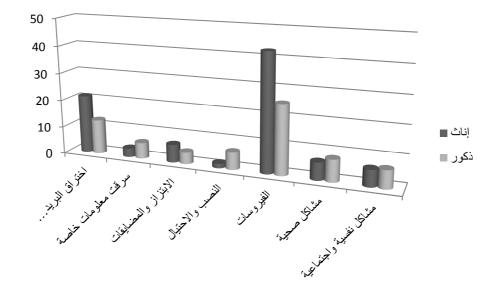
الشكل رقم (1) يوضح أنواع الأجهزة المستخدمة من قبل الطلبة

معرفة الدوافع وراء استخدام الانترنت يعتبر عاملا مهما في تشخيص المشكلة
 لكي يتم معالجتها، حيث أظهرت الدراسة أن أكثر البرامج و التطبيقات
 استخداما من قبل عينة الدراسة هي مواقع الدردشة والتواصل الاجتماعي
 ومن ثم البريد الالكتروني، والشكل رقم (2) يظهر ذلك.



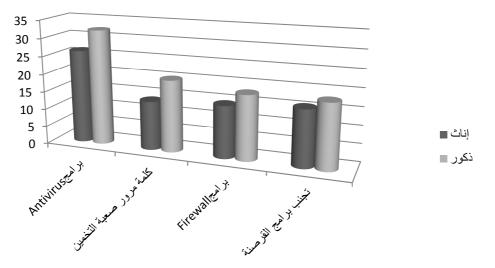
الشكل رقم (2)يوضح الدوافع من استخدام الانترنت

 جميع العينة قيد الدراسة أكدت تعرضا لعديد المشاكل، والمخاطر جراء استخدامهم للانترنت على جميع المستويات. وقد بينت الدراسة أن مشاكل الإصابة الفيروسات هي أكثر المخاطر التي يتعرض لها الطلبة. وأن فئة الإناث أكثر إصابة بمشاكل الفيروسات واختراق البريد الالكتروني مقارنة بفئة الذكور في العينة. وعلى العكس، فان سرقت المعلومات الخاصة ومشاكل النصب والاحتيال تواجه فئة الذكور أكثر من فئة الإناث. والشكل رقم (3) يوضح أغلب هذه المشاكل و نسب التعرض لها من قبل عينة البحث.



الشكل رقم (3) يوضح المشاكل الناجمة من استخدام الإنترنت

أظهرت الدراسة قصوراً واضحاً لدى عينة الدراسة لمفهوم الجرائم الالكترونية و طرق مقاومتها و تجنب الإضرار الناتجة عنها، حيث تبين أن أكثر وسيلة متبعة للحماية من أخطار الإنترنت هي برامج مكافحة الفيروسات المجانية، التي توفر حماية جزئية وغير كافية لتجنب مخاطر الجرائم الالكترونية، كما هو موضح بالشكل رقم (4).كما أن هذه البرامج السابقة الذكر لا يتم تحديثها بشكل دوري بسبب بطء سرعة الانترنت و كذلك بسبب غياب الوعي بضرورة تحديث برامج مكافحة الفيروسات بشكل دوري. بالإضافة إلى ذلك أظهرت الدراسة أن أكثر من 95% من عينة الدراسة الدراسة أن أكثر من 55% من عينة الدراسة التي توفر ها نظم التعامل مع الإعدادات الخاصة بالخصوصية والسرية، التي توفر ها نظم التعامل مع الإعدادات الخاصة بالخصوصية والسرية، التي توفر ها نظم التشغيل و متصفحات الانترنت المختلفة. ومن أبرز هذه التي ينهاي المستخدمة.



الشكل رقم (4) يوضح طرق الحماية المتبعة من قبل عينة الدر اسة

الاستنتاج

بعد تحليل البيانات تم الوصول إلى الاستنتاجات التالية:

 معظم طلبة الكليات الجامعية والمعاهد العليا بمدينة مصراتة هم مستخدمون لشبكة الإنترنت.

2- كانت نسبة الإدمان على استخدام الانترنت بين الطلاب في الكليات والمعاهد جميعها متدنية، حيث وجد أن معظم الطلبة في المعاهد والكليات بمصراتة يستخدمون الإنترنت من ساعة إلى ساعتين يوميا.

3- أكثر البرامج استخداما من قبل الطلبة في معاهد وكليات مدينة مصراتة هي برامج الدردشة والتواصل الاجتماعي، ومن ثم البريد الالكتروني. 4- أكثر مشكلة تعرض لها معظم أفراد العينة هي مشكلة الإصابة بالبرامج الخبيثة، واختراق البريد الالكتروني.

5- اعتماد معظم الطلبة على النظم والبرامج المجانبة المضادة للفير وسات، التي لا تفي بالغرض التام للحماية. وكذلك الاعتماد شبه الكامل على نظم التشغيل المقرصنة و التي تحتوي على العديد من الثغرات الأمنية.

التوصيـــات:

بعد تحليل البيانات التي تم جمعها من عينة الدراسة و التي شملت معظم مؤسسات التعليم العالي بمدينة مصراتة، خلصت الدراسة إلى التوصيات التالية:

1- نشر الوعي بمخاطر الاستخدام السيء للانترنت و تثقيف جميع شرائح المجتمع بمفهوم الجرائم الالكترونية و كيفية مقاومتها، وعدم الوقوع في مصيدتها من خلال تضمين هذه الثقافة في المناهج الدراسية و على المستويات كافة.

2- الابتعاد عن استخدام نظم التشغيل و جميع البرمجيات المقرصنة و نشر ثقافة الاعتماد على نظم التشغيل المفتوحة المصدر كخيار بديل للبرمجيات المرخصة و التي قد تكون عالية الكلفة لدى بعض شرائح المجتمع.

3-التقليل من استخدام الشبكات العامة للانترنت، والحواسيب المشتركة مع الآخرين. و عدم ترك أي أثار أو معلومات مهمة على الجهاز المستخدم للاتصال بالانترنت.

4- استخدم كلمات المرور الصعبة التخمين والسهلة الحفظ، مع عدم إطلاع الغير عليها لأي سبب، وعدم كتابتها سواء كان في الجوال أو على ورق الملاحظات، وكذلك عدم استخدام نفس كلمة المرور لأكثر من حساب على الانترنت، كما يجب تغيير ها كل شهرين أو ثلاثة أشهر كحد أقصى.

5- مراقبة شبكة الإنترنت في مؤسسات التعليم العالي و حمايتها من أي أنشطة مشبوهة.

6- وضع سياسة واضحة لأمن المعلومات تدعم مكافحة الجرائم الالكترونية، على مستوى الكليات والمعاهد العليا، وعلى مستوى جميع المؤسسات للتقليل من خطر أخطاء المستخدمين، وبالتالي سيتم تقليل خطر الإصابة بالبرامج الخبيثة لأنه مرتبط بشكل وثيق بسلوكيات المستخدمين.

7- تحديد الاحتياجات الفعلية للطلبة والمجتمع ككل في مجال أمن المعلومات، والعمل على رفع الكفاءة لدى الكوادر المعلوماتية في هذا المجال.

8- وضع إطار عام على مستوى الكليات والمعاهد العليا وباقى مؤسسات الدولة لتمويل متطلبات أمن المعلومات.

المراجع:

1- البدانية، دياب. "جرائم الحاسب و الإنترنت و أبحاث الندوة العلمية لدراسة الظواهر الإجرامية المستحدثة"، أكاديمية نايف العربية للعلوم الأمنية، تونس، 1420هـ، (90_124).

2- خالد الغثير ومحمد القحطاني، أمن المعلومات بلغة ميسرة، الطبعة الأولى، مكتبة الملك فهد الوطنية، الرياض، 2009م.

3- عبد الرازق، جنان محمد. "استخدام التكنولوجيا للحفاظ على أمن البيانات"، مكتبة الأفاق المتحدة، العربية 2008م.

4- داود، حسن طاهر . "جرائم نظم المعلومات"، أكاديمية نايف العربية للعلوم الأمنية، 1421هـ.

Threats of Internet Abuse, Case Study: High Education Students in Misurata City

Abubaker A. Algottar Mohamed M. Alsheh

Abstract

The use of the Internet has come a daily routine for most people around the world. Most of daily business rely on the internet in different ways. Beside the bright side of the Internet services for the community, it has some dark sides which effects all its users. This study aims to investigate and highlights the most common destruction which result of careless usage of the Internet. Among of widespread impairment are destruction, lose of data stored on electronic devices, stolen password and etc. This study targets the students of Misurata University and higher institutes in the city of Misurata, since they are considered as the most users of the internet comparing to other groups of people. A three hundred and thirty six students belong five colleges of Misurata University and three higher institutes were chosen randomly to conduct this study. A survey was designed and distributed to gather the required data from the chosen students. This data was analyzed using statistic model to obtain the desired results.

تقييم جودة دبس التمر المتوفر بالسوق المحلي لمدينة مصراتة

عبدالفتاح محمد الخراز¹ محمد سليمان ساسي² عادل محمد مليطان³

الخلاصة

خضعت العينات للطريقة المناسبة لتقدير النسبة المئوية لمحتوى الرطوبة و الرماد والكربو هيدرات والمعادن الثقيلة (النحاس Cu)، الرصاص Pb، الزنك Zn، الحديد والكربو هيدرات والمعادن الثقيلة (النحاس Cu)، الرصاص Pb، الزنك Zn، الحديد Fe ± 21.70 ، الكروم Cr و الكادميوم Cd). وقد أظهرت النتائج اعتماداً على الوزن الجاف أن الدبس يحتوي على كمية من الرطوبة تقدر بـ (21.70 ± 21.70 على الوزن الجاف أن الدبس يحتوي على كمية من الرطوبة تقدر بـ (7.37 ± 21.70) و نسبة الكربو هيدرات فقد كانت نسبتها (7.31 ± 73.17) % ،كما أظهرت النتائج نسبة الكربو هيدرات فقد كانت نسبتها (73.17 ± 73.17) % ،كما أظهرت النتائج أيضا أن عينات الدبس المدروسة جميعها كانت حامضية بقيم pH في أيضا أن عينات الدبس المدروسة جميعها كانت حامضية بقيم pH (20.13 ± 20.00). في العينات المدروسة بوحدات mg/100g كالتالي: $\pm 0.12, 0.070 \pm 0.12$)

¹ قسم الكيمياء كلية التربية جامعة مصراتة Åbdo_7979355176@yahoo.co.uk

² قسم الكيمياء كلية التربية جامعة مصراتة msasi40@yahoo.com

³ قسم الكيمياء كلية العلوم جامعة مصراتة Adel_mlitan@yahoo.com

 $0.033, 0.727 \pm 0.440, 0.338 \pm 0.255, 0.177 \pm 0.67, 0.005 \pm 0.002$ على التوالي. (& 0.008 ± 0.003

كلمات البحث: دبس التمر، العناصر الثقيلة، رب التمر.

المقدمة

للتمور أهمية كبيرة حيث تستهلك على هيئة التمر نفسه أو في صورة التمر المعجون أو دبس التمر (الرب)، الذي يتم إدخاله في العديد من الصناعات الغذائية خاصة صناعة الحلوىات والمعجنات⁽¹⁾. وغالباً ماتستخدم تمور الدرجة الثانية في تصنيع الدبس حيث تعتبر هذه الصناعة هي المستوعب الرئيسي للتمور منخفضة الجودة⁽²⁾.

الغذاء هو الحاجة الأساسية الأولى للإنسان على مر العصور، وشجرة النخيل كانت إحدى المصادر الأساسية للغذاء لدى كثير من الشعوب ومازالت، وستظل كذلك من أقدم الأشجار التي عرفها الإنسان.

وتعد المنطقة العربية منشأها الأصلي ومنها انتشرت إلى المناطق الأخرى من العالم، وتعتبر ليبيا من بلدان العالم العربي المنتجة للتمور ويستهلك التمر في ليبيا إما طازجاً أو سائلاً بعد عصره (ديس التمر).

يستخدم دبس التمر كبديل للسكر في تصنيع الخبز⁽³⁾ والكيك⁽⁴⁾. حيث يمكن إدخال دبس التمور في صناعة الحلويات والكيك والبسكويت والمثلجات اللبنية والحلوى دون التأثير على الصفات التصنيعية أو التخزينية لأي منتج منها، كما يعتبر الدبس من أهم منتجات التمور في ليبيا والدول العربيه حيث يقبل عليه المستهلك نظراً لقيمته الغذائية ولكونه مصدراً جيدا للسكريات كالجلوكوز والفركتوز وهذا يؤدي إلى ارتفاع درجة حلاوته ^(6,6).

يحتوي دبس التمر على نسب عالية من السكريات الأحادية تصل إلى 84% (معظمها من الجلوكوز والفركتوز) مع القليل من السكروز، كما يحتوي دبس التمر على نسبة من البروتين تصل إلى 2.6%، هذا بالإضافة لاحتوائه على كمية منخفضة من الصوديوم مقارنة بالبوتاسيوم ، كما يحتوي على نسبة جيدة من فيتامين A ، $B^{(6)}$.

تختلف جودة الدبس كثيراً باختلاف طريقة الاستخلاص حيث تتعدد الطرق لإنتاج الدبس فمنها الطريقة التقليدية لدى المزار عين، والتي تتم بضغط التمور فوق بعضها و هذا يؤدي إلى انفصال دبس التمر، و لكن كمية الدبس الناتجة تكون قليلة لا تتعدى مدا يؤدي إلى من وزن التمر .كما يتم استخلاص الدبس من التمور بإضافة الماء على التمر المنزوع النوى، ثم المعاملة الحرارية، ثم الترشيح تحت الضغط العالي والتركيز المحلول السكري. ولكن إنتاج الدبس بهده التقنية قد لا يتناسب مع ذوق المستهلكين وذلك لتكون مركبات الهيدروكسي ميثايل فيورفيورال (HMF) وذلك لتكون مركبات الهيدروكسي ميثايل فيورفيورال (HMF)

تعد التمور من المنتجات الغذائية الطبيعية التي تتميز بقيمتها الغذائية العالية لاحتوائها على الكربوهيدرات (فركتوز وجلوكوز وسكروز)، والبروتينات، والألياف والفيتامينات والمعادن وهي أغنى أنواع الفاكهة بالسكريات الطبيعية التي قد تصل الى 77% من وزنها الرطب، وفضلاً عن أهمية التمور الغذائية كمصدر للطاقة عالِ فإنها تعد مصدراً طبيعيا للمعادن لاحتوائها على كميات في غاية الأهمية لبناء جسم الإنسان مثل البوتاسيوم والكالسيوم والحديد والماغنيسيوم والصوديوم والفسفور، إضافة الى احتوائها على نسبة عالية من مادة الفلورين تقدر بخمسة أضعاف ماتحتويه تقييم جودة دبس التمر المتوفر بالسوق المحلي لمدينة مصراتة

الفواكه الأخرى، حيث يساعد هذا العنصر على منع تسوس الأسنان، كما تحتوي التمور على كميات مناسبة من فيتامينات أ و ب، إضافة الى حمض الفوليك . ومن المكونات المهمة أيضاً الألياف الطبيعية التي تعد من مكونات التغذية المهمة للإنسان . ومن الأهمية بمكان معرفة التركيب الكيميائي للتمور كماً ونوعاً لارتباط ذلك بالمحافظة على المواصفات القياسية لمنتجات التمور المصنعة وقيمتها الغذائية والجدول 1 يوضح متوسط حدود قيم المكونات الغذائية لكل 100 g من لب التمر

أما منتجات التمور الأخرى التي يمكن استخدامها في صناعات غير غذائية فتشمل الإيثانول الذي يمكن استخدامه وقوداً حيوياً أو تحويله الى خل تمر طبيعي إضافة الى استخداماته الصناعية والطبية العديدة ، وإنتاج الكربون المنشط واستخلاص الزيت والعديد من المنتجات الفعالة من نوى التمور ، إضافة الى استخدام نوى التمور ومخلفات تصنيع التمور الأخرى في إنتاج الأعلاف الحيوانية. وللتعرف على مكونات الدبس ولمقارنة جودته مع المواصفات القياسية المتوافرة وكذلك مع نتائج الدر اسات السابقة تم تقدير المكونات الرئيسية لبعض العينات من دبس التمر الموجود بالأسواق المحلية في مدينة مصراته ليبيا.

تمر جاف	تمر طازج	المكون
		القيمة الكالورية (السعرية)
293-274	142	كالوري
26.1-7.0	78.5-31.9	الرطوبة(g)
77.6-72.9	36.6	کربو هیدرات(g)
2.7-0.5	2.8 -0.5	رماد(g)
103-59	34	کالسيو م(mg)
105-63	350	فسفور (mg)
13.7-3.0	6.0	حدید(mg)
648	-	بوتاسيوم(mg)
15.6	0.175-0.110	فیتامین A (mg)

جدول 1: القيمة الغذائية لكل g 100 g من رب التمر (الدبس).

الهدف من البحث

التعرف على نسية المكونات الأساسية (رماد، رطوبة، الكربو هيدرات)، والعناصر المعدنية الثقيلة التالية Cu, Pb, Zn, Fe, Sn Cr & Cd في بعض عينات الدبس المتوفرة في السوق الليبي، التي تتضمن تلك المصنعة بالمصانع الليبية أو المصنعة بالطريقة التقليدية (بالبيوت الليبية) ومقارنتها مع الأنواع الأخري من الدبس الموجودة في الدول الأخرى وتقييم جودتها.

طرق العمل

تقدير نسبة الرطوبة (8) :

- 1. توزن وبدقة حوالي $g \ 2$ من العينة، وليكن (w_1) في طبق تم تجفيفه ووزنه ثم تفرد العينة في الطبق ويوضع في الفرن عند درجة حرارة 130 ± 300 وتترك لمدة ساعة.
 - يرفع الطبق ويغطي بغطائه، ثم يوضع في المجفف حتي يبرد.
- يوزن الطبق، ثم يعاد وضعه في الفرن لمدة نصف ساعة أخرى، ثم يبرد في المجفف.
- 4. تكرر هذه الخطوة حتى يثبت الوزن (وليكن وزن العينة الجافة w₂).
 5. تحسب نسبة الرطوبة باستخدام العلاقة:

نسبة الرطوبة % = 100×(w2 - w1) w1 = 100×(w2 - w1) w1

تقدير نسبة الرماد (8):-

1. توزن وبدقة g 5-3 من العينة (وليمتل w_1) في البوتقة التي سبق حرقها عند $^{\rm OC}$ وتبريدها في المجفف ووزنها.

- 2. تحرق العينة ببطء بلهب بنزن تم توضع في فرن الحرق عند درجة حرارة $^{\circ}C$ وتترك لمدة ساعتين، ثم ترفع وتبرد في المجفف وتوزن وليكن وزنها w_2
- يعاد حرق البوتقة بمحتوياتها في فرن الحرق لمدة نصف ساعة أخرى، ثم تبرد في المجفف وتوزن.
 - 4. تكرر هذه الخطوة حتي يثبت الوزن.
 5. تحسب نسبة الرماد بالعلاقة:
 - $100 \times w_2 \mid w_1 = \%$ نسبة الرماد علي أساس الوزن الجاف
 - حيث w₂ = وزن الرماد
 - وزن العينة علي أساس الوزن الجاف w_1
 - تقدیر قیم pH:-
- pH نأخذ g 10 من العينة ونذوبها في mol 100 ml ماء مقطر ونقلت إلى جهاز pH نأخذ g من نوع Beckman من نوع meter

تقدير نسبة الكربو هيدرات (السكريات):-

تم تقدير المحتوى الكلي للسكريات بطريقة phenol sulphuric acid باستعمال D-glucose باستعمال D-glucose

العناصر المعدنية الثفيلة :

تم تقدير تركيز العناصر المعدنية الثقيله باستخدام جهاز مطياف الامتصاص الذري Atomic absorption spectrophotometer-500 حيث وزن g 1 من العينه في جفنة خزفية تم حرقها في فرن الحرق Muffle-furanceعلي درجة حرارة 20 550 لمدة 12 ساعة، وبعد أن بردت العينات أذيب الرماد في m 5 من حامض الهيدروكلوريك تركيزه 20% بعدها رشح المحلول باستخدام أوراق الترشيح Watt man No.1 وخفف إلي حجم m 50 باستعمال الماء المقطر.

النتائج والمناقشة

يوضح الجدول رقم (2) التحليل الكيميائي للانواع المختلفة من الدبس والمتوفرة في السوق الليبي التي استخدمت في هذه الدراسة، حيث تراوحت نسبة الكربو هيدرات مابين 50% الى 5 .70% وبمتوسط 73.17±73.47 وهذا يدل على النسبة العالية للسكريات ووجود هذه النسبة العالية قد يرجع إلى طريقة الاستخلاص، التي تؤثر علي نسبة السكريات في عينة الدبس خصوصا وأن بعض من العينات المدروسة قد تم استخلاصها من التمر بطريقة تقليدية، وعموما فإن هذه النسبة من الكربو هيدرات تتفق مع ماوجد في نتائج دراسة (70% - 85%) ال

يعد الرماد دليلا واضحًا على محتوى النبات من العناصر المعدنية، فكلما ارتفعت نسبته دل ذلك على كميات مرتفعة من العناصر المعدنية حيث بلغت نسبة الرماد في العينات المدروسة 0.83 ± 0.71 % ، وهذه نسبة منخفضة إذا ما قورنت بدراسة سابقة ⁽¹⁰⁾ وقد يعزى السبب في ذلك إلى اختلاف نوع شجرة النخيل وصنفه أو لاختلاف الأجزاء النباتية والظروف البيئية والموقع الجغرافي ومدى تلوث المنطقة بالمعادن الثقيلة. أما بالنسبه للرطوبة فكانت عالية قليلاً عن تلك التي وجدت في دراسة سابقة (15%) أما بالنسبة للرطوبة فكانت عالية قليلاً عن تلك التي وجدت في دراسة سابقة (15%) ⁽⁵⁾ حيث بلغت في هذه الدراسة 21.70 ± 7.37 ، وارتفاع هذه النسبة قد يرجع أيضا إلى طريقة الاستخلاص التقليدية المستخدمة في استخلاص بعض العينات المستخدمة في هذه الدراسة، حيث من الممكن أن يكون الدبس المستخلص لم يتم تجفيفه جيداً أثناء في هذه الدراسة، حيث من الممكن أن يكون الدبس المستخلص لم يتم تجفيفه جيداً أثناء الاستخلاص (الطبخ). كما أن محاليل العينات المدروسة أعطت أوساطاً حامضية بقيمة H200 pH

المتوسط <u>+</u> الانحراف المعياري	أكبر قيمة	أقل قيمة	التحليل
7.37 ± 21.70	29.60	15.00	الرطوبة %
0.71 ± 0.83	1.46	0.07	الرماد %
7.42±73.17	79.50	65.00	الكربو هيدرات %
0.28±4.20	4.40	3.88	рН

جدول 2: التحليل الكيميائي لرب التمر

دومنح الجدول 3 تركيز العناصر المعدنية Cu, Pb, Zn, Fe, Mn, Cr & Cd في عينات الدبس المدروسة والمتوفرة في السوق المحلي لمدينة مصراتة. حيث كان متوسط تركيز عنصر النحاس 2007 mg/100g وهذا يتفق مع ذلك التركيز الذى تم الحصول عليه في دراسة سابقة بدولة اليمن حيث وجد أن الدبس يحتوي على تركيز يتراوح بين 2008 mg/100g 0.889 و0.009 من عنصر النحاس (⁽¹¹⁾)، وهذا التركيز الذي يوجد في الدراسة الحالية يعادل ppm 1.37 ppm

ضمن المدى المسموح به في المواصفات الخليجية والسعودية ومنظمة الصحة العالمية لمياه الشرب، التي ذكرت أن التركيز المسموح به من النحاس يكون في المدى 1-2 .ppm

وبلغ متوسط تركيز عنصر الرصاص mg/100g ± 0.033 ± 0.070 ويعادل ppm ويعادل 0.070 وبذلك يكون هذا التركيز في مدى التركيز المقبول ⁽¹³⁾ ، وفي دراسة سابقة أجريت في السعودية على التمور الطازجة ⁽¹⁴⁾ وجد أنها تحتوي على تراكيز أكبر مما هو في هذه الدراسة، وهذا التركيز الذي وجد في هذه الدراسة جاء أعلى من الحدود المسموح بها من قبل منظمة الصحة العالمية ومنظمة الزراعة والأغذية mpo 0.3 ppm معن ومن المعروف أن عنصر الرصاص من العناصر غير الضرورية للجسم والتي قد يسبب وجودها بتراكيز كبيرة مشاكل صحية. قدرت الحدود المسموح بها من من الحدود ألم من العناصر غير الضرورية للجسم والتي المسموح بها من قبل منظمة الصحة العالمية ومنظمة الزراعة والأغذية (¹⁵⁾. ومن المعروف أن عنصر الرصاص من العناصر غير الضرورية للجسم والتي قد يسبب وجودها بتراكيز كبيرة مشاكل صحية. قدرت الحدود المسموح بها من الرصاص يوميا بـ 2.96 mg/day محية. قدرت الحدود المسموح بها من الرصاص يوميا بـ 2.96 mg/day محية. قدرت الدوء المسموح بها من الرصاص يوميا بـ معاركين كبيرة مشاكل صحية. قدرت الحدود المسموح بها من الرصاص يوميا بـ 2.96 mg/day محية. قدرت الحدود المسموح بها من الرصاص يوميا بـ 2.96 mg/day محية. قدرت الحدود المسموح بها من الرصاص يوميا بـ 2.96 mg/day محية. قدرت الحدود المسموح بها من الرصاص يوميا بـ 2.96 mg/day محية. وعموماً فقد يرجع السبب في ارتفاع تركيز هذا النرصاص يوميا بـ 2.96 mg/day محية. وعموماً فقد يرجع السبب إلى طريقة النول هذا التصر في العينة إلى الموقع الذي نما فيه هذا النوع من الاشجار ومدى قربه من والتي مصادر التلوث المختافة (طريق رئيسي، مصنع) أو قد يرجع السبب إلى طريقة النقل والتخزينه للمادة الخام (الرطب) قبل التصنيع.

mg/100	المعادن الثقيلة			
المتوسط <u>+</u> الانحراف المعياري	أكبر تركيز	أقل تركيز		
0.120 ± 0.137	0.294	0.005	Cu	
0.033 ± 0.070	0.107	0.026	Pb	
0.440 ± 0.727	1.252	0.176	Zn	
0.255 ± 0.338	0.624	0.005	Fe	
0.067±0.177	0.270	0.112	Mn	
0.002 ± 0.005	0.008	0.003	Cr	
0.003 ± 0.008	0.011	0.005	Cd	

جدول 3 : المحتوى المعدني في عينات الدبس

و كان متوسط تركيز عنصر الزنك Zn هو الأعلى تركيزاً في العناصر المدروسة وقد بلغ 0.727 mg/100g ± 0.440 وهذا التركيز يقع ضمن الحدود التي وجدت سابقاً ⁽¹¹⁾ والمسموح بها من قبل منظمة الصحة العالمية ومنظمة الزراعة والأغذية الذي بلغ 27.4 ppm ⁽¹⁶⁾ ، ويعتبر الزنك من العناصر المعدنية المهمة للإنسان والنبات، ولم يتضح حتى الآن أن للزنك مشاكل صحية للإنسان وليس هناك حدود دولية، أو قومية للزنك في الغذاء ، وفي المواصفات البريطانية مثلا ليس هناك تنظيمات على الحدود القصوى من الزنك إلا أنه يتم تطبيق قانون سلامة الأغذية الذي أوصى أن تكون حدود الزنك في الأغذية ppm 50 ويسمح بمعدلات أعلى من ذلك في حالة الأغذية المحتوية طبيعيا على معدلات مرتفعة من الزنك.

ويعتبر متوسط تركيز الحديد $mg/100g \pm 0.255 \pm 0.338$ أقل من تلك التي وجدت في دراسة سابقة (التمر، ودبس التمر) ⁽¹¹⁾، وأقل من الحدود المسموح بها في mg/100g الفابلة للأكل⁽¹⁶⁾. أما عنصر المنجنيز فقد بلغ متوسط تركيزه mg/100g0.067±0.177 وهو أقل من تركيزه في عينات الدبس المدروسة باليمن ⁽¹¹⁾ ويعتبر اقل بكثير من تركيزه في العديد من الاعشاب ⁽¹⁶⁾.

وكان متوسط تركيز الكروم 0.00g ± 0.005 mg/100g أي ما يعادل ppm وكان متوسط تركيز الكروم 0.00 mg/100g أي ما يعادل (1⁽¹⁾ 0.2 ppm 0.2 وهذا المعدل يعتبر ضمن الحدود الآمنة التي ذكرت بأنها 0.2 ppm (10) وقد ذكرت وضمن الحدود المسموح بها ايضا في مياه الشرب (0.05ppm)، وقد ذكرت المواصفات الكندية أن التركيز المسموح به في النباتات الطبية هو 2 ppm 2 ، ويعتبر الكروم من العناصر غير الأساسية للنبات، ومن العناصر السامة على الإنسان إذا وجد بتراكيز عالية، فمن آثاره السامة الطفح الجلدي واضطر ابات المعدة والكلى⁽¹¹⁾.

يعتبر الكادميوم من العناصر غير الضرورية للإنسان ووجوده ولو بكميات قليلة قد يسبب بعض المشاكل الصحية مثل الفشل الكلوي وأمراض القلب⁽¹⁸⁾ وقد بلغ متوسط تركيزه في هذه الدراسة mg/100g mg/000 ± 0.003 وهذا التركيز أقل من ذلك الذي وجد في دراسة سابقة عن الدبس اليمني⁽¹¹⁾ وتركيزه في عينات من الرطب الطازج ^(13,14) ، وأكبر من ذلك المشار إليه في مواصفات منظمة الصحة العالمية (1000 ppm) بينما كانت الحدود المسموح بها في منظمة الصحة في الصين، والأغذية في النباتات القابلة للأكل هو 0.21 ppm ، ومنظمة الصحة في الصين، تايلاند وكندا بينت أن الحدود المسموح بها من الكادميوم في النباتات الطبية هو ppm 0.3. وهذا يجعل العينات المدروسة ضمن الحدود الأمنة على الصحة من حيث عنصر الكادمبوم

المراجع

1-El-Shaarawy, M. I., Mesallam, A. S., El-Nakhal, H. M. and Wahdan, A. N., Studies on extractoin of dates. Proceeding of the second symposium on the date palm. King Faisal University. Al-Hassa, Saudi Arabia. (1989) Vol. II. Pp 259-270.

2-Benjamin, N. D., Zubair, H. and Al-Tai, W. Zahdi date and syrup. Paper presented at the Third International Paln and Dae Confrence, Baghdad, (1975).

3-Mohammed, M. A. and Ahmed, A. A., Libyan date syrup (Rub Al-tamar), Journal of Food Science. (1981). 48:1162-1166.

4-Mustafa, A. I., Hamad, A. M., Wahdan, A. N. and Al-Kahtani, M. S. Extraction of date syrup and utilization in bakery products and juice, Proceeding of the first symposium on the date palm. King Faisal niversity. Al-Hassa, Saudi Arabia. (1983), Pp. 534-542.

5- العيد، صلاح محمد، إستبدال السكر بدبس التمر في صناعة الخبز المجلة المصرية للعلوم التطبيقية (1998) : 11 (285-271)

6- العيد، صلاح محمد، الشعر اوي، محمد إبر اهيم مسلم، أحمد سمير الجندان، سامي إبراهيم، التركيب الكيميائي والقيمة الغذائية لبعض أنواع دبس التمر ودبس السكر، مجلة المنوفية للبحوث الزراعية .كلية الزراعة - جامعة المنوفية، (1999) :2(1) (587 - 577)

7- Erskine, W., Moustafa, A. T., Osman, A. E., Lashine, Z., Nejatian, A., Badawi, T., and Ragy, S. M., Date palm in the GCC countries of the Arabian Peninsula. In Proc. Regional Workshop on Date Palm Development in the Arabian Peninsula, Abu Dhabi, UAE, May 29-31,(2004). (http://www.icarda.org/aprp/ Datepalm/introduction/Introduction.htm)

9- AOAC. Official Methods of Analysis (1992). 15th ed. Association of Official Analytical Chemists, Washington, D. C.

10- العيد، صلاح محمد، النشوي، أحمد علاء الدين. القاسم، القاسم علي، الوصالي، محمد بن سعد، زيتون، أحمد عبدالمنعم، الدوغان عبدالعزيز بن أحمد. استخلاص الدبس عالي الجودة باستخدام الظغط الهيدروليكي العالي، كلية العلوم الزراعية والأغذية، جامعة الملك فيصل، المملكة العربية السعودية. (1422هـ،2001).

11- خرجين ، عبده أحمد ، تقدير بعض المكونات الكيميائية لعينات من دبس تمر منطقة الجاح في محافظة الحديدة، جامعة عدن اليمن (2008).

12- Öztürk M., Özözen G., Minareci O., Minareci E., Determination of heavy metals in fish, water and sediments of avsardamlake in Turkey, *Iran. J. Environ. Health. Sci. Eng.,* (2009), Vol. 6. 2, pp. 73-80

13- Manzoor H. S., Bukhari I. H., Riaz M., Rasool N., Sattar U., Rehman G., Ul Ain Q., Effect of microwave roasting and storage on the extent of heavy metals present in dry fruits *international Journal of Chemical and Biochemical Sciences (*2013) Vol. 3. pp 74-82

14- Aldjain I. M., Al-Whaibi M. H., Al-Showiman S. S.,
Siddiqui M. H., Determination of heavy metals in the fruit of *Saudi Journal* 'palm growing at different locations of Riyadh date *of Biological Sciences* (2011) *Vol. 18. pp* 175–180

15- FAO/WHO. Joint FAO/WHO Food Standers Program, Codex Alimentarius Commission Contamination. .(**1984**), CAC/Vol. XV11.FAO, Roma and WHO, Geneva.

16- Maobe M. A., Atebe E., Gitu L. and Rotich H., Profile of Heavy Metals in Selected Medicinal Plants Used for the Treatment of Diabetes, Malaria and Pneumonia in Kisii Region, Southwest KenyaGlobal *Journal of Pharmacology* (**2012**) *Vol. 3. pp* 245-251,

17- Williams J. R., Pillay A. E., Metals, Metalloids and Toxicity

in Date Palms: Potential Environmental ImpactJournal of Environmental Protection, (2011) Vol. 2. pp 592-600

18-Jabeen S., Shah M. T., Khan S. and Hayat M. Q., important folk Determination of major and trace elements in ten therapeutic plants of Haripur basin, Pakistan, *Pakistan Journal of Medicinal Plants Research*, (2010), Vol. 4, pp. 559-566.

Quality Evaluation of Date Molasses Available in Misurata Market

Abdulfattah M. Alkherraz¹ Mohamed S. Sasi² Adel M. Mlitan³

Abstract

The samples underwent the appropriate way to estimate the percentage of moisture content ,ash, carbohydrates and heavy metals (Cu, Pb, Zn, Fe, Mn, Cr and Cd). The results showed that depending on the dry weight of the molasses contain a quantity of moisture estimated (21.70 ± 7.37)% and the ratio of (0.83 ± 0.71)% of ash. The proportion of sugars, which represents the percentage of carbohydrates were represented (73.17 ± 7.42)%, as the results also showed that all the samples studied were

Misurata University / Faculty of Education¹ Misurata University / Faculty of Education² Misurata University / Faculty of Science³ molasses acidic values of pH (4.20 \pm 0.28). As the concentration of heavy metals Cu, Pb, Zn, Fe, Mn, Cr and Cd in the samples studied mg/100g units as follows: (0.137 \pm 0.12, 0.070 \pm 0.033, 0.727 \pm 0.440, 0.338 \pm 0.255, 0.177 \pm 0.67, 0.005 \pm 0.002 & 0.008 \pm 0.003), respectively.

صناعة الأسمنت و أثرها على الغطاء النباتي بالمنطقة الشمالية الوسطى من ليبيا

میلاد محمد الصل¹ هدی شعبان القبی²

الخلاصة

أجرى هذا البحث لدراسة تأثير التلوث بغبار الأسمنت المنطلق من مصانع الاسمنت المقامة على الساحل الليبي بالمنطقة الغربية و تأثير ها على نبات الزيتون Oleva europaea و الشعير Hordeum vulgare والعنصيل Asphpdelus microcarpus وذلك من خلال قياس بعض مؤشرات النمو - دراسة درجة تأثير التلوث على الخصائص الظاهرية لنبات الشعير، وكذلك مدى تأثير العناصر المعدنية المنطلقة من الاسمنت على العمليات الحيوية للنباتات المدروسة.

أظهرت النتائج تأثر النباتات بشكل واضح بغبار الاسمنت المنطلق من المصانع، وذلك من خلال النقص المعنوى فى محتوى اليخضور و محتوى السكريات الذائبة و المحتوى المائى، كما بينت النقص في المنتج الاقتصادي للنبات: ففى الشعير حدث

¹ قسم النبات- كلية العلوم -جامعة مصراتة MildAsoul@yahoo.com ² قسم النبات- كلية العلوم -جامعة مصراتة

نقص معنوى جدا في عدد السنابل، طولها، ووزنها، و كذلك بالنسبة لكمية الزيت في ثمار الزيتون وخاصة في منطقتي لبدة (2) والخمس (3).

يتضح من النتائج المتحصل عليها أن التلوث بغبار الاسمنت يؤدى الى أضرار فادحة و خاصة فى المحاصيل الاقتصادية المدروسة (الزيتون- الشعير). الا ان الضرر الناتج على النباتات المعمرة أعلى بكثير منه على النباتات الاقتصادية الموسمية.

الكلمات الدالة: غبار الأسمنت، العنصيل، الشعير، الزيتون، المنطقة الشمالية الوسطى من ليبيا.

المقدمة

يعتبر التلوث من أهم المشاكل التى أنتجها عصر العلم و التقنية، فالتلوث عادة يأتى من الجهل و الفقر، مما ينتج عنه انتشار الكثير من الأمراض و الأوبئة فى البلدان النامية أما في العالم الذي يدعى التقدم فان التلوث يأتى من زيادة النشاط الزراعي و الصناعي اللامحدود، و هذا قد يكون أكثر أهمية و أشد ضررا من التلوث السابق؛ لأنه يأخذ شكلا عالميا لا يسلم من أثاره المدمرة إلا القليل.

منذ القرن السادس عشر و نتيجة لكثرة استخدام الفحم الحجري في الصناعة أخذ تلوث البيئة يزداد، و تفاقمت أزمة التلوث في القرن العشرين حيث قدمت الثورة الصناعية البشرية إمكانيات تقنية وعلمية هائلة لاستغلال الثروات الطبيعية، وازدادت المنشآت الصناعية الضخمة كمحطات توليد الطاقة الكهربائية، ومصانع الكيماويات، ومحطات تكرير النفط، والمصانع البتروكيميائية، و مصانع الحديد والصلب، ومصانع الأسمنت، ومصانع المواد البلاستيكية ... إلخ، وتختلف هذه المصانع فى مخلفاتها و نواتجها التى تصل إلى الوسط البيئي بطريقة أو بأخرى وتعمل على تلوث الهواء والتربة و الماء، و بسبب تزايد أنواع التلوث على الإنسان فإن الهيئات الطبية تخشى من زيادة الأوبئة و الأمراض الفتاكة بشكل يصعب السيطرة عليها ومقاومتها، ولهذا فإن تلوث الوسط المحيط بالإنسان أصبح من أهم القضايا أمام الباحثين و العلماء الذين يعملون على الحد من هذا التلوث لضمان توازن الوسط البيئي, بشكل يسمح بحياة بشرية سعيدة.

تعتبر مصانع الأسمنت مصدراً من مصادر التلوث، وبخاصة اذا لم تتم بالشكل الملائم وبما أننا نعنى فى هذا البحث بدراسة التلوث الناتج عن غبار الأسمنت فيمكننا أن نوضح أهم الملوثات التي تنتجها مصانع الأسمنت في ليبيا وهى :

1- الغبار
 2- نواتج احتراق الوقود

و ينقسم الغبار إلى نوعين هما:-

1- الغبار القلوى 2- غبار مدخنة الأفران

النوع الاول (الغبار القلوى):- يجمع الغبار القلوي فى خزان خاص، وينقل بشاحنات كبيرة معدة لهذا الغرض الى خارج المصانع، وهو قلوي لأنه يحتوى على نسبة عالية من القلويات، وهى (أكسيد الصوديوم- و أكسيد الكالسيوم)، وهى مركبات ضارة و لذلك تستبعد من صناعة الأسمنت.

النوع الثاني (غبار مدخنة الأفران): -

وهو غبار يتصاعد من مداخن الأفران و يتكون من أكسيد السيلكون- وأكسيد الألمونيوم و الحديد و الكالسيوم و الماغنسيوم ويمكن توضيح هذه الملوثات من خلال الجدول (1).

مكونات الغبار	النسب	الفاقد بالحرق
أكسيد الكالسيوم Cao	% 43.60	
أكسيد السيلكون Sio ₂	% 9.10	
أكسيد الألمونيوم Al ₂ 0 ₂	% 1.80	% 39.75
أكسيد الحديديك Fe _{2O3}	% 2.40	
أكسيد الماغنسيوم Mgo	% 3.35	

جدول (1) يوضح مكونات الغبار المتصاعد من المدخنة الرئيسية للفرن لمصنع زليتن

عن الشركة العربية للأسمنت (مصنع الأسمنت زليتن)

ويرجع التلوث بغبار الأسمنت لعدة اسباب منها: -

- انخفاض كفاءة المصفيات حيث إنها ذات عمر افتراضي محدود.
- 2- انخفاض جودة المحجر، حيث إن رطوبة الخامات سبب رئيسي لانخفاض كفاءة المصفيات وزيادة كمية الغبار.

- 3- كما تعمل أملاح الخامات على زيادة التلوث بالغازات السامة حيث إن المقاييس العالمية هي (4%) رطوبة و أملاح (1.7%) [1].
 - 4- تأثير غبار الاسمنت على النبات :-
- ذكر [8] أن تلوث الهواء بالغبار يؤدى إلى إعاقة نمو النباتات و ضعف قدرتها على القيام بعملية البناء الضوئي، و تأكل أنسجتها كما يؤدى التلوث عادة إلى انخفاض المحتوى اليخضورى، و في بعض الحالات يؤدى إلى تساقط الأوراق وموت النبات قبل وقته الطبيعي.
- أشار [6] إلى أن الغبار يكون طبقة غير عضوية صلبة على سطح الورقة مما يؤدى الى عرقلة البناء الضوئي، كما تعمل طبقة الغبار على إغلاق الثغور فى الورقة مما يعيق عملية التبادل الغازي مع الوسط و إعاقة عملية النتح و إلحاق الضرر بها, كما أن هذه الطبقة تعكس جزءا من الأشعة الشمسية فتقلل من الطاقة الضوئي.
- وفى دراسة أجراها [4] عن تأثير غبار مصنع أسمنت الهوراى على نبات القمح فى مدينة بنغازى، قاموا فيها بدراسة نمو النباتات الواقعة على مسافة تصل إلى 20 كم فى مختلف الاتجاهات من المصنع، كما تضمنت الدراسة جزءاً معملياً عن تأثير غبار الأسمنت على نمو الجذور وعن التأثيرات الفسيولوجية لخلايا الأوراق و الجذور وقد أظهرت نتائج الدراسة أن معاملة النبات فى المختبر بتراكيز مختلفة من غبار الأسمنت القابل للذوبان فى الماء لها تأثيرات سلبية على النسبة المئوية اللانبات، سرعة الإنبات ونمو البادرات، كما أظهرت النتائج تناقصا فى أطوال الجذيرات و الرويشات بقدر يتناسب طرديا مع تراكيز غبار الأسمنت الذائب فى و موت الخلايا المجاورة لمناطق التراكم, أما الدراسة المبدئية التى أجريت على و موت الخلايا المجاورة لمناطق التراكم, أما الدراسة المبدئية التى أخريت على

مسافة (20كم) أظهرت تناقصا واضحا فى كثافة القمح كلما اقتربت المسافة من المصنع حيث اتضح من النتائج أن أوراق النباتات القريبة من المصنع تظهر عليها أعراض تشبه الحروق الكيميائية خاصة عند القمم والحواف، وقد حدثت أعراض مشابهة على نباتات عولجت معمليا بتراكيز مختلفة للمواد المستخلصة من المادة الأسمنتية التى ترفع من قلوية الماء إلى (3 = pH) مما يدل على أن خلايا هذه النباتات تموت عند تعرضها لمحتويات الغبار الأسمنتى. أظهرت الدراسة أيضا أن كمية اليخصور (أ) واليخضور (ب) تقل فى أوراق النباتات المعاملة شجرات المصاص خاصة منطقتي لبدة و زليتن وهذا قد يكون راجعا لخصائص نوع النبات.

Oleva للتائج التي أجراها [5, 2] على نباتات الزيتون Oleva
 Andeum و اللوز Pruns communis و الشعير Pruns communis
 vulgare والعلاقة بين كمية الغبار المتراكم و بعض مقاييس النمو في هذه النباتات. إن النقص في كمية اليخضور (أ+ب), مساحة الورقة ووزنها و طولها يزداد بزيادة كمية الغبار المتراكم على هذه النباتات، خاصة على نباتي الزيتون و اللوز.

يهدف هذا البحث لدراسة تأثير التلوث بغبار الأسمنت الناتج عن مصانع الأسمنت بشمال ليبيا علي كل من نبات (الزيتون، الشعير، العنصيل) التي تنمو في تلك المناطق وتأثير التلوث على الخصائص المورفولوجية، والفسيولوجية لهذه النباتات ومقارنتها بنباتات منطقة مصراتة البعيدة عن مصدر الثلوث بغبار الأسمنت.

المواد وطرق البحث

تم اختيار ثلاثة مصانع للأسمنت كمصدر تلوث، وهي (مصنع الأسمنت بالخمس) ويقع غرب مدينة مصراتة ويبعد حوالي (100كم) ونلاحظ أن المصفيات كانت تعمل بصورة جيدة في المصنع حتى عام 1973 (تم إنشاء المصنع (1969) ثم توقف المصنع عن العمل، واستمر المصنع بنفث الغبار في الهواء حتى أجريت صيانة للمصنع والمصفيات عام 1976 ثم تمت السيطرة على الغبار بالصيانة، ثم عادت المصفيات للتوقف عن العمل، وهذا ما جعل تأثير الغبار على الغطاء النباتي شديداً جداً.

(مصنع لبدة): ويقع جنوب شرق الخمس تم إنشاء المصنع (1979) والمصنع عبارة عن خط إنتاجي واحد يحوي فرن واحد ، تبلغ طاقة المصنع الإنتاجية حوالي مليون طن سنوياً .

(مصنع زليتن): أنشئ عام (1984) بالقرب من مدينة زليتن من الناحية الجنوبية الغربية، ويقع على بعد (50 كم) غرب مدينة مصراتة .

اختيرت ثلاث مناطق لاختيار عينات نباتية تختلف عن بعدها فى (مصدر التلوث) الأولى تقع على بعد (200 متر)، والثانية على بعد (500 متر)، والثالثة (800 متر) كما تم اختيار ثلاث أنواع نباتية متواجدة حول المصانع الثلاثة وهي اشجار الزيتون Oleva europaea، و العنصيل Asphodelus microcapus، ونبات الشعير Hrdeum vulgare، تم اختيار منطقة مصراتة البعيدة عن التلوث بغبار الأسمنت كشاهد. أجريت هذه الدراسة خلال فصلين (الشتاء والربيع) وأجريت القياسات الآتية على النباتات الثلاثة في المناطق المدروسة :-

- 1- تقدير النسبة المئوية لكمية الغبار على الأوراق.
 2- تعيين المحتوى المائي للأوراق .
 3- قياس كمية اليخضور (أ ب) بطريقة [10] .
 4- قياس كمية اليخضور (أ ب) بطريقة التي وضعها [11]
 4- تحضير المستخلص النباتي طبقاً للطريقة التي وضعها [11]
 5- تقدير كمية السكريات الذائبة في المستخلص النباتي بطريقة [9].
 6- تعيين كمية العناصر، أو مكونات الغبار المتصاعدة من مداخن الأفران في المستخلص للنباتات المدروسة باستخدام جهاز (100)
 180-30 Hitachi (180-30 Hitachi)
 190-30 Hitachi)
 100-30 Hitachi)
 111-30 H
- 7- استخدام التحليل الإحصائيANOAV لمعرفة معنوية تأثير التلوث بغبار الأسمنت على الخصائص الفسيولوجية والظاهرية للنباتات.

النتائج و المناقشة

يبين الجدول (1) تأثير التلوث بغبار الأسمنت على محتوى اليخضور (أ، ب, أ + ب). حيث وجد نقص معنويً في محتوى النبات من اليخضور (أ، ب، أ + ب) في جميع النباتات المدروسة، وفي جميع المناطق، وذلك عند مقارنتها بالشاهد ويتناسب هذا النقص طردياً مع كمية الغبار المتراكم وهذه النتيجة نتفق مع ما توصل اليه [2, 5] على نباتات أخرى وبنفس منطقة الدراسة. وبوجه عام فان أعلى محتوى لليخضور الكلي يوجد في نبات العنصيل بينما سجل الزيتون أقل محتوى لليخضور، وقد يرجع هذا للاختلاف في الشكل الظاهري وعمر النبات.

متوسط اليخضور أ + ب	متوسط اليخضور ب (ملجم / جرام وزن رطب)	متوسط اليخصور أ (ملجم / جرام وزن رطب)	الموقع	نوع النبات
1.54	0.44	1.10	الشاهد	
0.55	0.16	0.39	منطقة 1	Ç.
0.45	0.14	0.31	منطقة 2	الزيتون
0.50	0.17	0.33	منطقة 3	
1.82	0.50	1.30	الشاهد	
1.31	0.23	1.08	منطقة 1	Ļ
0.81	0.22	0.58	منطقة 2	الشعير
1.30	0.34	0.96	منطقة 3	
2.32	2.09	0.24	الشاهد	
1.63	1.58	0.05	منطقة 1	ų.
1.36	1.33	0.03	منطقة 2	العند
1.60	1.55	0.05	منطقة 3	

جدول (1) يبين تأثير التلوث بغبار الأسمنت على محتوى اليخضور (أ، ب و أ + ب) في نبات (الزيتون ، الشعير والعنصيل) النامية في المواقع (1 زلتين, 2 لبدة و3 الخمس

L.S.D 0.01 ، * معنوى، ** معنوى جداً، *** عالى المعنوية

L.S.D 0.05

بين الجدول (2) تأثير التلوث بغبار الأسمنت على محتوى السكريات الذائبة حيث يتضح أن محتوى السكريات الذائبة لنبات (الزيتون -الشعير العنصيل) وفي جميع المناطق أقل من نظيراتها في نباتات الشاهد باستثناء المنطقة (3) لنبات الشعير حيث كانت بها زيادة معنوية جداً ، وبوجه عام تبين أن أعلى محتوى للسكريات الذائبة موجود في نبات الزيتون، وأقل محتوى لهذه السكريات موجود في نبات الشعير، وهذا قد يرجع للظروف في التركيب الفسيولوجي، والشكل الظاهري للنباتين

جدول (2) يبين تأثير التلوث بغبار الأسمنت على محتوى السكريات الذائبة في نبات (الزيتون ، الشعير و العنصيل) النامية في المواقع (1، 2 و 3) والشاهد.

المتوسط	الموقع	نوع النبات
68.052	الشاهد	
(-) **54.38	منطقة 1	الزيتون
68.62	منطقة 2	الريبون
(-) ** 56.01	منطقة 3	
37.488	الشاهد	
(-) ** 24.37	منطقة 1	الشعير
(-) ** 19.36	منطقة2	الشعين
(+) ** 65.45	منطقة 3	
67.04	الشاهد	
(-)**33.75	منطقة 1	العنصبل
(-) ** 27.58	منطقة 2	المتعقين
(-)** 32.87	منطقة 3	

 توضح النتائج بالجدول رقم (3) تأثير التلوث بغبار الأسمنت على المحتوى المائي في نبات (الزيتون – الشعير – العنصيل) في المواقع (1، 2 ، 3) وكذلك نباتات الشاهد ، فقد وجد أن هناك نقصاً معنوياً جداً في المحتوى المائي لنبات الزيتون في المنطقة (1و3) على التوالي في حين أن المنطقة (2) لم تظهر أي فروق معنوية .

المدروسة في (الزيتون، الشعير، والعنصيل) النامية في المواقع (1 ، 2 و3)			
المتوسط (%)	الموقع	نوع النبات	
53.42	الشاهد		
(-)**48.12	منطقة 1	الزيتون	
50.20	منطقة 2	الريلون	
(-)**48.54	منطقة 3		
84.80	الشاهد		
84.73	منطقة 1	الشعير	
85.06	منطقة 2	استغير	
81.4	منطقة 3		
91.03	الشاهد		
88.56	منطقة 1	العنصبل	
88.85	منطقة 2	العلصين	

جدول (3) يبين تأثير التلوث بغبار الأسمنت على المحتوى المائي في النباتات المدروسة في (الزيتون، الشعير، والعنصيل) النامية في المواقع (1، 2 و3)

L.S.D 0.01 L.S.D 0.05 * معنوى، ** معنوى جدا، *** عالى المعنوية

ومجمل القول بأن الجداول (1،2،3)، وفي المواقع (1،2،3) لنبات الزيتون، الشعير، العنصيل) تشير لوجود نقص معنوي في المحتوى المائي

منطقة 3

88.31

ومحتوى السكريات الذائبة واليخضور باستثناء نبات الشعير والعنصيل فقد كان النقص غير معنوي، وذلك مقارنة بالشاهد.

يبين جدول (4) تأثير التلوث بغبار الأسمنت على مساحة الورقة حيث تؤكد النتائج بان مساحة الورقة لنبات العنصيل شهدت نقصا معنويا، بينما لم تتأثر مساحة الورقة فى حالة نباتى الشعير و الزيتون. كما يتضح عدم وجود فروق معنية فى مساحة الورقة لنباتى الشعير والزيتون في جميع المناطق المدروسة عند مقارنتها بالشاهد، أما نبات العنصيل فقد كان النقص معنوياً، ومعنوياً جداً في المنطقة (1و2) على التوالى .

جدول (4) يبين تأثير التلوث بغبار الأسمنت على مساحة الورقة في نبات (الزيتون ، الشعير والعنصيل) النامية في المواقع (1 ، 2 و 3) والشاهد

المتوسط (سم 2)	الموقع	نوع النبات	
5.8	الشاهد	11	
(-)5.3	منطقة 1		
(-) 4.36	منطقة 2	الزيتون	
(-)4.36	منطقة 3		
16.90	الشاهد		
(-) 14.5	منطقة 1	الشعير	
(-) 14.5	منطقة 2	الشعير	
(-) 14.5	منطقة 3		
159.03	الشاهد		
(-)*139.58	منطقة 1	t - 11	
(-)*117.08	منطقة 2	العنصيل	
150.54	منطقة 3		

L.S.D 0.01 L.S.D 0.05 * معنوى, ** معنوى جدا, *** عالى المعنوية

تبين من الدراسة أن نبات الزيتون قد تأثرت مساحة ورقته بالتلوث حيث حدث نقص ولكن غير معنوي عند مقارنته بالشاهد بالرغم من أن الفروق غير معنوية إلا أن النتائج تشير إلى أن المنطقتان (2،3) متساويتان في درجة التأثر بالتلوث الناتج عن غبار الأسمنت، كما تتفق هذه النتيجة مع ما توصل إليه [3, 4, 5, 8] حيث اتضح أن التلوث بالغبار يسبب نقصاً في أطوال أوراق النباتات، وأوزانها، ومساحتها كمقاييس للنمو، كما نلاحظ أن نبات العنصيل أظهر نقصاً بها ويبدو أن المنطقة (2) كان بها الضرر الواقع على النبات أكبر من (1) وقد يعود السبب في ذلك للخصائص الكيميائية للغبار أو الظروف البيئية ، ويبدو من النتائج أن نبات العنصيل قد تأثر بالتلوث بدرجة أكبر، وهذا راجع إلى أن النبات بري، والورقة بها أكبر مساحة من نبات الزيتون وهي ملساء مفتوحة تماماً مما يجعل تراكم الغبار في هذه الأوراق بدرجة أكبر من أوراق المساحة المحدودة، أما الشعير فهو نبات حولي، وبالرغم من ذلك نجد أن المساحة السطحية للورقة تأثرت، ولكن بدرجة قليلة .

تشير النتائج في جدول (5) إلى أن محتوى الزيت في ثمار الزيتون تأثر نتيجة التلوث بغبار الأسمنت حيث سجل نقصاً معنوياً في كمية الزيت وبصورة خاصة في المنطقتين (2, 3)، في حين أن المنطقة (1) لم تشهد فروقا معنوية في كمية الزيت بثمار الزيتون عند المقارنة بالشاهد. جدول (5) يبين تأثير التلوث بغبار الأسمنت على محتوى الزيت في ثمار الزيتون (مللتر) النامية في المواقع (1 ، 2 و 3) والشاهد.

المتوسط	الموقع	نوع النبات	
5.2	الشاهد		
4.6	منطقة 1	الزيتون	
(-) ** 3.2	منطقة 2		
(-)**2.4	منطقة 3		

LSD 0.05 = 0.65 LSD 0.01 = 0.91 ،* معنوى، ** معنوى جدا، *** عالى المعنوية

نظراً لأن نبات الزيتون من النباتات الاقتصادية ذات ثمار زيتية بالإضافة إلى أنها تؤكل مع المخللات، فإنه يستخرج منها الزيت ولذلك أجريت هذه الدراسة لمعرفة مدى تأثير التلوث بغبار الأسمنت على كمية الزيت الناتجة من الثمار ، وبينت هذه الدراسة بأن هناك نقصاً معنوياً جداً في المنطقتين (2 ،3) وأن كمية الزيت المنتجة تقل بمقدار النصف أو أقل بقليل وذلك عند مقارنتها بالشاهد، وهذا مما يقلل من إنتاجية المحصول في تلك المناطق نتيجة تعرضها لغبار الأسمنت.

توضح نتائج الدراسة المبينة بالجدول (6) تأثير التلوث بغبار الإسمنت فى المناطق (1, القريبة من المصانع على الصفات الظاهرية لنبات الشعير النامي فى المناطق (1, 20%) و الشاهد حيث يتضح من نتائج الدراسة النقص المعنوي فى طول السنابل و أوزانها و عددها في حين أن عدد الأفرع لم يشهد أي فروق معنوية فى المنطقة 1، 2 و مقارنة بالشاهد.

جدول (6) يبين تأثير التلوث بغبار الأسمنت في المناطق القريبة من المصانع على الصفات الكمية المور فولجية ((الشكل الظاهري)) لنبات الشعير والنامي في المناطق (1 ، 2 و3) والشاهد

متوسطوزن	متوسط طول	متوسط عدد	متوسط عدد	متوسط طول	المنطقة
السنابل في	السنابل (سم	السنابل في	الأفرع في	الأفرع في	
النبات (جم)	(النبات الواحد	النبات الواحد	النبات	
2.63	4.6	2.23	2.73	139.86	الشاهد
(-)*1.85	(-)*2.62	(-)*1.53	2.63	139.1	منطقة 1
(-)*1.74	(-)*4.1	(-)*1.36	2	90.23	منطقة 2
(-)**1.4	(-)*2.36	(-)*1.46	2.4	115.66	منطقة 3
0.58	0.37	0.65	غ.م	غ . م	LSD
0.82	غ.م	غ . م	غ.م	غ.م	0.05
					LSD
					0.01

LSD 0.05 = 0.65 LSD 0.01 = 0.91 ،* معنوى, ** معنوى جدا، *** عالى المعنوية

نستخلص من هذه الدر اسة مايلى :

 أظهرت نتائج هذه الدراسة أن النسبة المئوية للغبار المتراكم على أوراق النباتات منسوبة إلى الوزن الرطب في منطقة الخمس أعلى مما عليه في منطقة لبدة و زليتن، ويرجع ذلك إلى أن مصنع الخمس يعتبر الأسبق زمنياً حيث قدر فرق العمر بحوالي 11–15 سنة بينه وبين مصنع زليتن ولبدة ونتيجة لهذا الفارق نجد أن كمية الغبار المتراكم على النباتات تكون أكثر من تلك الموجودة بالقرب من المصانع الأخرى ، وهذا بغض النظر عن العوامل الأخرى مثل الطاقة الإنتاجية لكل مصنع وعدد السنوات التي توقفت بها المصفيات عن العمل في هذه المصانع.

- لوحظ التأثير الضار لغبار الأسمنت المنبعث من مصانع الاسمنت المتواجدة فى زليتن، لبدة و الخمس على نبات الزيتون، الشعير والعنصيل.
- نبات الزيتون شهد تأثر واضحا نتيجة التلوث بغبار الاسمنت، حيث لوحظ نقص في مساحة الورقة, نقص في المحتوى المائي، المحتوى اليخضوري ومحتوى السكريات الذائبة وبصورة خاصة في المنطقتين (لبدة و زليتن). كما شوهد نقص فى كمية الزيت بمقدار النصف، أو أقل بقليل فى منطقتي لبدة و الخمس وذلك عند مقارنتها بالشاهد هذا مما قلل من إنتاجية المحصول في تلك المناطق نتيجة تعرضها لغبار الأسمنت.
- بالرغم من أن نبات الشعير من النباتات الحولية فقد لوحظ تأثره بغبار الاسمنت حيث شهد النبات نقصا في المحتوى المائي, عدد السنابل وطول السنابل ووزنها في جميع المناطق إلا أن منطقة زليتن أقل تأثر من منطقة لبدة و الخمس، وهذا قد يعود إلى عدة أسباب منها الخواص الكيميائية للأسمنت، درجة نعومته وظروف البيئة في تلك المنطقة مما يسبب خسائر لتلك المنطقة
- يعتبر نبات العنصيل من النباتات البرية التي شهدت تأثراً ملحوظاً كنتيجة للتلوث بغبار الأسمنت فقد ظهر نقص في طول الأوراق ومساحتها و حجمها. كما لوحظ تأثر نبات العنصيل بالأخص تلك النامي في منطقتي زليتن ولبدة وهذا قد يرجع للخصائص الكيميائية للغبار أو الظروف البيئية.

المراجع

[1] الأعوج طلعت إبراهيم التلوث المهوائي والبيئة . القاهرة مصر. ص 13 - 14.
 1994.

[2] الصل ميلاد محمد. تأثير التلوث بغبار الأسمنت على نباتات الزيتون واللوز والشعير قسم النبات - كلية العلوم- مصراتة- 1999.

[3] **الصل ميلاد محمد.** تأثير التلوث بغبار الاسمنت على أشجار التين و اللوز. قسم النبات-كلية العلوم-مصراتة. 2006.

[4] المشيطي فتحي أدريس, صالحة بن جويرف ويوسف الأوجلي . دراسة تأثير غبار الأسمنت الهواري (بنغازي) على نبات القمح ، المؤتمر الأول لعلوم الحياة ، جامعة قاريونس-1997.

[5] سلامة فوزى محمود, الصل ميلاد محمد سوزان فؤاد مصطفى خديجة مصطفى بعيو: تأثير التلوث بغبار الأسمنت على نباتى الزيتون و المصاص في المنطقة بين مصراتة والخمس قسم النبات كلية العلوم – مصراتة. المؤتمر الدولي الاول للصحة و البيئة. مدريد - اسبانيا 1998.

[6] سلوم غسان. البيئة ، منشورات جامعة دمشق سوريا- 1982.

[7] صالح فؤاد حسن و آخرون. تلوث البيئة – أسبابه – أخطاره – مكافحته. دار جفرا للدر اسات و النشر - 1998. [8] عون الله الهادي الطاهر. صناعة الأسمنت وتلوث البيئة ، المعهد العالى للصناعة مصر اتة - 1992.

Dubis, Mika, Gilles; j; k Hamamilton; P. A. Rababers]9[and F.Mith. Colorimetric method forth determination of sugars **1956** -and related substanance A. Analyt. Chem 28:350-50

Fate of varios protoplasmic .] Todd , G . W and E . Basler10[-constituents in drought wheat plant python 22 (1): 79 - 851956

] EI- sharkwi . H.M . and B .E . Michel. Effect of soil water 11[metric potential and air humidity on CO₂ and Water vapour exchange in two grasses photosynthetic. 11 : (176 - 182) - 1977

Cement manufacturing and its effect on plant covering in north Libya zone

Asoul Mild¹ Elgubbi Huda²

Abstract

This research has been done to study the effect of cement dust pollution are emanated from cement factory that had established on Libyan coast in west zone and its effect on Olive plant (*Oleva europae*), **barley** (*Hordeum vulgare*) **and Asphodel** (*Asphpdelus microcarpus*) by measuring some growth parameters such leaf area, estimation of chlorophyll (a and b) and (a+b), estimation of soluble suger and water content, evaluation of producer oil amount- study of pollution degree effect on

Botany Department, Faculty of Science, University of Misurata MildAsoul@yahoo.com¹ Botany Department, Faculty of Science, University of Misurata²

morphological aspect for barley plant and effect range of heavy metals are released from cement on biological processes for studied plants.

Results illustrate clear influence on plants by cement dust released from factories, through their significant decrease in chlorophyll, soluble sugar and water contents, also the result had revealed decrease in economical product for the plant: in barely, high significant decrease occur in number of ears, their length and weight, and also amount of oil in olive fruit especially in zones Alkomos (3) and Labdah (2).

From the results it can be seen that pollution by cement dust may caused harmful effect especially in studied economic crops (olive and barley) but the effect on perennial plants are higher than seasonal economical plants..

key words: Cement dust, Olive, Barley, Asphodel, North Zone of Libya

Synthesis and investigation of the RedOx potentials for some fluorene derivatives

رمضان على باوة

الملخص

تم تخليق عدد من مشتقات الفلورين المستبدلة بنسب نواتج معتدلة إلى ممتازة وذلك بأتباع طرائق تخليق عضوي بسيطة. وجد أن عملية الأريلة لـ 7-أيودو-2-نيتروفلورين 3 ومركب البنزوثايازول بأستعمال البلاديوم كعامل حفاز قد أعطت 2-(2-بنزوثايازويل)-7-نيترو-9-فلورينون بدلاً من إعطاء المركب المراد تحضيره وهو 2-(2-بنزوثايازويل)-7-نيترو-9-فلورين. يمكن تعليل ذلك، بأن المركب 2-(2-بنزوثايازويل)-7-نيترو-9-فلورين عالي الحساسية للماد المؤكسدة حتى لو كانت هذه المؤكسدات معتدلة مثل كربونات الفضة. هذا التخمين تم دعمه بدر اسة جهود الأكسدة والأختزال للمادة المتفاعلة 7-أيودو-2-نيتروفلورين (3) و 7-أيودو-9، شايل ميثايل-2-نيتروفلورين (4)

كلمات مفتاحية: مشتقات الفلورين المستبدلة، طرائق تخليقية، أريلة بأستخدام البلاديوم كحفاز، الفولتامترية الحلقية، جهود الأكسدة والأختزال.

أ قسم الكيمياء، كلية العلوم، جامعة مصراتة Misurata University, ramadanali70@yahoo.com

[9] V. Marhevka, N. Ebner, R. Sehon and P. Hanna; J. Med. Chem., 1985, 28, 18–24.

[10] J. Rotzler, D. Vonlanthen, A. Barsella, A. Boeglin, A. Fort and M. Mayor; European Journal of Organic Chemistry, 2010, 6, 1096–1110.

[11] G. Turner, J. Morris and M. Greaney; Angew. Chem. Int. Ed., 2007, 46, 7996-8000.

suggested 9,9-dimethyl fluorene derivative 4, as a model, using the cyclic voltammetry technique.

Acknowledgements:

The author would like to thank the Misurata university, Misurata, Libya and the university of Northumbria, Newcastle upon Tyne, UK for supporting this project.

References:

[1] T. Mujica-Fernaud, E. Montenegro, A. Parham, A. Buesing and F. Voges; Patent number: WO2014015935 A3, date: Mar 20, 2014

[2] M. Lee, S. Cha, S. Yang, S. Park, K. Kim, N. Park, and D. Lee; Bull. Korean Chem. Soc, 2009, 30, 2269 – 2279.

[3] D. Chase, A. Fix, S. Kang, B. Rose, C. Weber, Y. Zhong, L. Zakharov, M. Lonergan, C. Nuckolls and M. Haley; J. Am. Chem. Soc., 2012, 134, 10349–10352.

[4] M. Teng Y. Liu, S. Li G. Huang, J. Jiang and L. Wang; RSC Adv., 2013, 3, 9016–9022.

[5] H. Yang and A. Bard; Journal of Electroanalytical Chemistry, 1992, 339, 423–449.

[6] A. Bard and L. Faulkner; Electrochemical Methods: Fundamentals and Applications, Second Edition, John Wiley and Sons Publishers 2001, pp 227, 239 – 243.

[7] R. Nicholson; Analytical Chemistry, 1965, 37, 1351 – 1355.

[8] W. Kuhn; Organic Syntheses, Coll., Vol. 2, 1943, p.447; Vol. 13, 1933, p.74.

In comparison, the 7-iodo-9,9-dimethyl-2-nitrofluorene **4** gave a wave curve exhibiting a lot less ability to be oxidized under the same conditions. This resistivity against oxidants could be justified to the presence of the two methyl groups at the most likely oxidizable carbon atom, carbon number 9 in the fluorene moiety (**Fig. 2**).

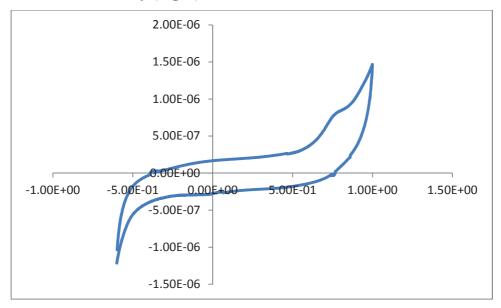
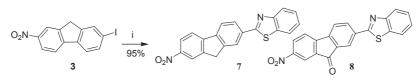


Figure 2: the cyclic voltammetry wave curve for 7-Iodo-9,9-dimethyl-2-nitrofluorene 4 in acetonitrile

Conclusion:

A number of substituted fluorenes were synthesized using straight forward synthetic pathways. Last chemical transformation towards the synthesis of 2-(2-benzothiazolyl)-7-nitro-9-fluorene 7 was not successful due to its high sensitivity against mild oxidants such as Ag_2CO_3 . This finding was supported by studying the redox potentials of the staring material **3** and



 $\label{eq:constraint} O \overset{\circ}{\sim} Reagents \& \textit{Reaction conditions:} (i) \ \mbox{Ag}_2CO_3, \ \mbox{[Pd(dppf)Cl}_2] \cdot \mbox{CH}_2Cl_2, \ \mbox{PPh}_3, \ \mbox{benzothiazole $\mathbf{6}$, \ \mbox{MeCN/dry CH}_2Cl_2 \ under \ N_2, \ \mbox{60 \circC, 5 days} \ \mbox{days}$

Scheme 5: Pd-catalysed cross coupling arylation

Because of this finding and not obtaining the desired fluorene derivative 7, further investigation was carried out on the sensitivity of the passion 9 of the fluorene moiety against mild oxidants like Ag₂CO₃. Therefore, a cyclic voltammetry (CV) study was conducted on the 7-iodo-2-nitrofluorene **3** and 7-iodo-9,9-dimethyl-2-nitrofluorene **4** in order to look at and compare the redox potentials of these two compounds. First, 7-iodo-2-nitrofluorene **3** was subjected to a voltage due to which the CV wave curve was obtained showing that an oxidation process occurred requiring 1.00 volt to produce a small amount of current equals about 1.5×10^{-6} ampere (Fig. 1).

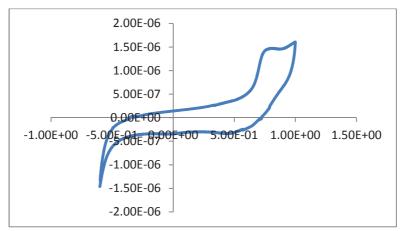
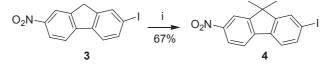


Figure 1: the cyclic voltammetry wave curve for 7-Iodo-2-nitrofluorene 3 in acetonitrile

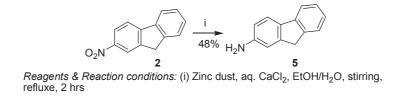
dimethylsulfoxide followed by the addition of an alkaline to the reaction mixture at room temperature and stirred for 1hr. The desired compound was formed as a yellow solid in 67% yield (Scheme 3).



Reagents & Reaction conditions: (i) CH_3I , KI, DMSO, stirring, N_2 , rt, 5 min. solid KOH, stirring, rt, 1hr

Scheme 3: synthesis of 7-iodo-9,9-dimethyl-2-nitrofluorene

The 2-aminofluorene **5** was obtained in a moderate yield 48% throughout a reduction reaction of 2-nitrofluorene using zinc dust (Scheme 4).



Scheme 4: reduction of 2-nitrofluorene

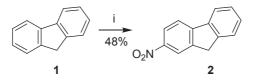
This method was carried out, under the same conditions, on the 7-iodo-2nitrofluorene **4** in which a white, flocculent precipitate of 2-aminofluorene in 52% yield was formed. This indicated that the iodo substituent was also reduced down along with the nitro group by the zinc.

The 7-iodo-2-nitrofluorene **4** was involved in a Pd–catalysed cross coupling arylation with the benzothiazole **6** (Scheme 4). Due to an unexpected oxidation process that had taken place at carbon 9 of the fluorene moiety, no formation of the desired fluorene derivative 2-(2-benzothiazolyl)-7-nitro-9-fluorene **7** was observed. Instead, the fluorenone derivative 2-(2-benzothiazolyl)-7-nitro-9-fluorenone **8** was obtained in an excellent yield.

× ArCH), 129.23 (2 ×ArCH), 129.36 (2 × ArCH), 131.25 (1 × ArCH), 131.96 (2 × ArCH), 132.06 (2 × ArCH), 132.57 (1 × ArCH), 132.70 (1 × ArC), 133.33 (1 × ArC), 133.72 (1 × ArC), 136.38 (1 × ArC), 144.64 (1 × ArC), 149.07 (C), 149.33 (CO). Ms m/z (M, $C_{20}H_{10}N_2O_3S$, 358.37) 358.70 (86), 354.98 (100), 298.67 (80), 284.86 (50), 229.13 (59), 179.09 (54), 166.96 (75).

Results and discussion:

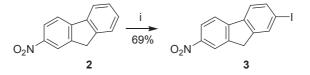
A simple nitration reaction of the fluorene **1** in glacial acetic acid led to the formation of the 2-nitrofluorene in moderate yield 48% (Scheme 1).



Reagents & Reaction conditions: (i) Conc. HNO3, glacial acetic acid, stirring at 85 °C, 2 hrs

Scheme 1: nitration of the fluorene

The 2-nitrofluorene **2** was then converted to the corresponding 7-iodo-2nitrofluorene **3** in a good yield 69% (Scheme 2).



Reagents & Reaction conditions: (i) iodine, glacial acetic acid, stirring at rt for 10 min, then refluxe, 30 min

Scheme 2: synthesis of the 7-iodo-2-nitrofluorene

7-iodo-9,9-dimethyl-2-nitrofluorene **4** was synthesized by treating the 7-Iodo-2-nitrofluorene **3** with iodomethane and potassium iodide in mmol) in water (0.4 cm³) and zinc dust (5.10 gm, 78.46 mmol). the reaction was refluxed for two hours, filtered while boiling, washed with a hot 78% ethanol (3×10 cm³) and poured into a beaker containing water (30 cm³) in which a white, flocculent precipitate of the desired compound was obtained. The resulting compound was filtered and recrystallized from a hot 50% ethanol (10 cm³) to give 2-aminofluorene (0.130 g, 0.861 mmol, 52% yield) as white needles melting at 129 °C. IR v_{max} (cm⁻¹) 3446 (s, NH), 3359 (s, NH), 1613, 1492, 1455.

Pd-catalyzed cross coupling arylation between 7-iodo-2-nitrofluorene and benzothiazole [11]

Ag₂CO₃ (0.086 g, 0.312 mmol, 2 equiv), [Pd(dppf)Cl₂]·CH₂Cl₂ (0.0065g, 0.0101 mmol, 5.0 mol%), PPh₃ (0.004 g, 0.015 mmol, 10 mol%), 7-iodo-2nitrofluorene (0.030 g, 0.089 mmol, 1.2 equiv), and benzothiazole (0.020 g, 0.148 mmol, 1 equiv) were combined and dissolved in MeCN (5 cm³) and dry CH₂Cl₂ under N₂. The reaction was heated at 60 °C for 5 days and filtered through a pad of celite, washed with acetone (5 cm³) and CH₂Cl₂ (5 cm³), and concentrated under vacuum. The 2-(2-benzothiazolyl)-7-nitro-9-fluorenone was formed as a brown solid which was then recrystallized from DCM/hexane affording (0.050 g, 0.140 mmol, 95% yield). Mp 201 – 204 °C; IR v_{max} (cm⁻¹) 1726 (s, CO), 1615, 1524, 1455, 1337; ¹H NMR (CDCl₃, 400MHz) δ 7.40 – 7.56 (m, 3H, 3 × ArC*H*), 7.79 (q, *J*= 20.15 Hz, 2H, 2 × ArC*H*), 7.94 (d, *J*= 8.24 Hz, 1H, 1 × ArC*H*), 8.10 (d, *J*= 8.24 Hz, 1H, 1 × ArC*H*), 8.41 – 8.45 (m, 1H, 1 × ArC*H*), 8.47 (dd, *J*= 8.24 Hz, *J*= 2.29 Hz, 1H, 1 × ArC*H*), 8.53 (d, *J*= 2.29 Hz, 1H, 1 × ArC*H*). ¹³C NMR (DMSO-d₆, 100 MHz) δ 119.16 (1 × ArC*H*), 122.99 (1 × ArC*H*), 125.32 (1 ArCH), 120.42 (1 × ArCH), 123.06 (1 × ArCH), 123.61 (1 × ArCH), 132.64 (1 × ArCH), 136.50 (1 × ArCH), 136.81 (1 × ArC), 144.79 (1 × ArC), 147.62 (1 × ArC), 154.11 (1 × ArC), 157.07 (1 × ArCNO₂).

Preparation of 2-aminoflurene [8]

2-Nitrofluorene (0.300 g, 1.66 mmol) was suspended in 78% ethanol (10 cm³, 8.2 cm³ of 95% ethanol and 1.8 cm³ of water). A solution of calcium chloride (0.10 g, 0.901 mmol) in 0.2 cm³ of water along with zinc dust (3.0 gm, 46.15 mmol) were added to the suspension. The reaction mixture was refluxed for two hours. The sludge of zinc dust and zinc oxide were filtered from the boiling solution and washed with boiling 78% ethanol (3×10) cm^3). The filtrate was poured into a beaker containing water (25 cm^3) whereupon a white, flocculent precipitate of the desired compound was obtained. The resulting 2-aminofluorene was filtered and recrystallized from a hot 50% ethanol (10 cm³) to give the title compound (0.12 g, 0.795 mmol, 48% yield) as white needles melting at 129 °C (lit [8] 127.5 °C). IR v_{max} (cm⁻¹) 3446 (s, NH), 3359 (s, NH), 1613, 1492, 1455; ¹H NMR (CDCl₃, 400MHz) δ 3.73 (s, 2H, NH₂), 3.85 (s, 2H, CH₂), 6.70 (dd, J= 7.79 Hz, J= 1.83 Hz, $1 \times ArCH$), 6.87 (s, $1 \times ArCH$), 7.19 (t, J= 15.11 Hz, $1 \times ArCH$), 7.31 (t, J= 15.11 Hz, $1 \times ArCH$), 7.46 (d, J= 7.33 Hz, $1 \times ArCH$), 7.56 (d, J= 7.79 Hz, 1 × ArCH), 7.63 (d, J= 7.79 Hz, 1 × ArCH). ¹³C NMR (CDCl₃, 100 MHz) δ 36.91 (*C*H₂), 111.89 (1 × Ar*C*H), 114.05 (1 × Ar*C*H), 118.67 (1 ×ArCH), 120.74 (1 × ArCH), 124.84 (1 × ArCH), 125.16 (1 × ArCH), 126.72 (1 × ArCH), 133.08 (1 × ArCNH₂), 142.22 (1 × ArC), 142.34 (1 × ArC), 145.24 (1 × ArC), 145.82 (1 × ArC).

However, this method was carried out on 7-iodo-2-nitrofluorene (0.51 g, 1.66 mmol) using 78% ethanol (17 cm³), calcium chloride (0.17 g, 1.53

69%yield). Mp 242 – 244 °C; IR ν_{max} (cm⁻¹) 1614, 1511, 1473, 1455; ¹H NMR (DMSO, 400MHz) δ 4.10 (s, 2H, CH₂), 7.86 (d, J= 7.33 Hz, 1 ×ArCH), 7.93 (d, J= 7.79 Hz, 1 ×ArCH), 8.11 (s, 1 ×ArCH), 8.19 (d, J= 8.70 Hz, 1 ×ArCH), 8.32 (d, J= 8.24 Hz, 1 ×ArCH), 8.49 (s, 1 ×ArCH). ¹³C NMR (DMSO-d6, 100 MHz) δ 36.97 (CH₂), 96.15 (1 × ArCI), 121.02 (1 × ArCH), 121.45 (1 × ArCH), 123.50 (1 × ArCH), 124.17 (1 × ArCH), 134.94 (1 × ArCH), 136.54 (1 × ArCH), 139.09 (1 × ArC), 144.50 (1 × ArC), 147.12 (1 × ArC), 147.32 (1 × ArC), 147.98 (1 × ArCNO₂).

Preparation of 7-iodo-9,9-dimethyl-2-nitrofluorene [10]

7-Iodo-2-nitrofluorene (0.200 g, 0.594 mmol, 1 equivalent), iodomethane (0.173 g, 1.22 mmol, 80.0 µL, 2.05 equivalent) and potassium iodide (0.011 g, 0.653 mmol, 0.11 equivalent) were suspended in dimethylsulfoxide (10 cm^3) and stirred under N₂, at room temperature for 5 min. Powdered potassium hydroxide (0141 g, 2.52 mmol, 4,25 equivalent) was added to the reaction mixture in five portions after which the green suspension was stirred at room temperature for 1hr. The reaction was quenched with water (15 cm³) and stirred for 15 min, extracted with dichloromethane (3×15) cm³), the combined organic layers were dried over magnesium sulphate, filtered and concentrated in vacuo to give the desired compound as a yellow solid (0.300 g, 0.822 mmol, 67% yield). Mp 237 – 239 °C; IR v_{max} (cm⁻¹) 3399 (br), 2980 (CH₃), 2922 (CH₃), 1589, 1507, 1461. ¹H NMR (CDCl₃, 400MHz) δ 2.62 (s, 6H,2 × CH₃), 7.51 (d, J= 7.79 Hz, 1 × ArCH), 7.72 (dd, J= 7.79 Hz, J= 1.37 Hz 1 × ArCH), 7.77 (d, J= 7.79 Hz, 1 × ArCH), 7.81 (d, J= 1.37 Hz, 1 × ArCH), 8.25 – 8.22 (m, 2 × ArCH). ¹³C NMR (CDCl₃, 100 MHz) δ 26.71 (CH₃), 41.04 (CH₃), 47.57 (C), 95.59 (1 × ArCI), 118.41 (1 ×

was added slowly maintaining the temperature between 0-5 °C. The reaction mixture was heated at 85 °C for 2 hrs in which a yellow solid started to form at the final 10 min of the two hours. The reaction went to completion after 2 hrs of stirring and heating as it was monitored by TLC. The resulting mixture was cooled to room temperature, poured carefully into a 500 cm³ beaker containing ice/water (200 cm³) while stirring, filtered, washed with an excessive amount of water and air dried to afford the desired product as a yellow solid (2.45g, 11.61 mmol, 48% yield). Mp 155-157 °C (lit [8] 157 °C); IR v_{max} (cm⁻¹) 1614, 1592, 1517, 1471, 1449; ¹H NMR (DMSO-d6, 400 MHz) δ 4.11 (s, 2 H, CH₂), 7.50 (t, J= 6.87 Hz, 2 × ArCH), 7.72 (t, J= 8.24 Hz, 1 × ArCH), 8.11 (t, J= 8.70 Hz, 1 × ArCH), 8.18 (d, J= 8.70 Hz, 1 × ArCH), 8.32 (d, J= 8.70 Hz, 1 × ArCH), 8.48 (s, 1 \times ArCH). ^{13}C NMR (DMSO-d6, 100 MHz) δ 37.70 (CH_2), 121.52 (1 \times ArCH), 125.66 (1 × ArCH), 122.85 (1 × ArCH), 123.98 (1 × ArCH), 126.59 $(1 \times ArCH)$, 128.39 $(1 \times ArCH)$, 129.99 $(1 \times ArCH)$, 140.00 $(1 \times ArC)$, 145.37 (1 × ArC), 146.16 (1 × ArC), 147.30 (1 × ArC), 148.77 (1 × ArCNO₂).

Preparation of 7-iodo-2-nitrofluorene [9]

Iodine (0.720 g, 2.84 mmol) was added to a suspension of 2-nitrofluorene (1.23 g, 5.83 mmol) in glacial acetic acid (40 cm³). The mixture was stirred at room temperature for 10 minutes after which concentrated sulphuric acid (4 cm³) and sodium nitrite (0.430 g, 5.06 mmol) were added. The reaction mixture was refluxed for 30 minutes, poured onto crushed ice (40 g), the resulting dull yellow solid was filtered and recrystallized from glacial acetic acid to afford a yellow solid of 7-iodo-2-nitrofluorene (3.50 g., 10.39 mmol,

Experimental:

Materials

Ethylacetoacetate, fluorene and benzothiazole were purchased from Alfa Aesar, 2,7-dihydroxynaphthalene was obtained from Lancaster. Phosphorus oxychloride was purchased from ACROS, whereas [1,1'-bis(diphenylphosphino)ferrocene]dichloropalladium (II) complex with dichloromethane and iodomethane were obtained from Aldrich. Iodine was obtained from Fischer, silver nitrate and iodomethane were purchased from sigma-Aldrich, 4-dimethylaminopyridine was obtained from Fluka and sodium carbonate was purchased from BDH. All chemicals were used without further purification.

Instrumentation

Melting point was measured on a DigMelt MPA 161 MSRS apparatus and is uncorrected. Uv.vis absorptions were recorded on NICOLET evolution 300 Uv.vis spectrophotometer. ¹H and ¹³C NMR spectrum was recorded on a JEOL ECS400 spectrometer. Residual proton signals from the deuteriated solvents were used as references [DMSO (¹H, 2.50 ppm) and CDCl₃ (¹H, 7.26 ppm)]. Coupling constants were measured in Hz. Infrared spectrum was recorded on Perkin Elmer Paragon 1000 FTIR (diamond anvil) infrared spectrophotometer. Mass spectrum was recorded on a Micromass Autospec M spectrometer. Cyclic voltammetry spectrometer IQUANT 36 Pstat Model, Pstatsection Label PCI4G300 52024.

Preparation of 2-nitrofluorene [8]

Fluorene (4.00 g, 24.1 mmol) was suspended in a glacial acetic acid (60 cm^3) at 0–5 °C while stirring after which a concentrated nitric acid (10 cm^3)

Introduction:

Fluorene and its substituted derivatives have been widely used in organic synthesis [1]. They, for instant, have been used in synthesizing the carbonbased energy sources (solar cells) and an organic field-effect transistor [2-4]. Cyclic voltammetry has been found to be a useful technique in studying the kinetic of electrochemical reactions, conducting mechanistic investigations and determining redox potentials for electrolytes [5]. As an example, the early phase of electropolymerization of aniline in acidic aqueous solution was studied using cyclic voltammetry and digital simulation techniques. The aniline dimer, *p*-aminodiphenylamine, was found to be the main intermediate in the initial stages of the polymerization, whereas the benzidine was the minor intermediate. Cyclic voltammetry is a very versatile electrochemical technique which allows to probe the mechanics of redox and transport properties of a system in solution [6]. The theory of cyclic voltammetry has been extended to include electron transfer reactions which are described by the electrochemical absolute rate equation. Results of theoretical calculations made it possible to use cyclic voltammetry to measure standard rate constants for electron transfer. Recently, a number of methods have been developed for the measurement of electrode reaction kinetics. In one sense, some of these determine electrode reversibility indirectly by measuring the apparent standard rate constant for electron transfer from only cathodic (or anodic) polarization [7]. Herein, a number of substituted fluorene derivatives have been synthesized. The electrochemical transformations of these fluorenes have been studied in low concentrations.

Synthesis and investigation of the RedOx potentials for some fluorene derivatives

Ramadan Ali Bawa¹

Abstract

A number of the substituted fluorene derivatives were synthesized in moderate to good yields by employing simple and straight forward synthetic pathway. The synthetic step of Pd-catalyzed the cross coupling arylation of 7-iodo-2-nitrofluorene **3** and benzothiazole was found to give the 2-(2-benzothiazolyl)-7-nitro-9-fluorenone instead of giving the desired 2-(2-benzothiazolyl)-7-nitro-9-fluorene. This could be rationalized to the fact that the 2-(2-benzothiazolyl)-7-nitro-9-fluorene might be highly sensitive against mild oxidants like Ag_2CO_3 . This finding was supported by studying the redox potentials of the staring material 7-iodo-2-nitrofluorene **3** and a fluorene model, 7-iodo-9,9-dimethyl-2-nitrofluorene **4** using the cyclic voltammetry technique.

Keywords: Substituted fluorene derivatives, synthetic pathway, Pd-catalyzed, arylation, cyclic voltammetry, redox potentials.

¹ Department of Chemistry, Faculty of Science, Misurata University, ramadanali70@yahoo.com

الامتزاز والتحلل لحمض الفورميك على سطح {Cu{100 و Cu{100}Pt باستخدام درجة الحرارة المبرمجة تفاعل الطيفي

احميد يونس إيهاب الشمايله

ملخص

يتم التحقيق الهياكل التي شكلتها التكثيف البلاتين الأغشية الرقيقة ، حمض الفورميك والأكسجين على النحاس { 100 } وضوح الشمس واحد عن طريق كمية منخفضة الطاقة الإلكترون حيود (LEED) و درجة الحرارة المبرمجة تفاعل الطيفي (TPRS) . وتستخدم مماتل الآلي الموتر (LEED) العمليات الحسابية لتحديد هيكل سبائك سطح شكلت و على طبقات. وقد استخدم TPRS للتحقيق في التفاعل سطح أنظمة درس في حين تم الحصول على تكوين السطح باستخدام مثقاب الكترون الطيفى

(AES). وقد تم رصد تحلل من وسيطة فورمات من النحاس نظيفة { 100 } السطح من خلال استخدام التحليل الطيفي طن يوميا كما تم يتضح أن البلاتين له تأثير مزعزع للاستقرار على فورمات وسيطة. درجة الحرارة الذروة (TP) ل أطياف الامتزاز CO2 من السطوح نموذج النحاس و البلاتين و تظهر حوالي 40 لم أقل من تلك التي من النحاس نظيفة. هذا يشير إلى وجود سبيكة سطح أقل استقرارا بالمقارنة مع سطح نظيف . من حيث طاقة التنشيط ، وهذا زعزعة الاستقرار يمكن أن الاستقرار من من النحاس فال من النحاس نظيفة. في المنوح نموذج المتحاس و البلاتين و تظهر حوالي 40 لم أقل من تلك التي من النحاس نظيفة. هذا يشير إلى وجود المتحرار و من النحاس و البلاتين و من علي المتورارا بالمقارنة مع سطح نظيف . من حيث طاقة التنشيط ، وهذا زعزعة الاستقرار و يمكن التعبير عن انخفاض بنسبة 13% في الطاقة المطلوبة ل فورمات انتحال . ولوحظ أيضا أن الامتزاز هو أسرع بكثير من النحاس و البلاتين من النحاس من السطوح النظيفة.

- 10-Bowker M and Madix RJ. <u>Surface Science</u>. 1981; 102: 542-65, Micheal B, Rowbotham E. Spectroscopic and kinetic studies of formic acid adsorption on Cu(110) Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions. 1996; 92: 4683-86.
- 11- Colin JB and Attard A. Surfaces, Oxford Chemistry Primers. 1998;61-.
- 12-Ehab AS. McEvoy T, Hughes M, Cafolla GA. Structural study of the Cu{100}-p(2×2)-Sb surface alloy using low energy electron diffraction

Surface Science. 2004; 65.

- 13- Attilio AC. Sulphur overlayers on the Au(110) surface: LEED and TPD study. Surface Science. 2007; 601: 3506-11.
- 14-Lahti M, Pussi K and McLoughlin E. Cafolla, AA. The structure of Cu{100}-p(2 x 6)-2mg-Sn studied by DFT and LEED. Surface Science. 2011; 605(11): 1000-04.

the copper-platinum than from clean copper. More study is needed to fully understand these results.

References:

- Robert JM. The Adsorption and Reaction of Simple Molecules on Metal Surfaces, Proc. of the 2nd European Conference on Surface Science, Cambridge, England, Surface Science. 1979; 89: 26-29.
- Le Roy A. Surface Phenomena Useful in Vacuum Technique. Industrial and Engineering Chemistry. 1948; 40(5): 846–47.
- Clarke LJ. Surface Crystallography: An Introduction to Low Energy Electron Diffraction. New York: John Wiley and Sons. 1985; Inc. 329.
- 4- Paul AR. Thermal desorption of gases. Vacuum. 1962; 12: 203-11.
- King DA. Thermal desorption from metal surfaces <u>Surface Science</u>. 1975;<u>47</u>, 384-402.
- 6- Ying DHS and Madix RJ. Thermal Desorption Study of Formic Acid Decomposition on a Clean Cu(110) Alloy Surface. Journal Catalyst. 1980; 61: 48-.
- 7- Colin JB, and Reilly JR, Price NJ, Bennett RA, Poulston S, Stone P, Bowker M. The Growth Mechanism, Thermal Stability, and Reactivity of Palladium Mono- and Multilayers on Cu(110) Journal of Physical Chemistry B. 1999; 103: 6521-32.
- 8- Ehab AS, PhD thesis, Dublin City University. 2002.
- 9- Ying DHS and Madix RJ. Thermal Desorption Study of Formic Acid Decomposition on a Clean Cu(110) Alloy Surface, Journal Catalyst. 1980; 61: 48-.

The values of the E_d and A obtained from the Leading Edge Method as applied to the 1.0 ML Pt system, exhibit a compensatory effect, i.e. E_d and A vary in concert to fulfil the conditions of the rate constant:

 $k_d = Aexp(-E_d/RT).$

where E_d is the activation energy for desorption, A is a pre-exponential factor. A maximum is observed because, although k_d increase exponentially with temperature, the surface coverage decreases simultaneously^{13,14}.

3-Conclusions

The decomposition of a formate intermediate from a clean Cu{100} surface has been monitored through the use of TPD Spectroscopy. CO₂ evolution was observed ~440 K. The presence of repulsive lateral interactions between the adsorbates on the surface has been identified, through the shift of peak temperature to lower value, as the surface was exposed to increasing amounts of formic acid. The T_p for 0.5L was observed at 458 K, while that for 50 L appears at 443 K. This shift means that the decomposition energy is reduced by 6%.

It has also been evidenced that platinum has a destabilising effect on the formate intermediate. Peak temperature (T_p) for the CO₂ desorption spectra from copper-platinum model surfaces, appear around 40K lower than those from clean copper this suggests a much less stable surface alloy compared to the clean surface. In activation energy terms, this destabilisation can be expressed as a 13% decrease in the energy required for the formate to decompose. It was also observed that desorption is much more rapid from

has been proposed that following deposition of platinum, the surface structure consists of a pure copper layer capping a mixed CuPt $alloy^{7-12}$. This structure would not easily account for the remarkable differences observed between the clean Cu{100} TPD spectra and those of the copper-platinum model surfaces.

Further investigation into the copper-platinum surfaces, using CO as a probe, has led to the identification of tiny platinum clusters. It is believed that these clusters occupy around 5% of the outermost layer. One possible explanation for the observation made on the copper-platinum surface, is that the platinum clusters promote the desorption of formate. It is proposed that the adsorbed molecules diffuse towards the platinum clusters, where they undergo rapid decomposition. This process would account for the lower desorption energy and narrower peak of the copper-platinum surfaces. In addition, the affinity of the formic acid for the Pt clusters would explain why the sticking probability is greater on the copper-platinum surface than on the clean copper.

The kinetic parameters deduced from the TPD spectra using the Redhead and Leading Edge Method, have been reported as desorption energies and pre-exponential factors. It is important to highlight the fact that the desorption energy corresponds to the activation energy required for the decomposition of formate, and that the pre-exponential factor is of the same order of magnitude as the molecular vibrational frequency. Therefore, it corresponds to the frequency with which the formate molecule goes to the transition state, where decomposition becomes favoured. the validity of the result obtained for the 1.0 ML and the 0.5 ML surfaces, the T_p is expected to fall between that of 0.5 ML and 1.5 ML).

Furthermore, Figure. 12 clearly illustrates the difference in peak widths for the four surfaces. It is evident that the platinum surface gives rise to much narrower peaks than clean copper. Narrow peaks are indicative of rapid desorption, hence it can be stated that for some reason the presence of platinum leads to an increase in the rate at which the adsorbed formate desorbs.

The presence of repulsive lateral interaction on the clean $Cu\{100\}$ surface as evidenced by the TPD spectra, shown in Figure. 13, is a reasonable proposition, considering the geometry of the formate ion on the copper surface.

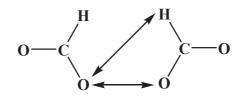


Figure 13. Geometry of formate on copper, illustrating lateral interactions.

The oxygen's of neighbouring molecules repel each other due to their electro- negativity and their competition for electron density from the copper. This repulsion is much stronger than any hydrogen bonding that may exist between neighbouring formates. This repulsive behaviour explains the 7 kJ mol⁻¹ decrease in desorption energy, considering the adsorption of 0.5 L and 50 L formic acid. In relation to the other surfaces, it

is as expected because as more formic acid is put on, there are fewer vacant adsorption sites. Hence it is less likely that the later molecules will adsorb. Figure 12: provides a comparison of the TPD spectra obtained for saturation coverage on each of the four surfaces studied. (It is assumed that pure Cu{100} saturates upon exposure to 50 L formic acid).

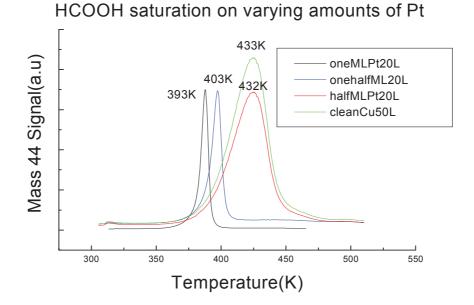


Figure 12. CO₂ desorption spectra obtained following saturating pure Cu $\{100\}$, and the 0.5 ML, 1.0 ML and 1.5 ML Pt surfaces with formic acid.

This plot provides a clear illustration of the effect of platinum on the stability of the formate intermediate. It is evident that the platinum destabilises the intermediate. This is shown by the shift of T_p to a lower temperature as the amount of platinum was increased. (There is doubt about

site, rebounds back into the gas phase, and re-collides until it finds a vacant site.

Absolute sticking probabilities were calculated using the relationship:

$$S = \frac{No.of \text{ molecules adsorbed per } cm^2 \text{ surface}}{No.of \text{ molecules that collide with 1 } cm^2}$$

The number of molecules that were adsorbed by 1 cm^2 surface was calculated using the plots of integrated area vs exposure. The number of molecules that collide with

 1 cm^2 (z) was determined from the equation:

 $Z = [p/(2\pi mkT)^{1/2}]t$

Where p = pressure of dosing (Ncm⁻²)

t = dosing time (s)

 $m = molecular mass in kg molecule^{-1}$

T = temperature of chamber in K

 $K = Boltzmann constant, in JK^{-1}$

It was found as expected that the sticking probability of formic acid on pure $Cu\{100\}$ remained constant, regardless of exposure. This is because of the precursor type adsorption. A value of 0.05 was obtained.

The sticking probability on the 1.5 ML Pt surface was found to be much higher, and decreased with increasing exposure. 0.5 L formic acid has a sticking probability of 0.67 and 10 L has a sticking probability of 0.25. This

The linearity of the Cu{100} plot indicates the crystal does not become saturated with formic acid until it is exposed to at least 50 L. It cannot be said with certainty that saturation occurs upon exposure to 50 L. However, the linearity is a sign that precursor adsorption takes place. This means that if a formic acid molecule collides with the surface at a filled adsorption site, it forms a weak Van der Waals type bond to the surface and diffuses for some finite length of time until it finds a vacant site and becomes chemisorbed.

In the case of the 1.5 ML Pt, it can be deduced from the plot that saturation occurs upon exposure to 10 L formic acid. Figure 11, illustrates the relative sticking probability of formic acid on this surface.

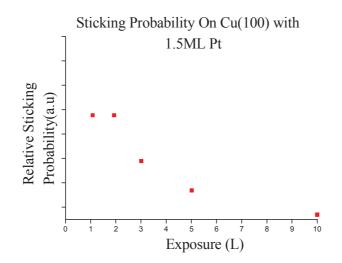


Figure 11. Relative Sticking Probability of formic acid on Cu{100} with 1.5 ML Pt.

It is likely that Langmuir adsorption is occurring in the case, whereby an adsorbate molecule, which collides with the surface at a filled adsoption

Utilising the Redhead Method, and assuming a pre-exponential factor of 10[13], average desorption energy of 105kJ mol⁻¹ was obtained for the 1.5 ML surface. As well as providing information regarding the stability of the formate intermediate on the various surfaces, the TPD experiments also allow the calculation of the sticking probability of formic acid.

Figure 10. shows plots of the integrated areas under the desorption peak obtained on clean $Cu\{100\}$ (A) and on the 1.5 ML Pt surface.(B)

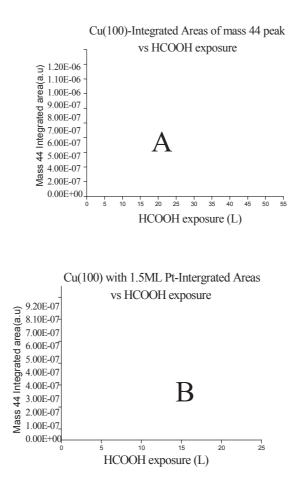


Figure 10. Plots of the integrated areas under the desorption peak obtained on clean $Cu\{100\}$ (A) and on the 1.5 ML Pt model system.(B)

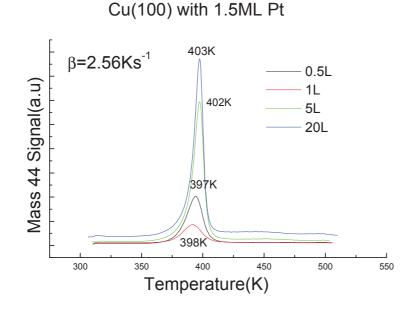


Figure 9. CO $_2\,$ desorption spectra obtained from Cu{100} with 1.5 ML Pt $\,$

Again, it is to be noted that T_p is much lower than those observed on pure $Cu\{100\}$.

Also, the desorption peak are much narrower. Another interesting observation is that in this case, the peak temperature appears to increase with increasing exposure to adsorbate. This is indicative of attractive lateral interaction. However, this cannot be conclusively stated because of the singe of the shift.

Considering the lowest and highest exposures, an overall shift of 7 K is observed. It is impossible to make a conclusive deduction because the peak temperature is within a 5 K error.

Table 2. Desorption energies and pre-exponential factors obtained using the Leading Edge Method, for 20 L HCOOH on Cu{100} with 1.0 ML Pt.

%Decrease in Coverage	Desorption Energy	Pre-exponential
НСООН	(KJmol ⁻¹)	Factor
1	100	$4.5*10^5$
2	107	4.6*10 ⁶
4	114	5.3*10 ⁷
6	120	3.6*10 ⁸
8	124	1.3*10 ⁹

It can be seen that as the % of the leading edge from which the date taken decreases, the values obtained for the desorption energies approach that given by the Redhead method (104 K).

Following deposition of 1.5 ML Pt on the $Cu\{100\}$ crystal and dosing with 0.5, 1.0, 5.0 and 20 L formic acid, the TPD spectra shown in Figure 9. were obtained.

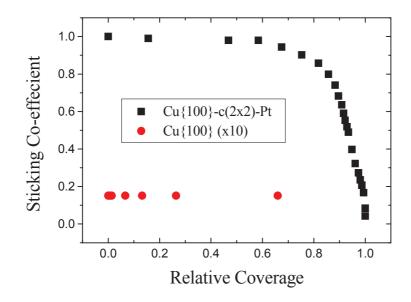


Figure 8. Variation of formic acid sticking co-efficient with coverage on both Cu(100) and a Cu{100}-c(2x2)-Pt surface of intermediate Pt loading. (As HCOOH exposures were measured using a Bayard-Alpert ionisation gauge absolute sticking co-efficient may be in error. A formate saturation coverage of 0.5 ML ($7.6x10^{14}$ molecules /cm²) has been assumed on both surfaces.

Knowing that the slope of these plots is equivalent to $(-E_d)/R$, E_d could be calculated. It was found that when there was a coverage decrease of 8%, the desorption energy was found to be 124 kJmol⁻¹, and in the case of 1 %, the energy was found to be 100 KJ mol⁻¹. Values were also obtained for intermediate percentage decreases in coverage. These are tabulated in Table 2, (Pre-exponential factors (A) are also quoted. These were determined from the intercept of the plots, as the intercept is equivalent to Ln A).

Leading Edge Method. Figures 7, 8 illustrate the resulting coveragedependent dissociative sticking co-efficient for both surfaces.

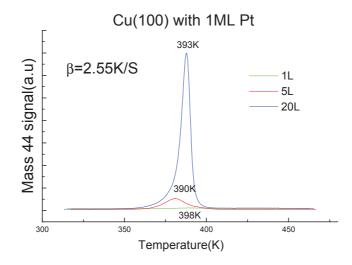


Figure 6. Stack Plot of CO $_2$ spectra obtained following adsorption of 1.0, 5.0 and 20 L formic acid from Cu{100} alloyed with 1.0 ML Pt.

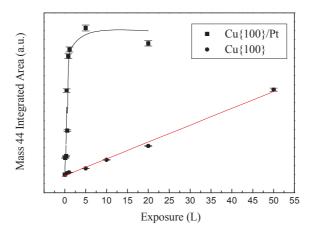


Figure 7. Integrated area of mass $44(CO_2)$ desorption from both $Cu\{100\}$ and $Cu\{100\}$ - c(2x2)-Pt surfaces as function of formic acid exposure.

A comparison of the spectra obtained for the above system and for the pure copper system yields striking similarities. The peak temperatures are almost identical, as are the peak shape, and again there is a downward shift of T_p with increasing exposure. A possible explanation for these observations is that the desorption experiments were performed the day after the layer was deposited. It is extremely likely that during this period, the platinum diffused from the surface into the bulk. Hence, it would be wrong to conclude from the above spectra that 0.5 ML Pt has no effect on the stability of the formate. In contrast, the desorption spectra obtained when 1.0 ML Pt was deposited, shows that platinum results in a considerable destabilisation of the formate Figure. 6.

The presence of 1.0 ML Pt leads to significant differences in the TPD spectra obtained, relative to those of pure copper {100}. Considering the curve representing desorption of 20 L for example from pure Cu{100}, the T_p for this exposure was 438 K compared to 393 K with 1.0 ML Pt. In activation energy terms, the decrease corresponds to a reduction of 12 KJ mol⁻¹. Hence, the 1.0 ML Pt has led to considerable destabilisation of the formate. It is also to be noted, that 1 ML Pt results in a much narrower peak than that affined with pure Cu.

It is difficult to deduce from the above spectra whether there exists any lateral interactions between the adsorbed molecules. There is no systematic shift of T_p in this case. A repeat of this experiment incorporating additional exposure of formic acid is necessary, in order to clarify the existence of lateral interactions. The high quality of spectrum obtained for 20 L formic acid on Cu{100} with 1 ML Pt, (little noise) allows application of the

interactions between the adsorbed molecules. It is well understood that repulsive interactions lead to the destabilisation of the adsorbate. This is illustrated by the decrease in desorption energies, as given by the Redhead method.

In an attempt to investigate the effect of platinum on the stability of the formate intermediate, platinum model surfaces were formed by depositing varying amounts of platinum onto the Cu{100} crystal. The amounts of platinum decided upon for this study were 0.5, 1.0 and 1.5 monolayers. Figure 5 illustrates the spectra obtained following adsorption of 0.5, 1.0, 5.0 and 20 L formic acid on Cu{100} surface alloyed with 0.5 ML Pt.

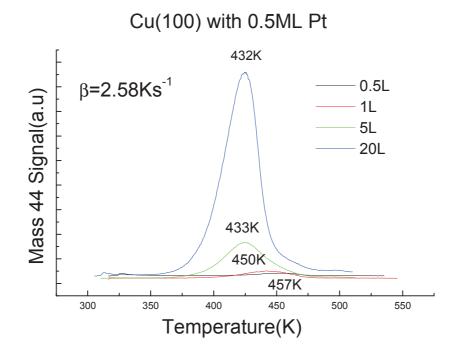


Figure 5. Stack plot of CO_2 desorption spectra obtained from $Cu\{100\}$ with 0.5 ML Pt

It can be seen from the above plots that as the surface is exposed to increasing amounts of formic acid, the desorption peak increases in intensity, but it is also noted that the peak temperature for maximum desorption (T_p) , shifts to lower temperatures.

It shifts from 458 K for an exposure of 0.5 L to 433 K for 50 L. The activation energies for each exposure of formic acid were calculated using the Redhead equation and tabulated in Table 1.

Exposure (L)	E _d (KJ mol ⁻¹)
0.5	121
1	119
1	118
10	116
20	115
50	114

Table 1. Activation Energies for various Exposures of formic acid on pure Cu{100}.

It is generally accepted that the desorption of formate from single crystal surfaces is a first order process[12], and this is supported by the asymmetric shape of the peak observed. Hence, the following form of the Redhead equation was used for evaluating the activation energy:

 $E_d = RT_p[\log_e(AT_p/\beta) - 3.46]$

where: $R = 8.314 \text{ Jmol}^{-1} \text{ K}^{-1}$, β is the heating rate and A is assumed to be 10^{13} s^{-1} .

The shift of the peak maxima to lower temperatures as a function of increasing exposure does not support the proposition of first-order kinetics. It is proposed however, that this shift is as a result of repulsive lateral

2-Results and Discussion

The Cu{100} surface was initially exposed to increasing amounts of formic acid, in an attempt to determine how the desorption peaks vary with coverage. The following sets of spectra were obtained. Figure 4.

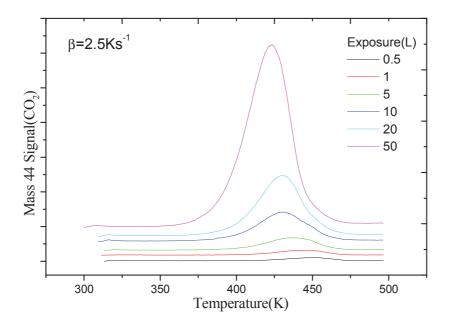


Figure 4. Stack plot of CO_2 desorption spectra obtained, following exposure to 0.5, 1.0, 5, 10, 20 and 50 L formic acid on $Cu\{100\}$.

 CO_2 evolution was monitored by tuning the mass spectrometer to detect species of mass 44-monitored. H₂ evolution was also observed at a coincident temperature to the CO_2 . However, due to the inference of residual hydrogen in the chamber, poor quality mass 2 spectra were obtained. Hence, only CO_2 desorption was followed in this work. The crystal was heated resistively, in linear fashion, by passing a direct current through the wires. A thermocouple junction spot-welded to the edge of the sample provides a means of measuring the sample temperature. The crystal is rotatable about the vertical chamber axis to position it for LEED analysis, argon ion bombarding, platinum evaporation and TPD measurements.

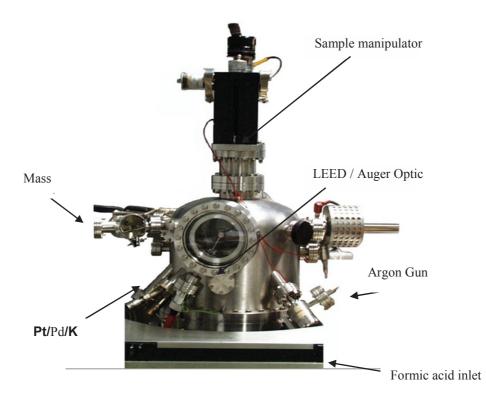


Figure 3. Photograph of the Dublin City University UHV chamber (now in School of Physical Sciences, (DCU).

1- Experimental

Experiments were performed in a stainless steel ultra- high vacuum chamber. The pressure of the chamber was maintained in the low 10^{-10} Torr region by means of an ion pump and a titanium sublimation pump. The chamber was equipped with a quadrupole mass spectrometer, an argon ion bombardment gun and 4-grid Low Energy Electron Diffraction (LEED) optics. The mass spectrometer is employed as detector for the temperature programmed desorption measurements. It is also utilised for residual gas analysis, and for checking the purity of the admitted formic acid.

Cleaning of the crystal involved repeated cycles of argon –ion bombardment, followed by annealing to ~700 K. The surface crystallography was monitored by low-energy electron diffraction (LEED). A clean copper surface is indicated by the appearance of sharp, intense symmetric diffraction spots with a low background. The achievement of good quality platinum-copper model alloy surfaces was confirmed by the observation of a good c(2x2) pattern. Platinum was dosed from a homemade evaporator consisting of a 0.3 mm diameter tungsten filament around which a 0.125 mm Pt wire was wound. The filament was mounted on a titanium sublimation pump feed through, and fitted with a stainless steel shield. Evaporation was achieved via the resistive heating of the filament.

The formic acid (97% purity, Aldrich chemicals) was purified by several freeze-pump-thaw cycles, in order to remove any dissolved gases. Dosing was performed through an all-metal leak valve with exposure measured with an uncalibrated Bayard-Alpert ionisation gauge. Exposures are quoted in Langmuirs (1 Langmuir = 10^{-6} Torr sec). The Cu(100) crystal was mounted via suspension between stainless steel blocks by tantalum wires.

cases where background gases interfere strongly with the recorded spectra, a background spectrum may be subtracted.

Adsorption of various species on clean and alloyed Cu single crystal surface has been studied extensively by TPD^{6,7}. Formic acid (HCOOH) and carbon monoxide (CO) are the most common simple gases used to probe surface reaction reactivity.

Formic acid is the simplest carboxylic acid. It forms a strong, stable bidentate formate intermediate on copper surfaces. The formate is stable up to approximately 450 K on Cu{100} before it decomposes to yield CO₂ and H₂. It has been found that this decomposition follows first order kinetics[8].

Madix and co-workers[9] were the first to study formic acid TPD from Cu in 1980. They found that formic acid adsorbs on a Cu{110} surface to produce a formate species. Using TPD[10], investigated the adsorption and decomposition of formic acid on Cu{110}. A structural study of formate on Cu{111} by Sotiropoulos using normal incidence. X-ray standing wavefield absorption (NIXSW) suggested that the oxygen atoms of the formate were located in a top site and with the formate bridging two copper atoms[11]. Figure. 2, shows the proposed bonding of the formate intermediate on Cu{100}.

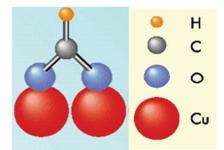


Figure 2. view of the proposed bonding geometry of the formate intermediate on Cu{100}.

surfaces were formed by depositing varying amounts of platinum onto the crystal.

In a TPD experiment, an adsorbate, generally in its gaseous form, is dosed onto the surface to be studied at a certain pressure for a certain time. Surface exposure is usually quoted in Langmuirs (L) where $1 \text{ L} = 10^{-6}$ Torr sec. A linear temperature ramp is then applied to the sample where the amount of desorbed species is monitored as a function of temperature. Figure 2, shows a schematic diagram of a simple TPD experiment set-up.

In resistive heating, which is the usual method of heating, an electric current is applied to the sample support wires. The heating rate β is the most important experimental variable in TPD experiments. Higher β generally shifts the desorption peak to a higher temperature. Analysis of TPD spectra requires that β is linear over the temperature range of interest. Typical β values are in the range 1-10 K/s.

Depending on reaction products and level of accuracy needed, mass spectrometers vary in specification. The most common one is the quadrupole mass spectrometer (QMS). Different e/m fragments can be monitored upon desorption simultaneously by "multiplexing". The distance between the sample and the detector (QMS) is minimised to ensure maximum detection efficiency but it is important to keep it fixed if integrated area of different TPD spectra are to be compared with each other.

Since interference from gases present in the background vacuum and variable sensitivity of the QMS at different pressure values are some major problems in TPD experiment, it is important to maintain a constant base pressure in the vacuum chamber when TPD spectra are recorded. In some reactions on surfaces especially when gas adsorption behaviour is highly dependent on the constituents and morphology of surfaces.

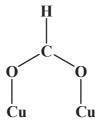


Figure 1. The geometry of formate on a copper crystal.

It is generally accepted that the formate decomposes at ~ 470 K to yield carbon dioxide and hydrogen[5].

2HCOO _{ads} \rightarrow CO_{2(g)} + H_{2(g)}

This has been evidenced through the use of Temperature Programmed Desorption Spectroscopy. Following the adsorption of formic acid on a Cu{100} crystal, coincident peaks representing the evolution of CO_2 and H_2 are observed at ~470 K[6]. Furthermore, the behaviour of formic acid when adsorbed on a Pd/Cu{110} surface has also been studied. It has been observed[7], that palladium has a destabilising effect on the formate intermediate.

The present work seeks to further examine the kinetics of the adsorption and decomposition of formic acid on a copper single crystal surface. In addition, the effect that platinum has on the stability of the formate intermediate is also investigated.

Temperature Programmed Desorption Spectroscopy is employed in order to do so. A Cu(100) crystal is used for these studies, and platinum model Compared to other surface techniques, TPD is considered a straightforward and easy to interpret method. Apart from some experimental parameters such as the heating rate β , a typical TPD spectrum provides the desorption peak maximum temperature, T_p and a distinct trace shape that give information about the order of the desorption process. Several methods of analysis of TPD spectra have been described in the literature where the most convenient one is the Redhead method since it provides fairly accurate results and small computation time[4].

In the Redhead method, the frequency factor is assumed to be independent of coverage. This approximation allows the application of a single equation to calculate E_d , given that the desorption takes place under constant pumping speed and linear heating rate.

 $E = RT_p [ln (v T_p / \beta) - 3.64]$

where E is the activation energy in Joules, R is the ideal gas constant of 8.314 JK⁻¹ mol⁻¹, T_p is the desorption peak maximum temperature in Kelvin, v is the frequency factor of 10^{13} sec⁻¹ and β is the heating rate in K sec⁻¹.

TPD spectra can also give some information about the relative surface coverage. Provided the pumping speed is constant, the integrated area of a TPD peak is directly proportional to the adsorbate coverage. Therefore, a method of calibration of the mean surface coverage can be obtained by comparing the integrated area under the TPD peak for surfaces with different exposures. Nowadays, TPD is widely used as a complementary method in studying surface structure and investigating simple chemical spectra from copper-platinum model surfaces, appear around 40 K lower than those from clean copper. This suggests a much less stable surface alloy compared to the clean surface. In activation energy terms, this destabilisation can be expressed as a 13% decrease in the energy required for the formate to decompose. It was also observed that desorption is much more rapid from the copper-platinum than from clean copper surfaces. **Keywords:** Formic acid, Cu{100}, Cu{100}Pt, TPRS.

Introduction

The adsorption and decomposition of formic acid at copper surfaces has been intensively studied over the years[1]. This is partly because of the key role that formate is believed to play in methanol synthesis and partly because it is an ideal model system. As a result of the attention it has received, the chemistry of the system is well understood. Upon adsorption at 300 K the formic acid dissociates to produce a bidentate formate intermediate, which bonds to adjacent sites on the copper surface through the two oxygen atoms. Figure 1.

Theory of Temperature Programmed Desorption (TPD)

TPD as a surface analysis technique was introduced[2] in 1948. Since adsorption on clean metal surfaces is generally a non-activated process, the desorption activation energy is then approximately equal to the differential heat of adsorption[3]. This implies that TPD is a method of measuring the bond energy in adsorption. In addition, the reaction order can be deduced by comparing the peak shapes of TPD spectra.

The Adsorption and Decomposition of Formic Acid on Cu{100} and Cu{100}Pt Surfaces using Temperature Programmed Reaction Spectroscopy (TPRS)

Hamid M. Younis¹ Ehab Alshamaileh²

Abstract

The structures formed by adsorbing thin-film platinum, formic acid and oxygen on Cu{100} single crystal are investigated by quantitative lowenergy electron-diffraction (LEED) and Temperature Programmed Reaction Spectroscopy (TPRS). Symmetrized Automated Tensor LEED (SATLEED) calculations are used to determine the structure of the formed surface alloys and overlayers. TPRS was used to probe the surface reactivity of the systems studied while surface composition was obtained using Auger Electron spectroscopy (AES). The decomposition of a formate intermediate from a clean Cu{100} surface has been monitored through the use of TPD Spectroscopy.

It has also been evidenced that platinum has a destabilising effect on the formate intermediate. The peak temperature (T_p) for the CO₂ desorption

¹Department of Chemistry, Sciences Faculty, Sirte University, Sirte-Libya.

hamid.younis@gmail.com

² Department of Chemistry, University of Jordan, Amman, Jordan.

الأوراق السيليوزية . لقحت البذور و البادرات بجراثيم الفطر المعامل و الغير معامل و تركت لتنمو.

أظهرت النتائج مقارنة مع الشاهد ظهور اختلافات فى الشكل الظاهرى للهيفات مع وجود انتفاخات بداخلها كما ظهرت جدران خشنة للجراثيم بالاخص فى الفطر المعامل بمستخلص بذور الحرمل المحروق مع صغر فى حجم الجراثيم. لوحظ ايضا تغير فى شكل الكونيدات التى اخذت الشكل غير المنتظم فى حالة الفطر المعامل بالكولشسين بينما الفطر المعامل بمستخلص بذور الحرمل و الحرمل المحروق تأخذ الكونيدات الشكل الكروي .

اجرى اختبار للتضاد بين الفطر المعامل و الغير معامل حيث تبين ان الفطر و بالاخص تلك المعامل بمستخلصات الحرمل قد اظهر قدر تضادية جيدة مع الشاهد. كما أوضحت النتائج الخاصة بالشدة المرضية ان فطر اسبرجلس نيجر يثبط نمو المجموع الجذرى و يتسبب فى نقص طول المجموع الخضرى وفى حالات اخرى يتسبب فى سقوط الباذرات.

الخلاصة

أجريت هذه الدراسة لمعرفة تأثير المستخلصات النباتية الكولشسين (0.05%)، مستخلص بذور الحرمل والحرمل المحروق (0.05جم/100مل) على الصفات المظهرية للهيفات، الجراثيم و الكونيدات بالإضافة لعدد الجراثيم والشدة المرضية لفطر اسبرجلس نيجر Aspergillus niger ومقارنتها بفطر اسبرجلس نيجر الغير معامل.

لمعرفة الشدة المرضية للفطر المعامل استخدمت بذور وباذرات نبات الشعير صنفى نيبولا وريحان حيث تمت تنميتهما في أصص، إطباق بتري ووسط مؤلف من

¹ قسم النبات، كلية العلوم، جامعة مصراتة، ليبيا

- ² قسم الإحياء الدقيقة، كلية العلوم، جامعة مصر اتة، ليبيا
 - ³ قسم المختبرات، كلية التقنية الطبية- مصراتة -ليبيا
- ⁴ قسم الإحياء الدقيقة، كلية العلوم، جامعة مصر اتة، ليبيا ⁵ قسم الإحياء الدقيقة، كلية العلوم، جامعة مصر اتة، ليبيا

[16]- Sarhan, A.A. and Sadoen, S. Study the Affect some Plant Extracts in Fungus Accompanying to Storage Barley Seed. *Journal of science- Iraq*.2000.

[17]-Yehia, M. M., Al habib , H. M. and shehab . N. M. Otomycosis a commonproblem in north irab. *J. laryngol. Otol.* 104387-389. 1990.

[8]- Bennett, J.W. Aspergillus and koji : history ,practice and molecular biology .*Soc. Indust. biol. News*. 51: 65 -71. 2001.

[9]-Dennis, C. and Wabster, J. Antagonsistic Properties of Species Groups of *Trichoderma*. III. Hypal interaction. *Trans. Brit. Muco. Soc.* 57 363-369. 1971

[10]-El – Mougy, N. S and Abdel – kader; Mokhtar, M. Antifungal effect on growth and activity of some fungal in relation to damping – off disease control. J. of pl. *protect Res*. 2007

[11]-Jukatko,J. and Vessel a ,G. Effect of plant extracts on the growth of plant pathogenic fungi in vitro Ochre Rostl28: 244 - 249 . 1992.

[12]-Kanmanni, B.N. Fungistatic Properties of Some Seedlings Extracts. *Indian Phytopathology*. Vol 44, No.8. **1947**.

[13]- Mollen, Y. Y, Salah addin, K. and El husseiny, M. Y. Physical, Biological and Chemical Control of Pathogens Causing Wilt and Seed Borne Disease of Some Vegetable Crops in Riyadh Greenhouses. *King Saud University. Saudi.* 2005.

[14]-Mutwakil, M. Z. Study the Genetic Effects of Rhazya Stricta Leaves Extract in Root Tip Meristems of Vicia Faba. Desertion MSc. *University of kin abd al aziz. Saudi.* 2007.

[15]- Oxspring, E.A., Hitch, C.J., Hall, B.H. and Wicks, T.J. (2004). Pathogenicity Testing Of Fusarium Foot Rot in Leeks. *Proceedings of the* 3rd Australasian Soilborne Diseases Symposium, pp 145

- Stimulation of some morphological changes such changes in hyphae, spores and conidial head of treated *A. niger*
- Stimulation of some morphological changes such changes in hyphae, spores and conidial head of treated *A. Niger*, indicate to appearance of mutations.

References:

[1]- Al-assaf S. T., Al-neaimi. A. S and Mohammed, S. A. The Inhibitory Effect of Extracts of Some Medicinal Plants in Fungus *Aspergillus niger*. Thesis, *Faculty of Sciences-Al Mosul – Iraq*. 2011

[2]-Al -hajji, M. A. and Majeed, A. F .Genetics. Saudi- *Abd-al aziz king* for science and technology. P. 8-50. 1992.

[3]-Alhobky, T. And Ashoor, A. Biological Control of *A. niger* Against Penicillium Aurantiogresium and Rhizopus stolonife accompanying to Barley Seed. Alsatil journal-*Misurata-Libya.* 2007.

[4]-Almokrii, M. R. Genetic and Plant Breeding . *Elga publication*. 2000.

[5]-Al-yahya, S. Role of Natural Plant Extracts in Controlling Fungi Causing Plant Diseases. MSc. Thesis, *King Saudi Unversity*. 2007.

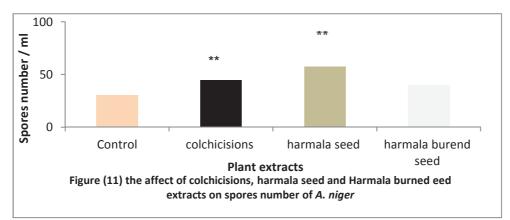
[6]-Alyaasf. A. S. Study the Affect of some Plant Extracts in Fungus Accompanying to Barley Seed. MSc Desertion. *Al_Qadisyia university*. 1989.

[7]-Ashoor, A. and Baler, y. Is the Classical Classification of Aspergillosis Par Nasal Sinuses to Non Invasive and Invasive Still Valid or Not?. *Bahrain Medical Bulletin*. 24:91-94. 2002

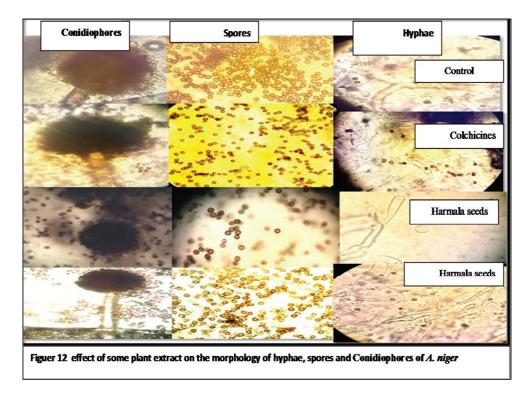
the control. This refer to either apparent malformation on hyphae and spores of fungus or to the possibility of the emergence of new strains of the fungus, and which confirms it is pathogenicity test where disease severity was recorded for treated *A. niger* with Harmala seed, Harmala seed extract and Colchicine on seed and seedlings of Nebula and Rihan of barley plant while untreated fungus did not record any symptoms of pathogenic fungi.

From this result it can be concluded that:

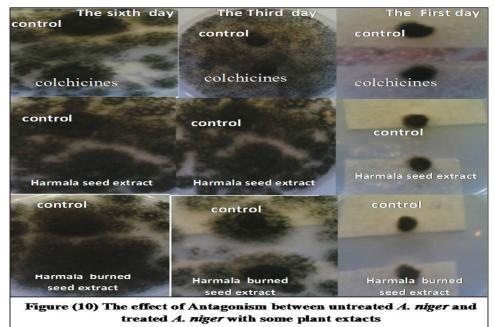
- Treatment of *A. niger* with concisions, Harmala seeds and Harmala burned seed extracts (0.05%) did not inhibit fungus growth; on the contrary, it stimulated the increase in the number of spores.
- Is the medium in which it grown fungus is an important factor in the increasing the severity of disease fungus.
- Induction of some morphological change on hyphae, spores and conidial head of *A. Niger*.
- This study revealed that antagonism test exhibiting antibiosis between untreated and treated fungus with Harmala seed and Harmala burned seed.
- Care should be taken when using plant extract in biological control. Therefore, lack of awareness of required concentration or an active substance type may reflect negatively exceeded the growth of fungus and breeding. In addition, increase fungal pathogencity
- Treated *A.niger* with Colchicine, Harmala seeds or Harmala burned seed (0.05%) may inhibit plant growth or causing seed borne if given adequate conditions



Determination of morphological changes on hyphae and spores of fungus: The results in (Fig. 12) showed some changes on the morphology



of hyphae, conidia and spores form of *A. niger* that treated with Colchicine, Harmala seed extract and Harmala burned seed extract when compared to antibiosis against controlled fungus where virtually no distance between each other and show a clear integration between both fungus.



Direct estimate of the number of spores: from the results shown in Fig. 11 it was noted that Colchicine and Harmala seed extract had an effect of spores number where these plant extract stimulated the increase in the number of spores formed and thus these extracts can be considered as a chemical mutagenic, which are beneficial as a source for the emergence of new strains [4]

It was revealed from the results that, seedlings of Nebula and Rihan Barely grown in pots and infected by hyphae and spores of *A. niger*, that treated with Colchicine, Harmala seeds extract and Harmala burned seeds extract, did not show any symptoms disease while seed and seedlings grown in Petri dishes and cellulose papers had noticed on them disease symptoms, the severity of disease described with No 3and 2. It can be explained that grown seedlings in pots mean does not have enough moisture to fungi, the presence of seedlings display of air reduce the chance of infection by the fungus, on the contrary, it has been found that seeds and seedlings that were grown in Petri dishes and cellulose papers for one week in the incubator, the fungus grows well due to adequate moisture provided by those media. This result is consistent with what explained by Jukatko [10-11] *A. niger* being a plant pathogen this due to *A. niger* infected seed under specific hot and humid growth conditions.

Study the effect of Antagonism: Results of this study (Fig. 10) raveled that in dual culture a clear zone of inhibition was observed exhibiting antibiosis between untreated and treated *A.niger* with Harmala seed extract and Harmala burned seed extract (0.05%). This shows good ability of antibiosis that expressed by both untreated and treaded *A. niger* (percentage inhibition was 30 and 19% after 3 and 6 days of fungi growth) as a means of survival, and this is consistent with alhobky et.al [3] and explains the increase in the ability of antibiosis, the ability of treated fungus to secrete substance toxic metabolic against the control (untreated fungi). Also the results illustrated that *A. niger* treated with Colchicine did not exhibit

-Inoculation of barley seedlings planted on cellulose papers: The results inducted in Fig (8), inoculation of Barely seedlings (Rihan) grown on cellulose papers by treated A. niger with Colchicine, Harmala seeds and Harmala burned seeds extracts (0.05%) impacted shoot length where the observed high significant reduction (P= 0.001) while root length did not appear any significant effect. Thus, the severity of disease described as No (2) show symptom and seed borne did not occur. For Nebula seedlings infected with spores and hyphae of fungi treated, with Colchicine, Harmala seeds and Harmala burned seeds extracts (0.05%), it seems more resistance where reduction in total plant length did not occur instead of that general weakness in root has seen. Therefore, disease severity determined according to disease severity scale with No (2), which refer to general weakness particularly in root growth (Fig. 9).

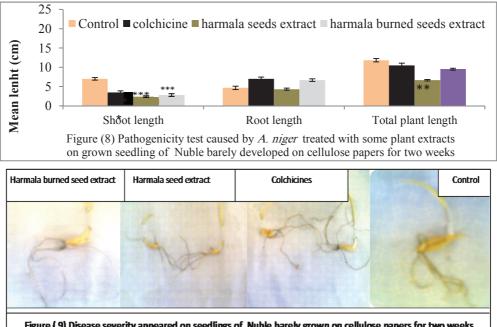
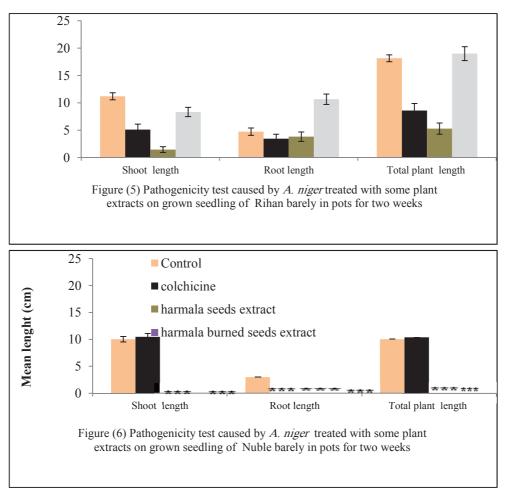
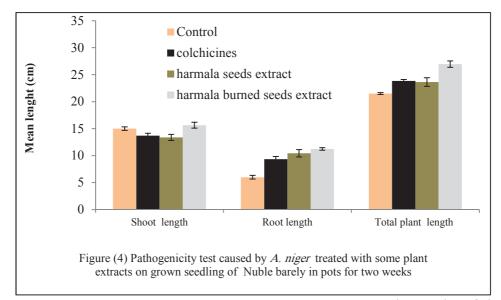


Figure (9) Disease severity appeared on seedlings of Nuble barely grown on cellulose papers for two weeks

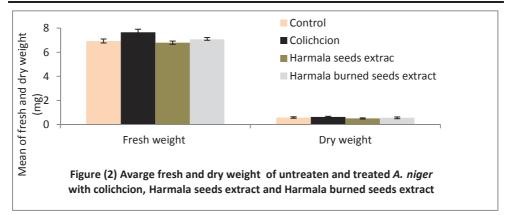


Disease severity of Barley grains seed (Nuble), treated with Harmala seeds and Harmala burned seeds extracts, was estimated with No (3), which refer to an inhibition in seedlings growth that is known according to disease severity scale seed borne disease (Fig 7).



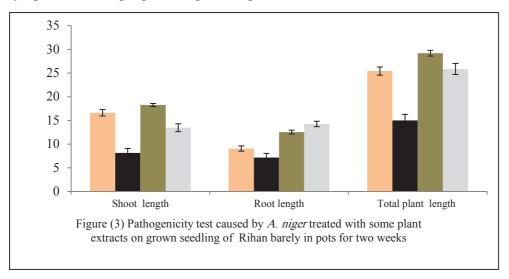


-Inoculation of Barley grains planted in Petri-dishes: The results of the study shown in (Fig. 5) illustrated that the infected Barely seedlings (Rihan) by hyphae and spores of A. niger treated with Colchicine, Harmala seeds and Harmala burned seeds extracts (0.05%) demonstrated resistance so that did not show any significant differences in shoot, root length and total plant length when compare with the control. It also showed no apparent symptoms on the seedlings grown in Petri-dishes for two weeks. By contrast, Nuble seedlings infected by treated A. niger with Colchicine, Harmala seeds and Harmala burned seeds extracts, showed an inhibition in their root (Fig. 6). It has noticed that, A. niger treated with Harmala seeds and Harmala burned seeds extracts was also able to inhibit formation of shoot seedlings while the fungi treated with Colchicine did not affect shoot, the result showed no significant effect when compared with the control. Disease severity for Barely seedlings (Rihan) was estimated according to disease severity scale, described by Mollen [13] with number (2) where they show symptom of the disease.

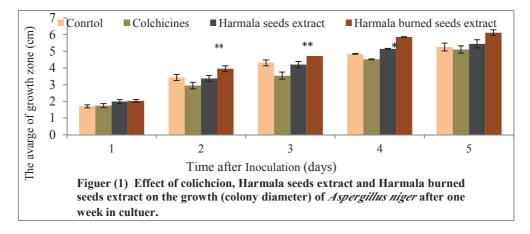


*Pathogenicity Testing of Aspergillus niger in Barely:

-Inoculation of grown seedlings in pots: The results of the study indicated (Fig. 3 and 4) that the infected Barely seedlings (Nubale and Rihan) by hyphae and spores of *A. niger* treated with Colchicine, Harmala seeds and Harmala burned seeds extracts (0.05%) demonstrated resistance so that did not show any significant differences in shoot, root length and total plant length when compare with the control. It did not show any symptoms on the seedlings that grown in pots for two weeks. It also did not show any symptoms developing on the plant in pots for two weeks.



that Harmala burned seeds extract promote fungi growth because of using suitable concentration which is not harmful or treated fungi may turn to speed up its growth on order to preserve himself from death . Also the result in (Fig. 2) shown that *A. niger* treated with Colchicine and Harmala seeds extract (0.05%) recorded no significant effect in their growth comparing with the control. Therefore, this study suggests that treatment of fungus with Colchicine and Harmala seeds extract did not promote or inhibit fungi growth indicate that, the extracts used in concentrations suitable for fungi and directory that inhibition of fungal growth.



Estimation of fresh and dry weight:

The results of the study (Fig. 2) showed that *A. niger* treated with Colchicine, Harmala seeds and burned seeds extracts shows no significant affect on both fresh weight (P=0.064) and dry weight (P=0.058) compared with the control. This result confirms that the use of these extracts and fungus treatment is not harmful.

each test fungus was inoculated on the same dish. The plates were incubated at 25°C four replicate and assessed every 2 days for seven days.

Direct estimation for fungi spores: Spore suspension was prepared by adding 20ml of sterilized distilled water to Petri dishes containing A. *niger* culture (7 days old). Petri –dishes were mixed then 1ml was taken and placed in haemo-cytometer counter. Spore number was counted using the following formula: spores/ml = (total spore counted in 5 fields X 1000000).

Determination of morphological changes on hyphae and spores of fungus: hyphae and spores of untreated and treated A. *niger* with 0.05% colchicion, 0.05% Harmala seeds extract and 0.05% Harmala burned seeds extract (individually) were checked using Olympus 100X optical microscope, also hyphae and spores of fungus that grown in dual culture were examined to determine any changes or deformations on morphological traits.

Statistic analysis of data: Data analysis was analyzed statistically using one way

Analysis of Variance (ANOVA ONAWAY, LSD) and differences among the means were determined for Significance at P \leq 0.05 and P \leq 0.001, using SPSS.

Results and Discussion

*Testing efficiency of Colchicine and Harmala seeds extracts in the growth inhibition of fungus: result of this study illustrated in Fig. (1) revealed that growth zone of *A. niger* treated with Harmala burned seeds extract (0.05%) shown high significant increase, where growth of *A. niger* increased during fourth and sixth and eight days of fungus growth (P= 0.009, 0.01 and 0.049 respectively) compared with the control, suggesting

experiment using disease severity scale ranged between 1 to 3 [13]as define below:

No disease symptoms, 2- Disease symptoms apparent put no seed borne,
 3- Seed borne.

-Inoculation of barley seedlings planted on cellulose papers: Cellulose papers were placed in the oven at 100°C for one day then sterilized by spraying the papers with 70% ethanol. Barely seedlings (variety of Rihan and Nebula) were placed on the papers (three seeds / paper) as shown in Fig. (1). Seedlings were inoculated by untreated spores and mycelia of *A. niger*; this was used as a control. Other seedlings were inoculated by treated spores and mycelia of *A. niger* with 0.05% Colchicine, Harmala seeds extract 0.05% and Harmala burned seeds extract 0.05% (individually). After inoculation cellulose papers containing infected Barely seedlings were incubated at 25°C for one week. Papers were watered regularly. The following parameters were assessed: total seedlings length, total length of shoot and root also notes for any apparent infection on grown seedlings were recorded. Disease severity was estimated at the end of the experiment using disease severity scale.

Test of Antagonism: Three treated A. *niger*, with (0.05%) Colchicine 0.05% Harmala seed and Harmala burned seeds extracts (individually), were tested for their antagonistic property against untreated *A. niger* using direct position method Dennis and Webster [9] on Czapek Dox Agar media. Untreated *A. niger* (4mm in diam.) was placed in Petri dishes (diam. 9cm). At the same time at a distance of 3cm from untreated *A. niger* inoculums,

 $25 \circ C^{\pm}2$ assessed weekly for 2 weeks (used as a control). In the later test, seedlings 6 days old were inoculated with mycelia and spores of fungi [15] as follows:

- Seedlings inculcated with untreated mycelia and fungi spores, (used as a control).
- Seedlings inoculated with treated mycelia and fungi spores with Colchicine (0.05%).
- Seedlings inoculated with treated mycelia and fungi spores with Harmala seeds extract (0.05%)
- Seedlings inoculated with treated mycelia and fungi spores with Harmala burned seeds extract (0.05%).

Pots were watered regularly and maintained in glasshouse at 25°C and assessed weekly for 2 weeks. Measurements of total plant length, length of shoot and root. Also, notes for any apparent infection on grown plants during 2, 4, 8 and 12 days was recorded (three replicate for each treatment).

- Inoculation of Barley grains planted in Petri-dishes: Barley grains (variety of Rihan and Nebula) were sterilized then inoculated with spores and hyphae of *A. niger* which previously grown in untreated (used as a control) and treated media with Colchicine0.05%, Harmala seeds and hamala seeds extracts 0.05% (individually). Infected seeds were planted in Petri-dishes 9cm diameter (ten seeds / Petri-dish) then incubated in 25°c for 7 days. The following parameters were assessed: total seedlings length, total length of shoot and root also notes for any apparent infection on grown seedlings were recorded. Disease severity was estimated at the end of the

over control was calculated by using the formula[1] : (Percentage inhibition= (diameter of - diameter of treated colony)/ diameter of x 100.

Estimation of fresh and dry weight:

*Fresh weight:

-Preparation of liquid media: potato dextrose broth (PDB) was prepared by boiling 100 g of potato 10g of dextrose in 500 ml of distilled water (left as a control media). Another PDB medial contain either Colchicine or Harmala seeds extract, Harmala burned seeds extract (concentration of %0.05) was prepared and kept as tested media. 50 ml of each media was separately placed in the flaks then sterilized (in Autoclave).

***Inoculation:** disks from actively growing culture of *A. niger* with 8mm diameter inculcated in each flask the incubated at 25 °C for seven days in the dark. The culture in each flask was separately filtered and weighed using electric balance to determine the fresh weight.

*Dry weight of mycelia: The mycelia were filtered by suction through filter paper previously dried to a constant weight. Both Filter paper and mycelia were then dried in an oven at 70°C to constant weight on Whitman's filter paper. The weight of the mycelia was determined by the following formula: Dry weight of the mycelia= the weight of mycelia and filter paper - the initial weight of the filter paper.

Pathogenicity testing of Aspergillus niger in Barely:

Inoculation of grown seedlings in pots: Seed barley (variety of Rihan and Nebula) were sterilized by immerging for 3 minute in 70% ethanol then left to dry. Seeds were planted into pots, 2 seeds per 5cm pot, filled with sterilized soil. Pots were lightly watered, maintained in glasshouse at

8mm diameter of the fungal culture. Plates were incubated at 25°c for 7 days.

* Culture media with Harmala seeds extract:

- Preparation of Harmala seeds extract and culture media: the collected seeds were identified by a botanist in the department of Botany, Misurata University. Libya. Seeds were shade dried at room temperature for 3 days, finely grinded in to powder then added to Czapek Dox Agar with final concentration 0.05%. Sterilized media was transferred to the ager plates and allowed to solidify. The plates were inoculated with 8mm diameter of *A. niger* culture, 48 hours old grown in Czapek Dox Agar media. Plates were incubated at 25°C for 7 days [5]. The extract activity was evaluated by measuring fungal growth.

- **Preparation of Harmala burned seeds and culture media**: Harmala seeds oven dried at 230°c for 5-6 hours. Burned seeds was powdered in an electric grinder and the added to Czapek Dox Agar media with final concentration 0.05%. Sterilized media was transferred to the ager plates and allowed to solidify. The plates were inoculated with 8mm diameter of *A. niger* culture, 48 hours old grown in Czapek Dox Agar media. Plates were incubated at 25°c for 7 days. The extract activity was evaluated by measuring fungal growth

* **Control media**: control experiment was performed without the extracts. The extracts activities were expressed in term of diameter of growth. Daily redial growth in any of the test extract was recorded for 7 days. Each tested extract was replicated four times. The percent inhibition of mycelia growth chromosome numbers. The change in genetics material is reason for inducing genetic mutation . Harmala plant (*Peganum Harmala*) is the most important medicinal plant used in traditional medicine. Furthermore, it is the most attractive to sciences attentions and its extracts had used in biological control. Study done by Almokrii [14] illustrated that, treatment with Harmala leaves extract caused an increase repetition of mitotic index, also the percentage of mitotic cell abnormality treatment with Harmala leaves extract increased replication of mitotic index and percentage of mitotic cell abnormality. As a result of the study, Harmala plant extracts have harmful effect if not used with limited dosages, but the range of harmfulness affecting the cell and their nuclear contents still need emphasis connected to the scientific evidences. This will give our research aim to reach to some evidences on relation of the fungi and deformation of mycelia.

Material and methods

Organism: *Aspergillus niger* obtained from Microbiology Department-Faculty of Sciences-Misurata University.

Activity of Colchicine and Harmala seeds extracts in vitro Preparation of extracts and culture media:

* culture media with Colchicine: Czapek Dox Agar 11g mixed in 250ml distilled water then sterilized (in Autoclave).Colchicine powder was add to the media with concentration of 0.05%. Sterilized media was transferred to the ager plates and allowed to solidify. The plates were inoculated with

compare their effect with benomyle (fungi pesticide) and the control (without treatment). It has been found that, the ability of those extracts to inhibit fungi growth were variable also the result of this study revealed to that, the most plant extracts efficient and had more inhibition ability was water extract for red Alfalfa seeds where inhibit colony of *A. niger* to 3.1 cm compared with the control (9.0 cm).

Plant extracts has been used in biological control field instead of pesticides in order to reduce environmental polluted. Sarhan and Sadoen [16] were found those sources of natural plant contain one or more in their chemical structure which able to inhibit growth and development of several organisms causing plant diseases especially bacteria, fungi and insects. In general, resistance of plants against majority of fungi may be as a result of genetic factors or to their resistance to some materials in plant that inhibit fungi growth [5]. Since plant extracts play a paramount role in the management of various aliments, there is therefore, a need for more scientific verification of their activities against plant, microbial organisms and their living environment. According to the study done by Kanmanni [12] which revealed to that, the use of natural plant extract may activate appearance either more resistant strain or growth of fungi which will cause spreading out fungi and increase crops loss. In this study, colchicine (0.05%) and water extracts of Harmala seeds and Harmala burned seeds (0.05%) were used. Colchicine is an active substance, and is a natural plant product presented in flowers of *Colchicum autumnale*. Study by Al-hajji [2]

clarified that, Colchicine caused induction of mutation during mitosis which resulted formation of different somatic cells having change in the seeds extracts, showed spores roughen wall and littleness in spores size. Conidial head showed changes in their form too. Thus, form of Conidial head in fungi treated, with colchicine were irregular while in treated fungi, with Harmala seed and Harmala burned seed extracts, The form of Conidial head were spherical.

The antagonism between treated and untreated fungi showed that fungi treated with Harmala seeds extracts had good antagonist ability when compared to the control. Also results for disease severity illustrated that *Aspergillus niger* inhibited root growth and caused decrease in shoot length. In some case, *Aspergillus niger* caused pre-emergence damping off and post- emergence damping off (if given adequate conditions).

Introduction:

Aspergillus genus has been the subject of research and industrial use for several decades. Some genera of this genus are pathogenic and are cause large economic losses [8]. *Apergillus niger* is generally regarded as non-pathogenic fungs. In some cases, when human are exposed to its spores, hypersensitivity reactions as lung infection and ear diseases (otomycosis) have been observed [7] and [17]. Plant generally produces many secondary metabolites which constitute an important source of microbicides, pesticides and many pharmaceutical drugs. The effect of plant extract on fungi has been studies in different part of the world. Study done by [6] on effect water extract for Tomato, Celery and red Alfalfa seeds on fungus radial growth isolated from Barley grains. The researcher prepared special concentrations from seed water extract to control *Apergillus niger* and

Effect of some Plant Extracts on Morphological Characteristic, Spores Number and Disease Severity of *Apergillus niger*

Elgubbi, H. Abushaala, F. Take, I. Elfagiah, L. Elmeheshi, F

Abstract

The study was carried out to evaluate effect of colchicine, Harmala seed (Peganum harmala) and burned Harmala seed extracts (concentration of %0.05) on hyphae morphological characteristics, spores number and disease severity of *Aspergillus niger* then comparing them with untreated *Aspergillus niger* (control).

For disease severity, Barley grains and seedlings (variety of Noble and Rihan) were sowing and germinated in Petri dishes, pots and cellulose papers (individually). Seeds and seedlings were inoculated with treated fungal spores, colchicines, Hamala seed and burned Hamala seed extracts (concentration of %0.05) respectively and left to grow for a month. Also seeds and seedlings were inoculated with untreated fungal spores and used as a control. The results showed changes in morphological characteristics and swelling inside of some hyphae. Treated fungi, with Harmala burned

تم فحص جميع المتبر عين للتأكد من وجود إصابات التهاب الكبد الفيروسي نوع (B) و(C).

أظهرت الدراسة أن عدد الإصابات الكلي هو 251 بمعدل (1.6 %), وبين الفحص بأن عدد المصابين بالتهاب الكبد الفيروسي نوع (B) كان 168 إصابة ، وعدد المصابين بالتهاب الكبد الفيروسي نوع (C) كان 65 إصابة ، كما تبين أن معدل انتشار التهاب الكبد الفيروسي نوع (B) بين متبرعي الدم في مدينه مصراتة (1.2 %) ، أما معدل انتشار التهاب الكبد الفيروسي نوع (C) فكان (0.4 %).وهذه النتائج أوضحت ارتفاع معدل الإصابة خلال فترة الدراسة .

¹Department of Medical laboratory, College of medical technology, Misurata-Libya .²Life Science Department, Microbiology Division, Faculty of Arts and Sciences, Almargeb University, Libya. ³Department of Medical laboratory, Faculty of medical technology, Sert-Libya

A

¹Email: mhmdali62@gmail.com ¹Mobil:+

الخلاصة

تم إجراء دراسة مقطعية لسجلات متبرعي الدم من مراجعي مصرف الدم المركزي وصرف الدم بمستشفى الأورام في مدينه مصراتة للفترة من يناير 2009 إلى ديسمبر 2011م كان عدد المتبر عين الكلي خلال تلك الفترة (15578) متبرع . 22- Singh K, Bhat S and Shastry S. Trend in seroprevalence of Hepatitis B virus infection among blood donors of coastal Karnataka, India. *J Infect Dev Ctries.*; 3(5):376-379. 2009.

23- Aljooani OAA, Al-Hayani NN and Mohammed MJ. The infection with HBV and HCV and their relationship to ABO blood group among blood donors. *J Fac Med Baghdad*.; 54 (1): 52-56. 2012.

24- Ol HS, Bjoerkvoll B, Sothy S, Heng YV, Hoel H and Husebekk A. Prevalence of hepatitis B and hepatitis C virus infections in potential blood donors in rural Cambodia. *SE Asian J Trop Med Public Health*; *40* : 963-971. 2009.

25- jaz AU, Shafiq F, Toosi NA and Malik MN and Qadeer R. (). Hepatitis B and Hepatitis C in blood donors analysis of 2 years data Annals. 2007.; 13 (1):59-61. 2007.

26- Asif N,Khokhar N and Ilahi F. Seroprevalence of HBV, HCV and HIV infection among voluntary non remunerated and replacement donors in Northern Pakistan. *J. Med. Sci.*;20 (1): 24-28. 2004.

27- Irfan AM, Mirza SH, Irfan S, Siddiqi R and Tariq WUZ, Asif. Seroprevalence of Hepatitis B and C in young adults seeking recruitment in Armed Forces Pak. *Armed Forces Med. J.*; 56(2):192-197. 2006.

28- Ishtiaq AC, Samiullah, Khan SS, Masood R, Sardar MA and Mallhi AA. Seroprevalence of Hepatitis B and C among the healthy donors at Fauji Foundation Hospital, Rawalpindi. *Pak. J. Med. Sci.*; 23(1): 64-67. 2007. 14- Salawu L, Bolarinwa RA, Adegunloye AB and Muraina HA. HBsAg, anti-HCV, anti-HIV and VDRL in blood donors: Prevalence and trends in the last three and a half years in a tertiary health care facility in Ile-Ife, Nigeria. *International Journal of Medicine and Medical Sciences*.; 2(11): 335-340. 2010.

15- Kaur P and Basu S. Transfusion-transmitted infections: existing and emerging pathogens. *J Postgrad Med.*; 51(2):146-151. 2005.

16- Bihl F, Castelli D, Marincola F, Dodd RY and Brander C. Transfusion transmitted infections. *J Transl Med.*; 5:25. 2007.

17- Abed Al-Gani F. Prevalence of HBV, HCV and HIV-1, 2 infections among blood donors in Prince Rashed Ben Al-Hassan Hospital in North Region of Jordan. *Int J Biol Med Res.*; 2(4): 912-916. 2011.

18- Rehermann B and Nascimbeni M. Immunology of Hepatitis B virus and Hepatitis C virus infection. *Nature Publishing Group.*; 5: 215-229. 2005.

19- Perz1 JF, Armstrong GL, Farrington LA, Hutin YJF and Bell BP. The contributions of hepatitis B virus and hepatitis C virus infections to cirrhosis and primary liver cancer worldwide. *Journal of Hepatology*.; 45: 529–538. 2006.

20- World Health Organization. The World Health Report: shaping the future. Geneva: World Health Organization, 2003. Available at: http://www.who.int/whr/2003/en/whr03 en.pdf. 2003.

21- Dienstag JL, Isselbacher KJ. Acute viral hepatitis in Braunwald E. Fauji A.S and Kasper DI. 15th ed. Harrison's principles and practice of internal medicine. *New York McGraw Hill*,;1721-1737. 2001.

4- Ajacio BM and Sandra CF. Risk factors for hepatitis C virus infection among blood donors insouthern Brazil: a case-control study. *BMC Gastroenterol.*; 2:18. 2002.

5-Nazar H, Nadia N, Shazia N, Zulfiqar Aand Farhat A. Prevalence of hepatitis B and hepatitis C in blood donors in Karachi. *Biomedica*.; 24: 116-117. 2008.

6- Sheriff HA. Prevalence of Hepatitis B and C Among Normal Individuals in Tripoli/Libya. *AJPS*.; 8 (2): 104-109. 2010.

7- Jessie YE. and Mario MP. Hepatitis B virus infection among OPD patients at Jose R. Reyes memorial Medical center. *Phil. J. Microbial. Inf. Dis.*; 30 (3): 94 -100. 2001.

8- Public Health Service inter-agency guidelines for screening donors of blood, plasma, organs, tissues, and semen for evidence of hepatitis B and hepatitis C. *MMWR Recomm Rep.*;40(RR-4).;1-17. 1991.

9- Le Viet, Lan NTN, Ty PX, Björkvoll B, Hoel H, Gutteberg T. Prevalence of hepatitis B & hepatitis C virus infections in potential blood donors in rural Vietnam. *Indian J Med Res.*;74-81. 2012.

10- Ryan KJ, Ray CG. Sherris Medical Microbiology. *McGraw Hill*.: 551-552. 2004.

11- Shepard CW, Finelli L, Alter MJ. Global epidemiology of hepatitis C virus infection. Lancet Infect Dis.;5 (9) : 558-567. 2005.

12- Kato N. Genome of human hepatitis C virus (HCV), gene organization, sequence diversity, and variation. *Microb Comp Genomics*.; 5(3):129-51.2000.

13- Mahmood MK. Epidemiology of HCV in Egypt. *The Afro-Arab Liver journal.*; 3 (2): 41-52. 2004.

effort should be spared in reducing the risk of transfusion transmissible infections. Therefore, it is important to assess the risk and monitor the prevalence trend of infections, particularly HBV and HCV, in blood donors.HBV vaccination, health education concerning prevention of HBV and HCV, and stringent donor selection should minimize the prevalence of the infection.

As mentioned earlier, the prevalence of HBV and HCV among blood donors of Misurata can be considered as low. However, confirmatory tests for both anti-HCV and HBsAg and more sensitive tests such as nucleic acid amplification testing, for earlier detection[17], should have been done for more real prevalence results.

Conclusion

The prevalence of HBV and HCV infections among the blood donors of Misurata, to some extent, is low with a highest prevalence recorded in 2011. Further study performing confirmatory and more sensitive tests is recommended for more real results.

References

1- Kalepoto GN, Bhally HS and Khaliq G. Epidemiology of blood-borne viruses. A study of health blood donors in southern Pakistan. *J. Pak. Med. Assoc.*; 27: 703-706. 1996.

2-.Kumar, Robbin and Cotran. Pathologic basis of disease, *Elswvier 7th ed.*; 891-898. 2005.

3- Kamal GI. Pathologic features of Chronic Hepatitis. *Am. J. Clin. Path.*;11: 40-55. 2000.

HBV in normal population was reported as 0.1-0.5% in the United States and Western Europe[21]. Therefore, the prevalence of HBV in the blood banks of Misurata could be considered as high. However, the prevalence of HBV in the city could be considered as satisfied if compared to the prevalence in some tropical countries and the Far East, which were documented as 5-20% [21].Moreover, according to WHO, the seroprevalence of HBV in the current study has shown that Misurata could be classified under a low prevalence (< 2%) area [22].

High prevalence of HBV was reported in many areas worldwide. In Ile-Ife Nigeria, rural Vietnam and Al-Ramadi, HBV prevalence of 7.5% (14), 11.4% (9) and 16.5%[23], respectively, were reported. The current study has shown a gradual increase in the prevalence rate of HBV from 1.0% in 2009 to 1.1% in 2010 and reaching its highest level of 1.3% in 2011 (Figure.2).

A low prevalence of HCV (0.4%) among blood donors has been shown in the blood bank of NCI-Misurata. High prevalence of HCV in blood donation was reported worldwide. The prevalence of HCV among donors was found to be14.7% in rural Cambodia [24], 5.34% in Lahore[25], 5.14% in Islamabad[26],3.69% in Mardan [27] and 2.52% in Rawalpindi[28].

There was a fluctuation in the prevalence of HCV throughout the period of the study (Figure 2): decreasing from 0.28% in 2009 to 0.24% in 2010, and then rising to 0.26% in 2011.

Low overall prevalence of both HBV and HCV among blood donors in Misurata probably reflects the wide acceptance and the great awareness of health care measures in the city.

The Mortality and long term morbidity caused by the process of therapeutic blood transfusion is a major global health challenge in medicine and no The trend in seroprevalence of HBV and HCV over the three years is shown in figure 2. The observed seroprevalence for both HBV and HCV was higher in 2011 compared to the other two years.

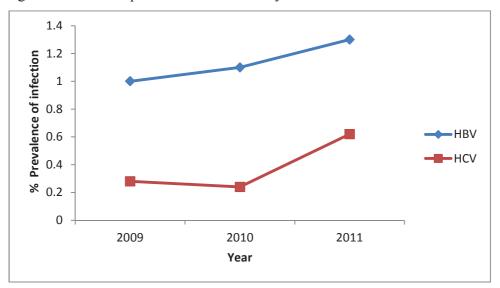


Figure 2. The trend in seroprevalence of HBV and HCV over three years.

Discussion

Common serious transmissible diseases, such as HBV and HCV infections, affect a safe blood transfusion[17]. The infection with these viruses is a common cause of liver disease worldwide [18]. Chronic liver disease leads to cirrhosis and liver carcinoma, which together represent approximately 2.5% of death and considered as a common cause of death worldwide [19]. In 2002, cirrhosis and liver carcinoma were reported in 2002, by WHO, to cause a death of about 783,000 and 619,000 persons, respectively, worldwide [20].

The current study has shown 1.2% seroprevalence of HBV and 0.4% of anti-HCV among the blood donors (Fig.1).In 2001 the seroprevalence of

Results

Among the total blood donors enrolled in this study (n = 15578), 186 were found to be positive for HBsAg giving an overall prevalence of HBV 0f 1.2%. Anti-HCV antibodies were detected in 65 blood donors, showing a prevalence of 0.4% for HCV infection (Figure 1).

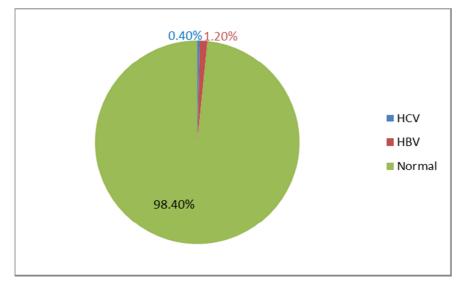


Figure 1. Prevalence of HBV and HCV among blood donors.

In 2009, among 4635 blood donors, 47 were found to be positive for HBV and 13 for HCV. Of 4199 blood donors, in 2010, 48 were found to be positive for HBV and 10 for HCV. In 2011, positive cases for HBV and HCV were recorded to be 91 and 42, respectively, of 6744 blood donors, Table1 and Figure 2.

Years	Donors Total no.	HBsAg (positive)	% Prevalence	Anti-HCV (positive)	% Prevalence
2009	4635	47	1.0	13	0.28
2010	4199	48	1.1	10	0.24
2011	6744	91	1.3	42	0.62

Table 1: Prevalence of HBV and HCV positive cases according to years of the study.

and western Europe [11]. About 3% of people worldwide are infected with HCV [12]. Egypt has been reported by WHO to have the highest prevalence of HCV infection worldwide[13].

Monitoring the trend in prevalence of transmissible infections in blood donors will evaluate the safety of the blood supply. Globally, screening of transmissible infectious agents such as HBV and HCV is done as routine practice for blood donors to guaranty a safe blood for transfusion and avoiding serious chronic clinical consequences [14-16].

The present study aimed to estimate the prevalence of HBV and HCV infections among the blood donors in National Cancer Institute, Misurata-Libya since such a study was not conducted in the city in the past. The study will provide an idea about the widespread of such serious transmissible diseases in Misurata city and therefore, helps for better understanding of challenges and solutions of blood safety.

Materials and Methods

The study was conducted at the blood banks of the Medical complex and National Cancer Institute (NCI) in Misurata, which are considered as the main blood banks in the city during the period of the study. A total of 15578 voluntary donors (more than 99.9% are males, age range 18-40)over a period of 3 years between January 2009 and December 2011, who certified healthy by physician, were screened for both HBV and HCV. The screening was done by Enzyme - Linked imunosorbent assay (ELISA) using the sandwich principle which based on antigen-antibody reaction. Reagents for the detection of HBV (Biorex HBsAg) and HCV (Biorex Anti-HCV) were used according to manufacturer's instruction (Biorex diagnostics, UK).

was positive in 65 (0.41%) blood donors. The seroprevalence of HBV showed an increased trend through 2009 to 2011, while the seroprevalence of HCV showed fluctuant course increasing from 2009 to 2011. Key words: Prevalence, HBV, HCV, Blood Donor

Introduction

Blood-borne infections caused by hepatitis B and C viruses are a serious global public health problem especially in developing countries [1]. These infections can be transmitted mainly by blood to blood contact such as, re-use of contaminated needles, sexual contact, dental procedures and vertical transmission from mother to child[2-4],and finally might lead to hepatocellular carcinoma[5].

Hepatitis B infection caused by hepatitis B virus (HBV) has been known to be one of the major causes of death worldwide and its prevalence was reported to be high in countries with high population such as china and regions such as south East Asia and sub-Saharan Africa[6]. In 1996, WHO estimated that one million of people infected with Hepatitis B die every year [7]. More than 350 million people, of two billion infected with hepatitis B virus, are suffered chronically from hepatoma and cirrhosis with potential risk of death[8].The risk of infection with hepatitis B virus was demonstrated to be higher in men than women [9].

Hepatitis C infection is caused by hepatitis C virus (HCV) and was discovered in 1989 [10]. The distribution of the HCV varies geographically although it is endemic worldwide. The prevalence of the disease was reported to be higher in countries located in Africa and Asia compared to countries located in industrialised countries in North America and Northern

Prevalence of Hepatitis B and Hepatitis C Among Blood Donors of Misurata City-Libya

Mohamed Ali Alghazal¹ Tamalli, M² ASTEAL, F. A.³

ABSTRACT

Several infectious diseases, especially viral infections such as hepatitis B and hepatitis C viruses, can be transmitted by therapeutic transfusion. These infections are life threatening and cause death. Therefore, safe blood transfusion from donor to patient should be offered. The purpose of this study was to establish the prevalence of hepatitis B and hepatitis C viruses among blood donors in the city of Misurata as a foundation for safe blood transfusion in the city. A retrospective study carried out at the blood banks of the Medical complex and National Cancer Institute, the main blood banks in Misurata, over three years from January 2009 to December 2011. A total of 15578 apparently healthy adult donors were screened for hepatitis B surface antigen and anti-HCV with enzyme linked immunosorbent assay (ELISA) method. HBsAg was found positive in 186 (1.2%) and Anti-HCV

¹ Department of Medical laboratory, College of medical technology, Misurata –Libya, mhmdali62@gmail.com

² Life Science Department, Microbiology Division, Faculty of Arts and Sciences, Almargeb University, Libya.

³ Department of Medical laboratory, Faculty of medical technology, Sert-Libya

الأمطار كمصدر لمياه الشرب وصحة الإنسان- دراسة للمحتوى البكتيري والكيميائي

محمد عبدالله الطويل

الملخص

تم دراسة التلوث البكتيري والمحتوى الكيميائي لمياه أمطار مجمعة بصهاريج لغرض الشرب. الصهاريج المختارة عشوائيا تابعة لمنازل واقعة بمنطقة الزروق بمدينة مصراته. جمعت عينات من مياه الصهاريج لغرض اختبارها. باستخدام الاختبار الافتراضي أظهرت الدراسة تواجد بكتيريا في مياه 25 صهريج وكانت النتيجة سالبة في عدد اثنين منها. باستخدام الوسط الزراعي EMB أظهرت الدراسة أنها تابعة لمجموعة القولون. كما تم التأكد من تواجد هذه المجموعة بإجراء الاختبار التكميلي. لمجموعة القولون. كما تم التأكد من تواجد هذه المجموعة بإجراء الاختبار التكميلي. أشبت نتائج اختبار الاندول أن عدد 13 عينة ملوثة ببكتيريا الخبراء الاختبار التكميلي. أشبت نتائج اختبار الاندول أن عدد 13 عينة ملوثة ببكتيريا الكليري ليما أشبت نتائج التحليل الكيميائي أن عينتان مياه كان مستوى الاس الهيدروجيني لهما أظهرت نتائج التحليل الكيميائي أن عينتان مياه كان مستوى الاس الهيدروجيني لهما أظهرت نتائج التحليل الكيميائي أن عينتان مياه كان مستوى الاس الهيدروجيني لهما أظهرت نتائج التحليل الكيميائي أن عينتان مياه كان مستوى الاس الهيدروجيني لهما أشبت نتائج التحليل الكيميائي أن عينتان مياه كان مستوى الاس الهيدروجيني لهما أشبت نتائج التحليل الكيميائي أن عينتان مياه كان مستوى الاس الهيدروجيني لهما أشبت نتائج التحليل الكيميائي أن عينتان مياه كان مستوى الاس الهيدروجيني لهما أطهرت نتائج التحليل الكيميائي أن عينتان مياه كان مستوى الاس الهيدروجيني لهما أظهرت نتائج التحليل الكيميائي أن عينتان مياه كان مستوى الاس الهيدروجيني لهما أطهرت نتائج التحليل الكيميائي أن عينتان مياه كان مستوى الاس الهيدروجيني لهما أطهرت نتائج التحليل الكلور و الحديد ألله من الحد المسموح به، وكذلك الحال بالنسبة لتركيز الأملاح الذائبة والتوصيل الكهربائي.

¹ قسم الأحياء الدقيقة، كلية العلوم، مصراتة

[10] Self, J.R. Domestic water quality criteria. Colorado State University.(2002).

[11] Baio, S. H.. Laboratory Exercises in Microbiology. pp 197-208, Garyonis University. Benghazi. Libya (2003). Mosques in Tripoli, Libya. The Libyan Journal of Infectious Disease 1: 49 – 53. (2007).

[3] Cappuccino, J. G. and Sherman, N. International edition. Microbiology a laboratory manual. Seventh edition. pp 321-337. Benjamin Gummings, San Francisco CA. USA.(2005).

[4] United States Environmental Protection Agency. Ambient water quality criteria for bacteria. EPA440/5-84-002, Washington, D.C. (1986).

[5] Dadswell, J. V. Microbiological quality of coastal waters and its health effects. International Journal of Environmental Health Research 3:32–46. (1993).

[6] Ford, T. E., and Colwell,R. R. A global decline in microbiological safety of water: a call for action. American Academy of Microbiology, Washington, D.C. USA. (1996).

[7] Rees, G., K. Pond, K. Johal, S. Pedley, and A. Rickards. Microbiological analysis of selected coastal bathing waters in the U.K., Greece, Italy and Spain.Water Research 32: 2335–2340. (1998).

[8] Oun, A. A. The water. Standard qualitative of water. General Institution of Environment. Tripoli-Libya. pp. 71-88. (2002).

[9] Benson, H., J.. Microbiological applications. A laboratory manual in general micro biology. Second ediation. Brown Company Publisher. California- USA. pp 166-173. (1976).

Recommendations

The water reservoir should have a vermin-proof cap, to prevent insects that carry bacteria to enter the reservoir.

Casing improperly sealed into the reservoir upper side may permit contaminated water to move downward to the reserved water. Old reservoir casings may rust through, leaving holes near the ground surface where contaminated water can seep in and contaminate reserved water.

The water reservoir should construct using uncontaminated material and the new piping or pump should disinfect prior to use.

The water reservoir should extend far enough above the ground to prevent contaminated water to enter the reservoir and the hand pump base if used should have watertight seal where it attaches to the casing.

Taking care of surfaces used for water collection (house roofs). The collected water should routinely test to assess water quality and avoiding all of contamination features near reservoir.

References

[1] United Nations Environment Programme (UNEP) December Water vapor in the climate system, Special Report, American Geophysical Union (AGU). (1995).

[2] Ghenghesh, K. S., Belhag, K., Algauim A., Alturki, E., Rahouma, A. and Abeid, S. Bacteriological quality of drinking water obtained from

Sample No.	рН	Conductivity	T.D.S	Са	Ammonia	Chloride	Mg	Iron
1	8.4	600	300	85	N.L	15	20	0.017
2	7.8	440	200	75	N.L	12	20	N.L
3	7.8	290	145	60	N.L	9	10	N.L
4	7.8	1095	547	240	N.L	35	55	N.L
5	6.3	430	215	74	N.L	10	17	N.L
6	7.4	260	130	38	N.L	10	7	N.L
7	7.8	250	125	36	N.L	10	8	N.L
8	5.7	1070	535	230	N.L	31	43	N.L
9	7.7	295	147.5	62	N.L	19	8	N.L
10	7.3	235	117.5	50	N.L	10	7	N.L
11	6.5	167	83.5	28	N.L	7	7	N.L
12	6.8	525	262	77	N.L	12	8	N.L
13	7.6	400	200	71	N.L	18	9	N.L
14	7.6	285	130	30	N.L	9	7	N.L
15	8.1	1100	500	87	N.L	40	13	0.010
16	7.8	262	131	75	N.L	20	5	N.L
17	7.6	410	205	78	N.L	35	12	N.L
18	7.8	415	207	78	N.L	34	12	N.L
19	8.0	680	340	134	N.L	85	11	N.L
20	7.8	240	120	37	N.L	20	6	N.L
21	7.8	265	130.5	52	N.L	32	8	N.L
22	7.2	290	145	56	N.L	47	9	N.L
23	8.1	210	105	38	N.L	32	7	N.L
24	7.6	295	147.5	60	N.L	38	8	N.L
25	7.3	745	372	160	N.L	72	15	N.L
26	7.5	245	122.5	54	N.L	28	6	N.L
27	6.9	175	87.5	32	N.L	9	6	N.L

Table 2. Presence of some chemical (ppm) and the pH value in water samples

Sample number	Number	MPN index per		
Ĩ	ml10	ml1	ml 0.1	100 ml
1	3	3	1	460
2	0	0	0	0
3	2	1	0	15
4	3	3	1	460
5	3	3	3	>1100
6	3	3	0	240
7	3	3	3	>1100
8	3	0	0	23
9	3	3	3	>1100
10	3	3	2	1100
11	2	2	0	21
12	3	2	1	150
13	3	0	1	39
14	3	3	3	>1100
15	3	1	0	43
16	3	2	0	93
17	3	0	0	23
18	3	1	0	43
19	3	3	2	1100
20	1	1	0	7
21	3	3	0	240
22	3	3	3	>1100
23	3	3	3	>1100
24	0	0	0	0
25	3	1	2	120
26	2	0	0	9
27	3	0	0	23

Table 1. The MPN index per 100 ml of positive and negative test result when three 10-ml, three 1-ml and three 0.1-ml portions of sample are used [11].

Table 2 shows all the chemical analysis of tested water samples. The pH value of two tested samples was under permitted range (6.5) measuring 6.3 and 5.7 in samples number 5 and 8 respectively. Sample number 11 showed pH value about 6.5 which is equivalent to the lower range permitted. Sample number 1 showed quite high pH value (8.4), with regard to the highest range permitted by WHO (8.5). The pH value is a measure of intensity of alkali or acid contained in the water. Absolutely pure water has a pH value of 7.0. Water with pH lower than 5 may cause problems due to corrosion because many metals become more soluble in low-pH waters. A pH value higher than 8.5 indicates that a significant amount of sodium bicarbonate may be present in the water [10]. Calcium was high at two tested samples as recommended by WHO, reaching 240 and 230 ppm at samples number 4 and 8, respectively. WHO permitted value of calcium is 200 ppm. Magnesium also showed value of 55 ppm which is higher than the level allowed by the same organization 50 ppm. Chloride and iron present at the permitted range as recommended for drinking water by WHO which is 250 and 0.3 ppm, respectively. Ammonia was absent from all samples where low amount of iron amount appeared at two samples (1 and 15) out of all. Iron is nuisance chemical that cause troublesome stain and deposits on light-colored clothes and plumbing fixtures. Iron causes yellow, red or reddish-brown stains and deposits [10]. The total dissolved salts (TDS) and electric conductivity (EC) of tested samples were at the range allowed. The higher ratio of TDS value of tested samples was 547ppm.

where the distance far more than 30 meters. The water from the reservoirs were pumped out mechanically using water pump, which providing an advantageous that the reservoirs were not exposed to open air which may lead to direct contact with the air born microbes, or allowing to the falling of any particles into the reservoir.

The situations of the other reservoirs showed bacterial contamination were different from one to another. According to the survey 46% of the reservoirs were constructed more than 10 years ago and none of them met any type of maintenance. Only 14% of the rest of reservoirs were maintained. Many reservoir parts needs to be replace such as old, poorly-sealed reservoir caps, old rusty or damaged reservoir casings, improper well casing installation and faulty pump installation etc. The proper changes or repairs must be made. Close proximity of a reservoir tile fields, sewers, kitchen sinks, drains, animal feed lots, abandoned reservoirs, sink holes and quarries. These factors were a big reason for contamination. The study found that 86% of the owners constructed sewage tanks at distance less than 30 meters to the water reservoirs. Furthermore about 62% of these tanks wear not fully concrete, this may permit the sewage water to move vertically downward. The owner using traditionally method to pick up the water from the reservoir reached to 62%, which makes them remove the reservoir cap's fully or partially increase the chance of contamination through dust entrance or some other factors.

for *Escherichia coli*, the major indicator of fecal pollution. *E. coli* is the more reliable sewage indicator since it is a normal flora of human and animal intestine, and it is not normally present in soil [9]. Coliform bacterial either fecal coliforms or *E. coli* were not derived to those water storages from the air; it is suggested to be derived by other means. Pathogenic enteric bacteria enter the environment from human or animal excreta [5]. The other 12 samples produced different types of colony with no greenish metallic sheen. These results indicate presence of other type of coliform at these samples. Contamination by sewage or human excrement presents the greatest danger to public health associated with drinking water.

The completed test made it clear that those colonies gave positive results of confirmatory media gram negative, non spore forming and rods when examined under the microscope. They were also lactose fomenter after 24 hours incubation period. Indole test demonstrated those bacteria were belonging to *E. coli* by the presence of indole at the culture media where the reaction was appeared as a cherry red layer when drops of Kovac's reagent were added.

According to the survey done about the two reservoirs situation that showed no bacterial contamination by some questions given to the owners, the stored water were not treated with any type of disinfectants and the clearing of the water from bacterial presence may be due to the intensive care given to the water surface collection as well as the annual cleaning of the reservoir from the previous collection. The locations of the reservoirs were also far from any possible source of pollution such as trees and domestic animal or birds. The sewage water store was constructed at the other side of the house Cultures were incubated for 24h at 35°C. Lactose broth cultures examined for gas formation and Gram stain slide is made from the slant and examined under the microscope. Furthermore Indole test was performed to confirm the presence of *Escherichia coli* by inoculating tryptone water media and incubated for 24h at 44°C. Chemical contents were analyzed at the steel complex laboratory in Misurata.

Results and discussion

Lactose broth cultures examined after 24 hours showed presence of 10% or more of gas forming at 19 water samples. The gas production at these tubes gave presumptive evidence of the presence of coliforms in water. Another six samples showed gas formation at 48 hours incubation. The formation of gas at this incubation period suggested a doubtful result for the presence of coliform group [3]. Two samples out of all have no neither gas forming nor color changing, which gave indication as no bacterial contamination (table 1). The presumptive test also enables the microbiologist to obtain some idea of the number of coliform organisms by means of the most probable number test [6]. At this study the presumptive test showed the contaminated samples have variable amount of bacterial number, where exceeded 1100 of bacterial unit at six of them (table 1). The number of coliform bacteria should not exceed 3 units per 100 ml of untreated water [8]. Gas formation may be due to non coliform bacteria [9].

Positive results obtained from the presumptive test plated on EMB agar showed different results. Thirteen samples out of twenty-five produced small and greenish metallic sheen colonies. This reaction is characteristic transported to the laboratory in ice box within two hours from collection time or stored at the refrigerator overnight until transported. To detect the coliform organisms in samples collected, multiple tube fermentation (MTF) procedure was used in this study. Part A: presumptive test to determine the most probable number of coliform bacteria. Because of clear water the experiment was designed to use three groups of three tubes. The medium used was Mac conkey broth purple. Nine tubes were prepared for each sample containing the above medium. The tubes were stood on tube rack. The first three tubes were designed to contain double strength lactose broth (DSLB) concentration comparing to the other six tubes which they contain a single strength lactose broth (SSLB) concentration. The tubes were labeled according to the amount of water that is to be dispensed to 10 ml, 1 ml and 0.1 ml, respectively. With a 10 ml sterile pipette, ten ml of each sample were transferred to the DSLB tubes. With a 1 ml sterile pipette, one ml of each sample was transferred to the middle set of tubes and with the same pipette blank of sterile water was done by adding one ml of water sample to 9 ml of sterile water. One ml of the blank was transferred to each of the last three SSLB to perform addition of 0.1 of each sample. Gas forming examined after incubated at 35°C for 24h. MPNs were referred to the table index. Part B: Confirming test to assess positive presumptive result was done by streaking a loopful from positive lactose broth tube into Eosin methylene blue agar plates (EMB). Plates were incubated for 24h at 35°C. Part C: Completed test is the final analysis of the water samples. It is used to examine positive colonies appeared on EMB agar. An isolate colony is picked from the confirmatory test plate and inculcated into a tube of lactose broth and streaked on a nutrient agar slant to perform a Gram stain later.

Key wards: Water, Bacteriological quality, Bacterial contamination, Coliform

Introduction

Water is a common chemical substance that is essential for the survival of all known forms of life [1]. The use of contaminated water may lead to waterborne diseases [2]. The World Health Organization (WHO) estimates that 1.7 million death per year result from unsafe water supplies [3]. Over the past several decades public health officials worldwide have devised various water quality standards to protect human health [4,5,6]. Almost from the time of their first isolation from feces in the late 19th century, the coliform group of bacteria has been used as an indicator of the bacteriological safety of water (Department of National Health and Welfare). A variety of pathogenic indicators have been proposed, the most commonly used estimator of fecal pathogenic bacteria presence is fecal coliform bacteria abundance [5,6,7]. Bacteriological examinations are made to determine the suitability of water for drinking and food preparation uses. The aim of this study is to determine the presence of coliform bacteria in water samples, to obtain an index indicating the possible number of organisms present in the sample under analysis and to determine the presence of some chemical contaminates.

Material and Methods

Samples were collected from twenty seven house water reservoirs located at Zarroq area the eastern part of Misurata city center and far about seven Kilometers. Sample were collected in sterile glass containers and either

Rain water as drinking source and human health Study of bacterial and chemical contents

Eltaweel Mohamed Abdallah¹

Abstract

Bacterial contamination and chemical content were examined at rain water reservoirs. The randomly chosen reservoirs located at Alzaroq area, part of Misurata city - Libya. Water samples from these reservoirs were collected to determine the bacterial content and analyzed for presence of some chemical elements. The present study showed that twenty five samples were contaminated with bacteria, where the other two samples gave negative results using the presumptive test. Contaminated samples were examined on EMB agar and results showed that these bacteria belonged to the coliforms group. Completed test was carried out to confirm that. Indole test results confirmed that thirteen samples were contaminated with *Escherichia coli*. The chemical analyses showed that pH range of two tested samples were under permitted range of WHO. Calcium and Magnesium were high at some samples. Chloride, iron as well as electric conductivity and total dissolved salts (TDS) were at the permitted range.

¹ Microbiology Department, Faculty of Science, University of Misurata

خاصة عند تطبيقها معا. أظهرت النتائج أيضا أن تركيز النيتروجين في المجاميع الخضرية لنبات فول الصويا أقل عند تلقيح النباتات المختبرة ب AMF و NFB مما كانت عليه عند التلقيح بـ AMF فقط؛ ولكن التلقيح المزدوج بـ PSB و AMF أدى الى زيادة ملحوظه في تركيز الفوسفات في المجاميع الخضرية لنبات فول الصويا، وكان لهذا التلقيح المزدوج أفضل تأثير على تحفيز نمو النباتات في هذه الدراسة

Promotive effect of Arbuscular Mycorrhizal Fungi, nitrogen fixing and phosphate-solubilizing bacteria on Soybean growth

فرج على أبوشعالة عبدالحميد بني² محمد الصل3

الملخص

Arbuscular Mycorrhizal أو المزدوج لـ Arbuscular Mycorrhizal أو nitrogen-fixing bacteria (NFB) و Fungi (AMF) phosphate-solublizing أو nitrogen-fixing bacteria (NFB) أو Fungi (AMF) bacteria (PSB) وتداخلاتها على نمو النبات، تكوين العقد، و نشاط وفاعلية أنزيم (Glycine max L.) نمول الصويا. زرعت نباتات فول الصويا (Loce max L.) في التربة الجيرية المدعمة بالأسمدة الفوسفاتية على صورة صخور الفوسفات بمعدل في التربة الجيرية المدعمة بالأسمدة الفوسفاتية على صورة صخور الفوسفات بمعدل (Borne max L.) معرار التوبية المدعمة بالأسمدة الفوسفاتية على ماورة صخور الفوسفات بمعدل أو المغ/كجم تربة. أظهرت النتائج أن التلقيح المزدوج بـ Glomus intraradiaces (PSB) و AMF أدى الى أعلى مستوى نمو للنباتات المختبرة، في حين أدى التلقيح المزدوج بـ AMF و MF الى أعلى معدل لإنتاجية العقد. بالإضافة إلى ذلك، أدى تلقيح النباتات المختبرة بـ rhizobacteria ال زيادة الـ AMF. أظهرت هذه النتائج أيضا أن كلا من AMF و AMF من المزدون تقلعب دور كبير في تعزيز نمو النبات،

> ¹ قسم الأحياء الدقيقة، كلية العلوم، جامعة مصر اتة ² قسم النبات، كلية العلوم، جامعة بنغازي 3 قسم النبات، كلية العلوم، جامعة مصر اتة

Rhizobium) Inoculation in soybean plants.Annals Agric.Sci.,Ain Shams Univ.,Cairo,45(1):67-77. 2000.

[32] **El-Fattah, F.K.** Stimulatory effect of *Azospirillum* and *Azotobacter* on symbiotic efficiency between *Bradyrhizobium* and soybean under different rates of nitrogen fertilization.J.Agrtc.sci.,Mansoura Univ.,26(6):3961-3973. **2001.**

[25] **Dewis, G.and reitas F.F.** Physical and chemical methods of soil and water analysis. F.A.O., Bull,No(10). **1970.**

[26] Phillips, J. M., and Hayman, D. S. Improved procedures for clearing roots and staining parasitic and vesicular arbuscular mycorrhizal fungi for rapid assessment of infection. Trans. British Mycol. Soc. 55, 158–160. 1970.

[27] Giovannetti, M., & Mosse, B. An evaluation of techniques for measuring vesicular-arbuscular mycorrhizal infection in roots. New Phytologist, 84, 489–500. **1980.**

[28] **Snedecor, G.W. and Cochran, W.G.** Statistical Methods. Ames, Iowa: The Iowa State University Press. **1972**.

[29] **Toro, M., Azco'n, R., Barea, J.M.** Improvement of arbuscular mycorrhizal development by inoculation of soil with phosphate solubilizing rhizobacteria to improve rock phosphate bioavailability (32P)and nutrient cycling.Appl.Environ.Microbiol. 63, 4408–4412. **1997.**

[30] **Barea, J.M., Azco'n-Aguilar, C., Azco'n, R.** Interactions between mycorrhizal fungi and rhizosphere microorganisms within the context of sustainable soil–plant systems. In: Gange, A.C., Brown, V.K. (Eds.), Multitrophic Interactions in Terrestrial Systems. Blackwell Science, Cambridge, pp. 65–77. **1997.**

[31] Mikhaeel, F.T.; A.M. Shalaby and Hanna M. Dinitrogen fixation and nitrogen assimilation as influenced by dual(VA-mycorrhizal fungi and [17] Black, C.A., Evans, D.D.; Ensminger, L.E.; White, G.L.and Clarck,F.E. Methods of Soil Analysis Part 2. Agron. Inc. Madison. Wisc. 1982.

[18] Gerdemann, J. W. and Nicolson T. H. Spores of mycorrhizal Endogone extracted from soil by wet sieving and decanting. Trans. Brit. Mycol. Soc. 46.235-244. 1963.

[19] **Daniels, B.A. and Skipper H.D.** Methods for recovery and quantitative estimation of propagules from soil.In Methods and Principles of Mycorrhizal Research. Am.Phytopathological Society,pp,29-35. **1982.**

[20] **Vincent J.M.** A manual for the practical study of the root-nodule bacteria. I.B.P. Handbook no. 15. Blackwell, Oxford, pp 120–130. **1970.**

[21] Lowther, J. R. Use of a single sulfuric acid–hydrogen peroxide digest for the analysis of *Pinus radiata* needles. Comm. Soil Sci. Plant Anal. 11,175–188. **1980.**

[22] Hardy, R.W.F.; Burns R.C.and Holsten R.D. Application of the acetylene ethylene assay for measurement of nitrogen fixation.Soil Biol.Biochem.5:47-81. 1973.

[23] A.O.A.C. Association of Official Agricultural. Official Methods of Analysis. 10 th ED.Washington, D.C.,U.S.A.p.832. **1980**

[24] **A.P.H.A.** Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater, 18th ed. American Public Health Association, Washington, D.C. USA. **1992.**

[10] Azcon R, Barea JM. and Hayman DS. Utilization of rock phosphate in alkaline soils by plants inoculated with mycorrhizal fungi and phosphate-solubilizing bacteria. Soil Biol Biochem 8:135–138. 1976.

[11] **Piccini D, Azcon R.** Effect of phosphate-solubilizing bacteria and vesicular-arbuscular mycorrhizal fungi on the utilization of Bayover rock phosphate by alfalfa plants using a sand-vermiculitemedium. Plant Soil 101:45–50. **1987.**

[12] Khan MS, Zaidi A, Wani PA, Ahemad M, Oves M. Functional diversity among plant growth-promoting rhizobacteria. In: Khan MS, Zaidi A, Musarrat J (eds) Microbial strategies for crop improvement. Springer, Berlin Heidelberg, pp 105–132. 2009.

[13] Ahemad M., Zaidi A., Khan MS. and Oves M. Biological importance of phosphorus and phosphate solubilizing microorganisms-An overview. In: Khan MS, Zaidi A (eds.) Phosphate Solubilizing microbes for crop improvement. Nova Science Publishers Inc, Newyork, pp 1–14. 2009

[14] **Shenoy V.V, Kalagudi G.M.** Enhancing plant phosphorus use efficiency for sustainable cropping. Biotechnol Adv 23:501–513. **2005.**

[15] Goldstein, A.H. Bacterial solubilization of mineral phosphates:
historical perspectives and future prospects.Am. J. Altern. Agricult.1, 57–65. 1986.

[16] Jackson, M.L. Soil Chemical Analysis. Prentice Hall of India, New Delhi. 1973.

mineral phosphate solubilizing (MPS) bacterium.FEMS Microbiol. Ecol. 3, 295–300. **1999.**

[3] Fasim, F., Ahmed, N., Parson, R., Gadd, G.M. Solubilization of zinc salts by a bacterium isolated from air environment of a tannery.FEMS Microbiol. Lett. 213, 1–6. 2002.

[4] **Glick, B.R.** The enhancement of plant growth by free-living bacteria. Can. J. Microbiol. 41, 109–117. **1995.**

[5] **Goldstein, A.H.** Recent progress in understanding the molecular genetics and biochemistry of calcium phosphate solubilization by Gram negative bacteria.Biol. Agric. Hort. 12, 185–193. **1995.**

[6] **Kim, K.Y., Jordan, D., Krishnan, H.B.** Rahnella aqualitis, a bacterim isolated from soybean rhizosphere, can solubilize hydroxyapatite.FEMS Microbiol. Lett. 153, 273–277. **1997.**

[7] **Kpomblekou, K., Tabatabai, M.A.** Effect of organic acids on release of phosphorus from phosphate rocks. Soil Sci. 158, 442–453. **1994.**

[8] **Reyes, I., Bernier, L., Simard, R., Antoun, H.** Effect of nitrogen source on solubilization of different inorganic phosphates by an isolate of Pencillium rugulosum and two UV-induced mutants. FEMS Microbiol. Ecol. 28, 281–290. **1999.**

[9] Smith, S.E., Read, D.J. Mycorrhizal Symbiosis, second ed.Academic Press, London, UK. 1997.

In general, the dual inoculation of AMF1 and PSB provided the best stimulation effect on plant growth in calcareous soil used in this study. It is possible that the available and transportation of P are main key for plant growth in this soil. The PSB released the fixed phosphorus and subsequently this released P was transported by the external mycorrhizal mycelium to the plant root system, thereby enhancing mineral P acquisition by the plant [9].

In conclusion, it appears that the described interaction between AMF and rhizobacteria contributed to the plant growth promotion in calcareous soils due to the plant growth promotion and improvement of nutrient uptake. The potential of dual inoculation with AMF and NFB needs to be further evaluated under different crop and agroclimatic conditions, particularly in the field.

Acknowledgement

This work was supported by the ministry of higher education, Libya and carried out at the Faculty of Agriculture, Alexandria University (Egypt). Many thanks to Hanover University (Germany); and Ain Shams University (Egypt). The skillful help of Prof. Dr. Kamel, AbdAllah, in the statistical analysis is gratefully acknowledged.

References

[1] Hilda, R., Fraga, R. Phosphate solubilizing bacteria and their role in plant growth promotion. Biotechnol. Adv. 17, 319–359. **1999.**

[2] Goldstein, A.H., Braverman, K., Osorio, N. Evidence for mutualism between a plant growing in a phosphate-limited desert environment and a

Treatments	Nitrogen (%)	Phosphorus (%)	Potassium(%)
Uninoculated	1.2 d	0.01cd	1.04d
G.intraradiaces(AMF1)	3.26a	0.40a	1.80bc
G. fasciculatum(AMF2)	3.12ab	0.29b	1.59c
B japonicum(NFB)	3.51a	0.18bc	1.72c
B.megatherium (PSB)	2.89b	0.21b	2.10b
<i>G.intraradiaces</i> +(NFB)	2.11c	0.12c	2.42a
<i>G.intraradiaces</i> +(PSB)	1.98c	0.21b	2.16b
G. fasciculatum+(NFB)	2.13c	0.10c	1.98b
<i>G. fasciculatum</i> +(PSB)	1.87c	0.19bc	2.10b
LSD 0.05	0.27	0.09	0.23

Table 3. Effect of inoculation with (AMF) and (PSB) and their interaction on concentration of macro-nutrients in soybean shoots.Different letters at the same column means significant variation.

Treatments	Iron (ppm)	Zinc (ppm)	Copper (m)	Manganese (ppm)
Uninoculated	40	18	5	22
G.intraradiaces(AMF1)	67	30	20	16
G. fasciculatum(AMF2)	54	23	16	13
B japonicum(NFB)	39	54	10	15
B.megatherium (PSB)	62	39	7	17
<i>G.intraradiaces</i> +(NFB)	74	58	45	32
<i>G.intraradiaces</i> +(PSB)	69	40	15	20
G. fasciculatum+(NFB)	76	52	42	29
G. fasciculatum+(PSB)	65	43	12	22

Table 4. Effect of inoculation with (AMF) and (PSB) and their interaction on concentration of micro-nutrients in soybean shoots.

This resulted in that total nutrients taken up by plant had been increased (data not shown). Inoculated treatments by AMF and NFB did not have such high nutrient concentration because of the dilution effect associated with growth (Table 2).

Effect of inoculation and their interaction on concentration of macro, micro nutrients in soybean shoots.

Data in Table (3) show that concentration of nitrogen, phosphorus and potassium in shoots of soybean plants were increased in the treatments inoculated with either NFB, PSB or AMF compared to un-inoculated treatments. The concentration of N in soybean shoots was significantly improved by inoculation of AMF and NFB, PSB. However, the concentration of N in soybean shoots was lower when inoculated by AMF and NFB than when inoculated by AMF only.

These results are concord with previously published results [32], which found that, bradyrhizobal inoculation increased total nitrogen in plant shoots in comparison with un-inoculated plants.

The concentration of P in soybean shoots was improved by inoculation AMF but not by inoculation of rhizobacteria. However, dual inoculation of PSB and AMF significantly increased the concentration of P in soybean shoots.

Data presented in Table (4) show that concentration of micronutrients (iron, copper and Manganese) of soybean shoots were higher in mycorrhizal inoculated treatments than rhizobacteria (PSB and NFB) inoculated ones; whereas zinc concentration of soybean shoots was higher in NFB inoculated treatments than mycorrhizal ones.

nodules number and dry weight were remarkably increased in bradyrhizobal inoculated treatments compared to un-inoculated ones. Number and dry weight of nodules in bradyrhizobal inoculation treatments were greater than mycorrhizal inoculation. The highest number and dry weight of nodules were observed with dual inoculation especially (both AMF and NFB). In AMF treatment, inoculation of rhizobacteria also increased the colonization of AMF. These results showed that both AMF and NFB have significant role on plant growth promotion, and their roles were higher when applied together. Apparently, NFB and PSB used in this study behaved as mycorrhizal helper bacteria, that promote the colonization of AMF. These results are in agreement with previously reported results [29], who found that the PSB behaved as mycorrhizal-helper bacteria, which improve the colonization of introduced AMF. However, the mechanisms by which these bacteria stimulated AMF colonization are still poorly understood [29]. The production of plant growth promoting substances by rhizobacteria, such as vitamins, amino acids, and hormones may be involved in this interaction [30]. It is not a surprising result that, N_2 -ase activity was higher in case of bradyrhizobal inoculated treatments than mycorrhizal inoculated ones. This result is in harmony with those obtained by previously reported results [31], who found increase of soybean nodulation and N2-ase activity due to rhizobal inoculation. The highest record of N2-ase activity was observed in case of dual inoculation compared to inoculation with either Bradyrhizobium or AMF.

Treatments	AMF infection%	(g/plant)		P. H (cm)	No. of Ns/P	Dry weight of nodules(mg/plant)	N ₂ -ase activity(n moles C ₂ H ₄ /hr/g dry nodules	
			S. D.W.	T. D.W	(em)	Ns/P	ght of g/plant)	ivity(n H ₄ /hr/g lules
Uninoculated	0	0.48f	1.12ef	1.60	10.30	8	96	19.3
<i>G.intraradiaces</i> (AMF1)	49	0.93de	1.34 d	2.27	61.20	15	138	32.6
G. fasciculatum (AMF2)	43	0.82cd	1.47 d	2.29	47.35	11	125	15.0
B japonicum (NFB)	0	0.74 c	1.33 d	2.07	17.65	20	211	63.0
B.megatherium (PSB)	0	0.65 c	1.27e d	1.92	25.69	7	59	13.2
G.intraradiaces+ (NFB)	71	1.19 b	2.46 b	3.65	73.16	41	475	97.8
G.intraradiaces+ (PSB)	63	1.71 a	3.10 a	4.81	77.50	18	201	39.0
G. fasciculatum+ (NFB)	67	1.21 b	2.24 c	3.45	59.21	33	312	86
G. fasciculatum+ (PSB)	57	1.10 b	2.96 a	4.06	62.30	16	164	30
LSD 0.05		0.13	0.19					

Table 2. Effect of inoculation with (AMF) and (PSB) and their interaction on nodulation, N_2 -ase activity, Plant growth and AMF root infection of soybean plants after 60 day of cultivation

R.D.W, root dry weight; S.D.W, shoot dry weight; P.H plant height; No. of nodules/plant.

Different letters at the same column means significant variation.

Dual inoculation of PSB, and AMF1improved the total dry weight of soybean (115%), while NFB improved 63% higher than single inoculation with AMF1 alone. It is clear from data presented in Table (2) that the

The growth of soybean was significantly improved by AMF or/and NFB and PSB inoculation (Table 2). However, the inoculation of AMF improved soybean growth better than inoculation of rhizobacteria. Dual inoculation AMF and NFB resulted in significantly higher total plant dry weight than when those microorganisms were used alone (single inoculation). Dual inoculation with the AMF (*Glomus intraradiaces*) and PSB resulted in the highest plant growth response. This dual inoculation increased the total dry weight 201 times compared to the un-inoculated treatment.

parameters	Values	parameters	Values
	Mechanical		Soluble ions meq L ⁻¹
	analysis (%)		
Clay	26.38	Calcium	12.4
Silt	24.40	Magnesium	5.70
Sand	49.22	Sodium	2.29
Soil texture		Potassium	0.60
Organic matter (%)	1.72	Carbonate	0.95
P^{H} (1:2.5 suspension)		Bicarbonate	5.7
Total-N (%)	0.21	Chloride	3.91
Total-P (%)	0.17	Sulphate	8.67
Available phosphours	3.5 mg kg ⁻¹		Microelements mg
Total-K (%)	0.38		kg ⁻¹
CaCO ₃ (%)	17	Available Fe	14.39
$EC (dSm^{-1})$	1.90	Available Zn	2.64
		Available Mn	3.21
		Available Cu	2.95

Table 1. Some characteristics of the experimental soil

For nutrient analysis, plant material was ground to pass through a 0.5-mm screen and digested in a H_2SO_4 - H_2O_2 mixture according to Lowther [21]. Data of nodules number, nodules dry weight/plant, N₂-ase activity of nodules were estimated at vegetative stage at 60 day after cultivation. N₂-ase activity was estimated according to Hardy et al. [22].

Total nitrogen, phosphorus and potassium contents were determined in soybean shoots at 60 days after planting according to A.O.A.C. [23]; A.P.H.A. [24] and Dewis [25], respectively. Also ferrum, copper, zinc and manganese determined by atomic absorption spectroscopy (A Analyst 400). Roots were sub-sampled in three 2-cm cross-sections of the upper, middle, and lower root system. To assess colonization, roots were cleared with 10% KOH and stained with 0.05% trypan blue [26]. The gridlines intersect method of Giovannetti and Mosse [27] was used to estimate the mycorrhizae infection percentages using the following equation:

$AMF infection\% = \frac{Number of segments containing AMF}{Total number of examined segments} \times 100$

Statistical analysis

Data were subjected to analysis of variance using the ANOVA procedures according to Snedecor and Cochran [28]. Statistical significance was determined at P < 0.05.

RESULTS AND DISCUSSION

Effect of dual inoculation and their interaction on plant growth, nodulation, N_2 -ase activity and mycorrhizal root infection of soybean plants Seeds of Soybean (*Glycine max* .L) were kindly provided by the Dept. of Legume Research, ARC, Egypt. they were successively washed and then surface sterilized by HgCl₂ (0.1%) for 30 min. Surface sterilized seeds were washed 10 times with sterile water. They were then germinated on moist filter paper at 28° C until the radicles appeared for 2 days, and then two plants were transferred into each pot experiment. The extracted mycorrhizal spore suspension containing about 120-150 spores/ml was used as a standard inoculum (20ml/pot) for mycorrhizal treatments. 5 ml of phosphate-solubilizing bacterial suspension was added to each pot after three days of plant growth. Soybean seeds were soaked in cell suspension of *Bradyrhizobium japonicum* (1ml contains about 6.4×10^7 viable cells) for 30 min. Gum Arabic (16%) was added as an adhesive agent perior to inoculation.

All pots were irrigated with tap water every three days to keep the soil at 70% of its field capacity by regular weighing of pots.

The experiment was conducted in a greenhouse maintained at 20-22°C at daytime and 12-17°C at nighttime and 16/8 h light/dark photoperiod. The relative humidity was 70-80%.

The soil of each pot was fertilized with 30 mg N kg⁻¹ soil (in the form of NH₄NO₃), 60 mg K kg⁻¹ soil (in the form of K₂SO₄). Phosphate fertilizer was applied as rock phosphate at the rate of 150 mg P kg⁻¹ soil in the form of Hydroxyapatite (powdered rock phosphate).

Plant height was observed every 10 days. The plant was harvested at 60 days after planting for determining of the dry weight of shoots and roots.

For preparation of *Glomus intraradiaces* and *Glomus fasciculatum* inocula, pots of 30cm diameter were filled with autoclaved sandy soil. The soil of each pot was inoculated with AMF1 and AMF2 separately. Five onion seedlings were transplanted in each pot as a host plant. After 12 weeks, spores of each AMF were collected from the rhizosphere and roots of onion were extracted by wet sieving and decanting technique [18]. AMF spores were counted following the method desribed by Smith and Read [19].

For preparation of *Bradyrhizobium* inoculum, yeast mannitol broth medium as described by Vincent [20] was inoculated with the effective strain (*Bradyrhizobium japonicum*), then incubated at 32°C for 7 days. While for preparation of *Bacillus megatherium*, LB medium was used and incubated aerobically at 37°C for 3 days.

Pot experiment

Pot experiment using completely randomized design with four replications and 9 treatments as follows: (1) control, without inoculation, (2) inoculated with *Glomus intraradiaces*, (3) *Glomus fasciculatum* (4) *Bradyrhizobium japonicum*, (5) *Bacillus megatherium*, (6) *Glomus intraradiaces* + *Bradyrhizobium japonicum*, (7) *Glomus intraradiaces* + *Bacillus megatherium*, (8) *Glomus fasciculatum* + *Bacillus megatherium* (9) *Glomus fasciculatum* + *Bradyrhizobium japonicum*. Plastic pots were filled with 10 kg soil with holes in their bottoms. [12-14]. However, a large portion of soluble inorganic phosphate that applied to the soil as chemical fertilizer becomes rapidly immobilized, and unavailable to plants [15].

The aim of this research is to evaluate the interactive effects of AMF, NFB and PSB on the growth and nutrient absorption of soybean in calcareous soil.

Materials and methods

Soil

Surface calcareous soil sample (0-15 cm) was collected from EI-Banger, Village 27 Alexandria Governorate. The soil was sterilized through fumigation using methyl bromide; air- dried and ground to pass into 2mm sieve and thoroughly mixed. Some characteristics of the experimental soil are presented in Table (1). Particle size distribution was estimated according to Jackson [16]; While, chemical analysis was determined according to Black et al. [17].

Microorganisms

Mycorrhizal inocula (AMF) species belonging to the genus *Glomus Glomus intraradiaces* (AMF1) and *Glomus fasciculatum* (AMF2) (Soil Goettingen strain) were provided from Tropical Institute, Goettingen University, Federal R. Germany. *Bacillus megatherium* was used as PSb and *Bradyrhizobium japonicum* as NFB. The bacterial cultures were obtained from the Unit of Biofertilization, Faculty of Agriculture, Ain Shams University, Cairo, Egypt. mechanism of mineral phosphate solubilization by PSB strains is associated with the release of low molecular weight organic acids such as oxalic, citric, butyric, malonic, lactic, succinic, malic and acetic [5, 6], which through their hydroxyl and carboxyl groups, chelate the cations bound to phosphate, thereby converting it into soluble forms [7]. However, P-solubilization is a complex phenomenon, which depends on many factors such as nutritional, physiological and growth conditions of the culture [8].

Mycorrhizal symbioses are known to play a critical role in plant nutrition, based on the ability of the external mycorrhizal mycelium developing around the host plant roots to efficiently explore a larger volume of soil, thereby enhancing mineral acquisition by the plant [9].

Dual inoculation of AMF and PSB stimulates plant growth better than inoculation with either microorganism alone [10]. Increased uptakes of P and plant growth due to these organisms have been demonstrated by several researchers with several plant species [11].

One of the most important leguminous crops is soybean as its production is rapidly expanded as a result of the high demand for the seeds, that serve as a major and excellent source of oil and protein for human and livestock consumption. It is well known that legumes have higher requirements of phosphorus nutrition for growth and effective nodulation and consequently N_2 -fixation.

Phosphorus, a major plant nutrient is required for various metabolic processes such as cell division and development, energy transport, signal transduction, macro-molecular biosynthesis, photosynthesis, and respiration the colonization of AMF. These results showed that both AMF and rhizobacteria have significant role on plant growth promotion, and their roles were higher when applied together. The concentration of N in soybean shoots was lower when inoculated by AMF and NFB than when inoculated by AMF only; but dual inoculation of PSB and AMF take opposite trend and significantly increased the concentration of P in soybean shoots. Finally, the dual inoculation of AMF and PSB provided the best stimulation effect on plant growth in this study.

Key word: Soybean plant, Rock phosphate, Mycorrhizal Fungi, Nitrogen fixing and phosphate solubilizing microorganisms.

Introduction

Microorganisms are involved in a range of processes that affect the transformation of soil P and are thus an integral part of the soil P cycle. In particular, soil microorganisms are effective in releasing P from inorganic and organic pools of total soil P through solubilization and mineralization [1]. Recently, phosphate solubilizing microorganisms have attracted the attention of agriculturists as soil inoculums to improve the plant growth and yield [2, 3]. Plant growth promoting bacteria (PGPB) are soil and rhizosphere bacteria that can benefit plant growth by different mechanisms [4]. It is well known that P solubilization ability of the microorganisms is considered as one of the most important traits associated with plant P nutrition. Given the negative environmental impacts of chemical fertilizers and their increasing costs, the use of PGPB is advantageous in the sustainable agricultural practices. It is generally accepted that the

Promotive effect of Arbuscular Mycorrhizal Fungi, nitrogen fixing and phosphate-solubilizing bacteria on Soybean growth

Faraj A. Abushaala¹ Abdalhamid S. Banni² [\]Mohamed M. Alsoul³

ABSTRACT

This pot experiment was conducted to study the influence of dual inoculation of Arbuscular Mycorrhizal Fungi (AMF) with either nitrogenfixing bacteria (NFB) or phosphate-solublizing bacteria and their interaction on plant growth, nodulation, N₂-ase activity and mycorrhizal root infection of soybean plants. Soybean (*Glycine max* L.) plant was grown in a calcareous soil and supplemented with Phosphate fertilizer as rock phosphate at the rate of 150 mg P kg⁻¹ soil in the form of Hydroxyapatite. The results showed that, dual inoculation with the AMF *Glomus intraradiaces* and PSB resulted in the highest plant growth response, and dual inoculation with AMF and NFB resulted in the highest number and dry weight of nodules. In addition, inoculation of rhizobacteria also increased

¹ Microbiology Department, Faculty of Science, Misurata University, Libya

² Botany Department, Faculty of Science, Benghazi University, Libya

³ Botany Department, Faculty of Science, Misurata University, Libya

فاطمة التهامي نوح زقوط¹

ملخص

في هذا البحث تناولنا عددياً دراسة السوائل (السريانات) الدورية ثنائية الأبعاد مع اعتبار لنسب الانحدار طويلة الأمد لهذه السوائل. تركيزنا في هذا البحث كان على تأثير الشروط الحدية على سرعة هذه السوائل الدورية. هذه السوائل تم دراستها في حالتي الانزلاق وعدم الانزلاق ومجالات سرعة السوائل مع شرطي ديرشليت ونيومان الحدية. عند أزمنة عالية، للمجالات على سبيل المثال (حرارة) وجد أن نسب الانحدار تكون

اسية في الزمن مع صيغة انحدار (k) حيث k عامل الانتشارية. قوانين الانحدار على الصيغة الأسية من $\gamma(k) = \gamma(k)$ مال الانتشارية. قوانين الانحدار على الصيغة الأسية $\gamma(k) = \gamma(k)$ ($k \to 0$) تم الحصول عليها لتشكيلة من الشروط الحدية على السائل ومجالات سرعته.

¹ جامعة مصراته - كلية العلوم - قسم الرياضيات. مصراته

References:

- [1]- Chernykh, A. & Lebedev, V. Passire scalar structures in peripheral regions of random flows TETP let .87, 682 – 685 – (2008).
- [2]- Chertkor, M. & Lebedev, V. Decay of scalar turbulence revisited. Phys. Rev. Lett. 90, 034501. (2003).
- [3]- Lebedev, V.V. & Turitsyn, K.S. Passive scalar evolution in peripheral regions. Phys. Rev.E.69,036301.(2004).
- [4]- Salman, H. & Haynes, P.H. A numerical study of passive scalar evolution in peripheral regions, Phys. Fluids 19, 067101-1 (2007).
- [5]- Simmonet, C. & Groisman, A. Chaotic mixing in a steady flow in a microchannel. Phys. Rev. Lett. 94, 134501, (2005).
- [6]- Zaggout, F.A. & Gilbert .A.D. Passive scalar decay in chaotic flows with boundaries. Fluid Dyn. Res. 44 025504. (2012).

k	npt	dt	Т	γ
0.1	32	0.001	100	0.270
0.05	32	0.001	100	0.168
0.02	32	0.001	100	0.0906
0.01	32	0.001	100	0.0581
0.005	64	0.0005	100	0.0384
0.002	64	0.0005	100	0.0231
0.001	64	0.0005	100	0.0159
0.0005	96	0.0002	100	0.0111
0.0002	96	0.0002	100	0.00678
0.0001	96	0.0002	100	0.00444
0.0001	128	0.00005	100	0.00476

Table 2 : Computed values for the decay rate of the scalar variance for the slip flow with Dirichlet boundary condition : periodic flow with $\mathbf{\Omega}$ =1.

k	npt	dt	Т	γ
0.1	32	0.001	100	0.479
0.05	32	0.001	100	0.342
0.02	32	0.001	100	0.227
0.01	32	0.001	100	0.173
0.005	64	0.0005	100	0.142
0.002	64	0.0005	100	0.121
0.001	64	0.0005	100	0.110
0.0005	96	0.0002	100	0.101
0.0002	96	0.0002	100	0.0901
0.0001	96	0.0002	100	0.0852
0.0001	128	0.00005	100	0.0825

Table 3 : Computed values for the decay rate of the scalar variance for the slip flow with Neumann boundary condition : periodic flow with $\mathbf{\Omega}$ =1.

An important observation made from this study is that for the time – periodic flows applied in the square (table1- (a)), the exponent α increases a little as ω is increased, in contrast to the result in the plane layer, where a decreasing in the values of the exponent \propto has been observed as ω is increased (for some cases we investigated).

Furthermore, as we have noted, these differences of the exponents \propto depend on the type of the flow as they depend on the values of ω as well as on the boundary conditions.

	domain	flow	Initial scalar	ω	Measured α
(i)	Square	ψ_{slip}	δ_D	1	0.53
	Square	ψ_{slip}	δ_D	2	0.546
(ii)	Square	ψ_{slip}	δ_N	1	0.127
(iii)	Square	$\psi_{no-slip}$	δ_D	0.25	0.686
	Square	$\psi_{no-slip}$	δ_D	0.5	0.709
	Square	$\psi_{no-slip}$	δ_D	1	0.737
	Square	$\psi_{no-slip}$	δ_D	2	0.766
(iv)	Square	$\psi_{no-slip}$	δ_N	1	0.78
(v)	layer	$\psi_{slip,pl}$	$\delta_{rac{1}{2}D}$	1	0.524
	layer	$\psi_{slip,pl}$	$\delta_{\frac{1}{2}D}$	2	0.485
(vii)	layer	$\psi_{no-slip,pl}$	$\delta_{rac{1}{2}D}$	1	0.701
	layer	$\psi_{no-slip,pl}$	$\delta_{rac{1}{2}D}$	2	0.661
(ix)	Square	ψ_{slip}	$\delta_{\frac{1}{2}D}$	1	0.547
(x)	Square	$\psi_{no-slip}$	$\delta_{rac{1}{2}D}$	1	0.74

Table 1 : Summary of results of periodic flows

heat through the boundary. On the other hand, for δ_N or Neumann boundary condition, the decay of its mean – square value V(t) gives a measure of how efficient the flow is at destroying temperature fluctuating boundaries.

We have investigated the above mixing process by means of numerical simulations by varying a set of parameters including : the number of the points ' npt ' used on the mesh – grid we consider, the diffusion coefficient ' k ' and the time – step ' dt '. Most runs of our time – periodic flows were taken to T = 100 (tables 2 and 3). However, with a range of runs for different values of k we can seek the scaling behavior of the decay rate as a function of k in the limit of small diffusivity,

$$\gamma \left(k
ight) \simeq C \ K^{lpha} \qquad \left(k \longrightarrow 0
ight)$$

Results for our time – periodic flows are summarized in table (1). These results reveal that the scaling laws obtained for time – periodic flows are similar to those of random flows in most cases. [see [6]]. Such scaling exponents are in good agreement with results of Lebedeve and Salman [3, 4] where the exponents $\alpha \simeq 0.5$ and $\alpha \simeq 0.75$ for Dirichlet boundary condition with slip and no-slip flows respectively have been revealed.

For the flows embedded in square domain , we have shown that no obvious role on the decay rate of the scalar except in the case of no – slip flow with Neumann scalar boundary condition. There the decay is characterized with the exponent $\alpha = (2/3)$ predicted by Zaggout & Gilbert [6] rather than $\alpha = 0.5$.

Comparing our results for time – periodic flow with those of random flow [see[6]], we see that the time – periodic flow is less effective at transporting scalar in and out of corner.

We build our fields in the 2π - periodic space. Considering the square C with vertices at $(\pi, 0)$, $(0, \pi)$, $(-\pi, 0)$ and $(0, -\pi)$ depected in Fig. (1) with interior D.

Actually, we focus on stream functions defined by

$$\phi_{1,1} = \cos x + \cos y$$

$$\phi_{1,3} = -\cos (2x - y) - \cos (2y - x)$$

$$\phi_{3,1} = -\cos (2x + y) - \cos (x + 2y)$$

We use these fields as building blocks for flows with slip and no-slip boundary conditions and also for initial scalar fields. Our flows which have a free–slip and full no–slip boundary conditions are given respectively by the stream functions

$$\psi_{\text{slip}} = \phi_{1,3}(x, y) \sin \omega t + \phi_{3,1}(x, y) \cos \omega t$$

and

$$\psi_{\text{no-slip}} = \phi_{1,3} (x, y)^2 \sin \omega t + \phi_{3,1} (x, y)^2 \cos \omega t$$

We also define initial condition $\delta(\mathbf{r}, 0) = \delta_0(\mathbf{r})$ for simulations of the scalar field and focus on

$$\delta_{\rm D} = \phi_{1,1}$$
 , $\delta_{\rm N} = \phi_{1,1}^2 - 1$, $\delta_{\frac{1}{2}{\rm D}} = \cos \frac{1}{2}(y-x)$

3- Results and Discussions :

We consider the passive scalar as temperature, so that for Dirichlet boundary condition the decay rate we determine gives a measure of how efficient a flow with slip condition is at cooling a fluid through transfer of

$$\delta(\mathbf{x},\mathbf{y},t) = \sum_{j=-N}^{N} \sum_{k=-N}^{N} \hat{\delta}_{j,k}(t) e^{i(jx+ky)}$$

and integrating the $u\,\cdot\nabla\,\delta\,$ term in Eq. (1) using the second order Adams – Bashforth method ,

$$X^{j+2} = X^{j+1} + \frac{3}{2} \Delta t f(X^{j+1}) - \frac{1}{2} \Delta t f(X^{j})$$

where Δt is the time – step and $X^{j} = X(j \Delta t)$.

In order to use the numerical method efficiently we embed our square domain D in a region which is 2π - periodic in x and y (Fig. (1)).

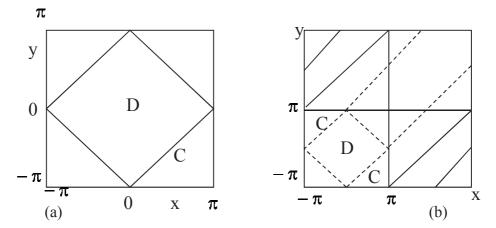


Figure 1 : (a) The square C and the domain D. (b) Geometry of a plane layer embedded in 2π - periodic space.

Numerically, the scalar code we used is based on the dynamo code developed by F. A. Zaggout and A. D. Gilbert.

2.3 - Main Stream functions :

We impose the no-slip ($\mathbf{u} = 0$) and the slip ($\mathbf{n} \cdot \mathbf{u} = 0$) boundary conditions on the velocity field on the boundary C of the domain D in the fluid.

number. The magnitude of scalar fluctuations in the periodic domain may be measured by the mean – square value

$$V(t) = (2 \pi)^{-2} \int_{-\pi}^{\pi} \int_{-\pi}^{\pi} \delta^{2} (r, t) dx dy$$

With k > 0 for a given flow the scalar has the long – time exponential decay rate $\gamma(k) > 0$ defined by

$$\gamma = -\frac{1}{2} \lim_{t \to \infty} t^{-1} \quad log \ v(t).$$

Our flow ${\bf u}$ considered is defined by a stream function Ψ

$$\mathbf{u} = \left(\frac{\partial \Psi}{\partial \mathbf{y}}, \frac{-\partial \Psi}{\partial \mathbf{x}}\right)$$

with a Fourier decomposition

$$\Psi (\mathbf{r}, \mathbf{t}) = \sum_{j,k} \hat{\Psi}_{j,k} (t) e^{ijx + iky} ; \qquad \hat{\Psi}_{j,k} \equiv \hat{\Psi}^*_{-j,-k}$$

and like wise for the scalar field

$$\delta (\mathbf{r}, \mathbf{t}) = \sum_{m,n} \delta_{m,n}(t) e^{imx + iny} \quad ; \quad \hat{\delta}_{m,n} \equiv \hat{\delta}^*_{-m,-n}$$

2.2 - Numerical Scheme :

We Consider scalar fields generated by advection and diffusion: Specifically, we consider a scalar concentration $\delta(x, y, t)$; whose evolution is governed numerically by the *advection – diffusion equation* (1). The numerical scheme for solving Eq.(1) transforms the $2N \times 2N = 2\pi \times 2\pi$ domain into Fourier space by writing approach that can lead us to understand various kinds of dynamical phenomena occurring in different systems such as physical, biological and environmental flows.

Several predictions for the peripheral mixing have been recently made by Chertkov & Lebedev (2003) and Lebedev and Turitsyn (2004) and checked with laboratory experiments in a chaotic microchannel by Simmonet et.al. (2005) and in kinematic simulations by Salman & Haynes (2007) and later with numerical study by Zaggout & Gilbert (2012).

The Aim :

In this project we examine the long – time decay rate of a passive scalar in two – dimensional periodic flows. We focus on the effect of boundary conditions for velocity fields with periodic time – dependence. Our interest is to look at various cases of flows and to explore different types of decay rate scaling that may occur.

2- Materials and Methods:

2.1- Governing equations :

We consider the advection of a passive scalar field $\delta(\mathbf{r},t)$ governed by the equation

$$\frac{\partial \delta}{\partial t} + u \cdot \nabla \,\delta = k \,\nabla^2 \,\delta \tag{1}$$

Where **u** is a specified incompressible flow velocity so that $\nabla \cdot \mathbf{u} = 0$, and k > 0 is the diffusion coefficient. We take **u** periodic in $(2 \pi)^2$ space, coordinates $\mathbf{r} = (x, y)$ and $k \equiv p_e^{-1}$ as the inverse Pe'clet or Schmidt

A Numerical Study of Decay Rate Scaling in time – periodic Flows

Fatma Altuhami Noah Zaggout¹

Abstract

We have investigated the transport of passive scalars in two – dimensional periodic flows with consideration of the long – time decay rate of scalar fields. Our attention focuses on the effect of the boundary conditions for the velocity field of time – periodic flows . These flows are considered with both slip and no – slip conditions and the scalar fields with Dirichlet and Neumann boundary conclitions in both domains : square and plane layer.

We have found that , at large times the decay of a passive scalar , for example temperature , is exponential in time with a decay rate $\gamma(k)$, where k is the molecular diffusivity. Scaling laws of the form $\gamma(k) \simeq C k^{\alpha}$ for small k are obtained numerically for a variety of boundary conditions of the flow and the scalar.

Key words : decay rate , Passive scalar , advection.

1- Introduction:

Mixing of flows has been receiving an increasing interest not because of its various application areas, but also because it presents an

¹Misurata university – Science Faculty – Maths Department

Cr effect on SE acquired contrast of doped semiconductors and its interpretation

فطيمة نوح زقوط¹ سعاد أبوزريبة² جمال علي خليل³

الملخص

تم في هذا البحث دراسة تأثير التركيبة السطحية للمواد شبه الموصلة على تباين الالكترونات الثانوية, حيث تمت تغطية سطح شريحة من السليكون المكونة من مناطق مشابه مختلفة بطبقة رقيقة من الكروم. كما تمت تغطية عينات مطابقة من نفس الشريحة بالكروم أيضا لكن مع وجود طبقات من الكرسيد بسمك مختلف محصورة بين مادة السليكون المشاب و طبقة الكروم على السطح و ذلك من الاكسيد بسمك مختلف محصورة بين مادة السليكون المشاب و طبقة الكروم على السطح و ذلك من الاكسيد بسمك مختلف محصورة بين مادة السليكون المشاب و طبقة الكروم على السطح و ذلك من الاكسيد بسمك مختلف محصورة بين مادة السليكون المشاب و طبقة الكروم على السطح و ذلك من الاكسيد بسمك مختلف محصورة بين مادة السليكون المشاب و طبقة الكروم على السطح و ذلك من الاكسيد بسمك مختلف محصورة بين الالكترونات الثانوية المتحصل عليها. ولقد تم الحصول على تباين متعاكس في الحالتين. هذه البيانات التجريبية الجديدة المتحصل عليها تسلط الضوء على المزيد من التوضيح حول منشأ التباين الالكتروني المتحصل عليه بواسطة الالكترونات الثانوية المتحصل عليها تسلط الضوء على المزيد من التوضيح حول منشأ التباين الالكتروني المتحصل عليه بواسطة الالكترونات الثانوية على تباين متعاكس في الحالتين. هذه البيانات التجريبية الجديدة المتحصل عليها يسلط الضوء على المزيد من التوضيح حول منشأ التباين الالكتروني المتحصل عليه بواسطة الالكترونات الثانوية المتولدة في الميكروسكوب الالكتروني الماسح. وبناء على النتائج المتحصل عليها يتضح تأثير وجود طبقة الاكسيد بشكل واضح اذ يفترض انه تتكون في هذه الحالة تركيبة من المعدن- الاكسيد- شبه الموصل (MOS) تكون مجالات كهربية سطحية فر عية تحكم انبعاث الالكترونات الثانوية . ولقد الموصل (MOS) تكون مجالات كهربية سطحية فر عية تحكم انبعاث الالكترونات الثانوية . ولقد الموصل (MOS) من من الموسل النتائج المتحصل عليها.

fnzaggout@yahoo.co.uk فسم علم الحيوان، كلية العلوم، جامعة مصراته، fnzaggout@yahoo.co.uk

² قسم علم الحيوان، كلية العلوم، جامعة مصراته

³ قسم علم الحيوان، كلية العلوم، جامعة مصراته

onto a surface. However, thicker oxides can modify this observation by charge accumulation within the oxide modifying the emission from p^+ and *n*-type regions. In addition, the obtained DC in the MOS structure is not governed by the metallic layer work function.

References

[1] El-Gomati M. M, Wells T. C. R, Frank L. and Mullerova I. in: Proc. 12th
 Eur. Congr. El. Microse, Vol (2) p. 635,(2000)

[2] Mullerova I, El-Gomati M. M. and Frank, L, Ultramicroscopy. Vol(93), p.224, (2000)

[3] El-Gomati M, Zaggout F. N, Jayacody H, Tear S. and Wilson K, J. SIA. Vol (37), p.901-911(2005)

[4] Zaggout F. N. "Quantification of SE dopant contrast in Low Voltage Scanning Electron Microscope", D.Phil. Thesis, University of York, ch. 5. (2007)

[5] Chakk Y. and Horvitz D, J. Material Sci. Vol (41) p.4554-4560 (2006)

up. This field can modify the parameters involved in the generation and the escape probability of the SE [5]. As well as modifying the parameters governing the trapping of the incident electrons. Therefore, the accumulated charge could well influence the SE emission from p^+ and *n*-type regions in an unknown way.

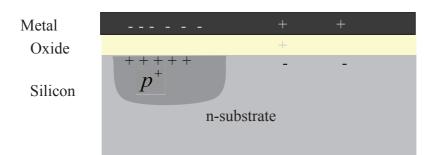


Figure (6) A schematic diagram showing the formation of a MOS structure. As a result, the MOS structure effect on the emitted SE is independent of the work function of the metallic layer.

Conclusion

It is concluded that the surface structure must be included in any theory which attempts to quantitatively explain DC in semiconductors. In addition, presence the native oxide layer could alter the observed contrast. The thickness of the oxide layer influences the contrast particularly for thick layers. It may even reverse the contrast depending on the used beam energy. If thin oxide found on the surface, the observed contrast will be governed by the m-s contact. Where the thin layer will lower the height of the valence band maximum particularly in n-doped silicon. This leads to a greater energy being needed to remove an electron from the valence band into the vacuum in n-type Si. Similar effects occurred when a Cr layer is deposited

Results interpretation

The reported experiment shows several situations where the contrast between the p^+ and n-type regions reverses depending on the used surface structures. The two reported results can be explained as following; in the first two samples, the SE emission through the Cr adlayer is governed by m-s contact as stated by El-Gomati [2]. In addition, the observed contrast is weak in case of 7nm Cr adlayer. This loss of the SE contrast between the p^+ and n-type regions is due to the increased thickness of the deposited Cr film where the volume of interaction of the incident electrons within the sample is of the same order of magnitude to the increased film thickness. This resembles the interaction of a low energy electron beam with bulk material [3].

While in case of the rest two samples left with thin layer of native oxide, the observed contrast is opposite to the obtained contrast in the first case. In addition, the observed contrast is enhanced significantly by a factor of \sim 5.5 times in case of 3.5 nm Cr adlayer compared with 7 nm Cr adlayer as shown if figure (5).

In the second case, a MOS structure is formed through the surface. Therefore, this structure is believed to be responsible of the inverted contrast that obtained with increasing beam energy in the non- covered structure ^[4]. However, the MOS effect did not cause an inverted contrast through the Cr adlyer with increasing beam energy. This can be understood as following; Since the native oxide is few nanometers thickness and it works as an insulator, its presence can cause a charge accumulation within it. Therefore, the internal electric field is governed by the charge building

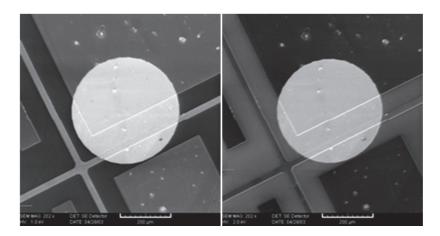


Figure (4) SE images through 7 nm Cr adlayer in presence thin layer of native oxide below, showing low contrast level through Cr covered structure.

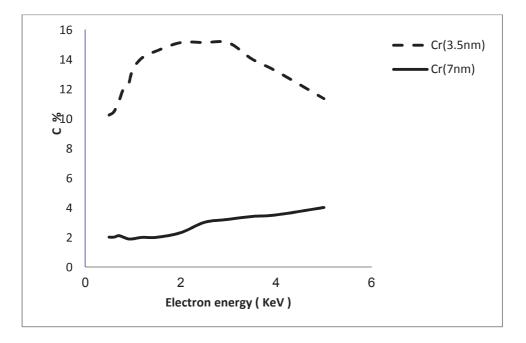


Figure (5) The contrast as calculated from images taken at different accelerating voltages of Cr adlayer into p^+/n Si sample in existing an oxide layer.

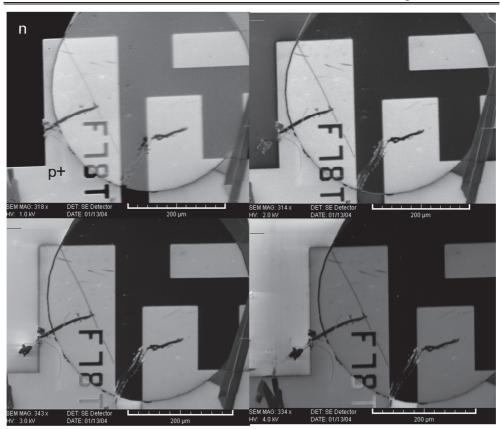


Figure (3) SE images through 3.5 nm Cr adlayer in presence thin layer of native oxide below.

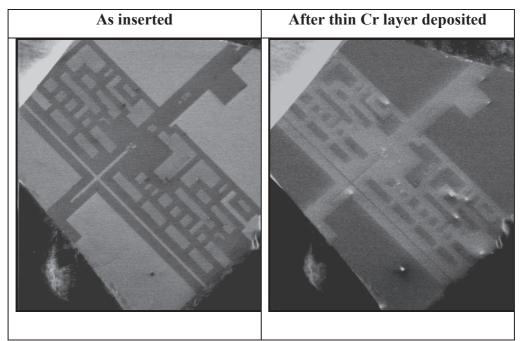


Figure (1) SE images without and with Cr layer (~3.5 nm) was deposited shows the contrast reversal.

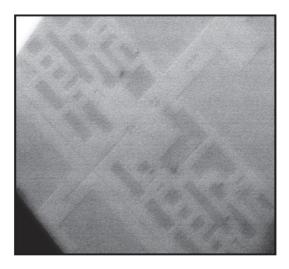


Figure (2) SE image after depositing 7 nm thick Cr layer. The inverted contrast from doped region is reduced after increasing thickness of the Cr adlayer.

Furthermore, the obtained contrast through the metalized surface is higher in case of 3.5 nm Cr layer compared with 7 nm Cr layer.

On the other hand, investigating the rest two samples which left with a layer of native oxide sandwiched between the Si and the Cr adlayer exhibits different behavior as shown in figure (3). Whereby, Cr/p^+ appears brighter than Cr/n doped Si. In addition, the obtained contrast level is weak in case of 7 nm Cr adlayer as indicated in figure (4). This sample was then inspected at different beam energy in order to identify whether the obtained inverted unexpected contrast is related to beam energy effect or not. The collected SE images through patterned Si background without a metallic coverage show that the p⁺/n contrast is inverted at high beam energies. As can be seen, the p⁺ areas appear brighter relative to the n-type Si substrate in the range below 2 keV and then the contrast is reduces around above 2 keV. However, for higher beam energies the contrast is inverted. In the range of 2.5 keV and upwards, p⁺ regions appear darker than n-type regions as reported by Zaggout [4].

However, the obtained contrast through Cr covered structure did not inverse with increasing incident beam energy. The contrast values are calculated from the digitally analysed images according to the relation:

$$C(p^+n) = [I(p^+) - I(n)]/256$$

Where $I(p^+)$ and I(n) are the SE signal levels from p^+ and n-doped regions, respectively.

Sample preparation

The specimen used in this work is made in the form of boron-diffused patterns into a phosphor-doped n-type silicon (111) substrate. The doping concentration of the n-type substrate is about $4 \sim 6 \times 10^{14} \text{ cm}^{-3}$, while the p⁺ areas had a carrier concentration of $1 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ and the depth of the doping was about 5µm. Four pieces of the same sample were used, all of them were first ultrasonically cleaned in IPA and then two of them dipped in HF to remove any native oxide on the surface. While the rest two pieces left with a native oxide layer to investigate its effect. Then Cr was evaporated to a film thickness of about 3.5 nm, 7 nm into the first two samples respectively, at a pressure less than 2×10^{-5} Torr. Also the two samples with native oxide was covered with Cr layer ~ 3.5 nm and 7 nm at the same pressure. Cr deposition into the surface was done through a metal mask to give circular contact (0.42 mm diameter). The samples were then inspected in Vega SEM, at different accelerating voltages. An E-T detector was used for image collection. The SEM thermionic electron source can obtain a base pressure of 6×10^{-5} mbar in the sample chamber routinely.

Experimental results

When the first two pieces covered with thin layers of Cr which its work function is less than that of Si ($\phi_{Si} = 4.85 \text{ eV} > \phi_{Cr} = 3.2 \text{ eV}$), signs of the p⁺/n contrast can be obtained through both of them which can be classified as an inverted contrast. This is demonstrated in figure (1) and figure (2). In both images n doped regions appear brighter than p⁺ doped regions.

key words: Secondary Electron (SE), Dopant contrast (DC), Scanning electron Microscopy (SEM)

Introduction

The growing use of SE imaging in the scanning electron microscope (SEM) to map doped semiconductors has led to an increasing interest in the mechanism that explains the observed contrast. Until this stage there are many models were found to explain the observed contrast. One of these models is related the observed contrast to alteration in the vacuum conditions. Since samples that are transported in air, or those that have treated outside the vacuum system, normally end up with several monolayers of foreign atoms residing on the surface: eg H, C and O. The effect of surface contamination on the resulting contrast was taken into account by El-Gomati and co-workers [1], who explained the secondary electron dopant contrast to be due the formation of a metal-semiconductor contact on the sample surface. These m-s junctions give rise to Ohmic and Scohttky contacts. The result is two different secondary electron yield showing a contrast between p and n doped regions. In addition, in this model presence of thin layer of oxide is favorable to make intimate contact between the Si surface and the metallic surface layer. Recent results showed dependence of the SE contrast on the thickness of the oxide layer existing on semiconductor surface featuring metal-oxide-semiconductor (MOS) structure [4]. This model will be further investigated in this study.

Cr effect on SE acquired contrast of doped semiconductors and its interpretation

F. N. Zaggout¹ Suad M. Abuzariba² J. A. Khaliel³

Abstract

In this study, effect of surface structure on secondary electron dopant contrast in doped semiconductors was further investigated where a thin layer of Cr is deposited into a patterned Si surface. Similar pieces of the same sample were used with different oxide layer thickness sandwiched between doped Si substrate and a Cr adlayer to study its effect on secondary electron Dopant Contrast (DC). It was found that two types of contrast are obtained. The new experimental data are reviewed that through more light on explanation of the electronic contrast acquired by secondary electrons in the SEM. As a result, an important factor is realised, where the presence of an oxide layer which is thought to create a kind of metal-oxidesemiconductor (MOS) structure that generates subsurface electrical fields is proposed, the validity of the MOS model to explain these results was examined.

¹ Physics Department, Misurata University, fnzaggout@yahoo.co.uk

² Physics Department, Misurata University

³ Physics Department, Misurata University

تأثيرات المبيد الحشرى ديازينون وتفاعلاته مع إضافات فيتامين ج وفيتامين هـ على التركيب الدقيق لكبد Clarias gariepinus في أسبوط، مصر

إسماعيل محمد الهمالي1 عبدالله محمود بكر² أسامة محمد محمود

الخلاصة

في الدراسة الحالية، دراسة التغيرات النسيجية لكبد Clarias gariepinus باستخدام المجهر الإلكتروني. معظم التغيرات المرضية الظاهرة في خلايا الكبد بعد تعرض الأسماك للديازينون لليوم الرابع عشر والثامن والعشرون (1.1 و3.3 مجم ل⁻¹) كانت أنوية الخلايا غير منتظمة المظهر و النويات كثيفة وزيادة في عدد القطيرات الدهنية بأحجام مختلفة في سيتوبلازم الخلايا الكبدية. الأسماك المعرضة للديازينون (3.3 مجم ل⁻¹) مع فيتامين ج أوفيتامين ه أظهرت الخلايا الخلايا الكبدية. الأسماك المخلايا عشر و النويات كثيفة وزيادة في عدد القطيرات الدهنية بأحجام مختلفة في سيتوبلازم الخلايا الكبدية. الأسماك المعرضة للديازينون (3.3 مجم ل⁻¹) مع فيتامين ج أوفيتامين ه أظهرت الخلايا الكبدية وي الشكل الطبيعي للميتوكوندريا والشبكة الإندوبلازمية المحببة. وكذلك زياة القطيرات الدهنية في المترجاع في الشكل الطبيعي للميتوكوندريا والشبكة الإندوبلازمية المحببة. وكذلك زياة القطيرات الدهنية في الخلايا الكبدية للأسماك المعرضة الديازينون (3.1 محم ل⁻¹) مع فيتامين ج أوفيتامين ه أظهرت الخلايا الكبدية وي الشكل الطبيعي للميتوكوندريا والشبكة الإندوبلازمية المحببة. وكذلك زياة القطيرات الدهنية في المعرضة الديازينون (3.1 محم ل⁻¹) مع فيتامين ج أوفيتامين ه أظهرت كم المعرضة الديازينون (3.1 محم ل⁻¹) مع فيتامين ج أوفيتامين ه أطهرت كبد الأسماك المعرضة الديازينون (3.1 محم ل⁻¹) مع فيتامين ج أوفيتامين ه ألفيرات الدهنية في الخلايا الكبدية للأسماك المعرضة. أظهرت كبد الأسماك المعرضة للديازينون (3.1 محم ل⁻¹) مع فيتامين ج و فيتامين ه أن الشبكة الإندوبلازمية المحببة كانت مرتبة في توازي ومحيطة للديانواة كما ان بعض الميتوكندريا إستعادة المظهر الطبيعي لها.

الكلمات المفتاحية: Clarias gariepinus. كبد. التركيب الدقيق.

¹ قسم علم الحيوان، كلية العلوم، جامعة مصراته، ليبيا. ² قسم علم الحيوان، كلية العلوم، جامعة أسيوط، مصر. ³ قسم علم الحيوان، كلية العلوم، جامعة أسيوط، مصر.

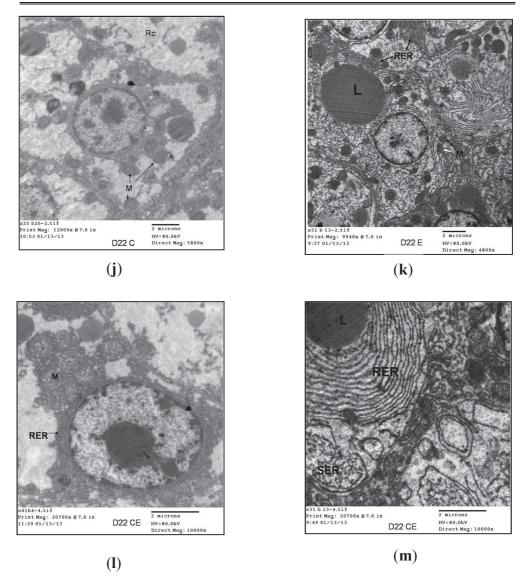


Fig. 2. An electron micrograph of fish hepatocyte (**g-m**): **g**, exposed to 3.3 mgL⁻¹ of diazinon for 28 days, exposed to 3.3 mgL⁻¹ of diazinon plus (**h**, **j**) vitamin C. **k**, vitamin E and (**l**, **m**) vitamin C and vitamin E for 28 days. Lipid droplets (L) residual body (R), myelin body (MB), rough endoplasmic reticulum (RER), mitochondria (M), dumbbell-like of mitochondria (MD), rarefied cytoplasm (RC) and smooth endoplasmic reticulum (SER).

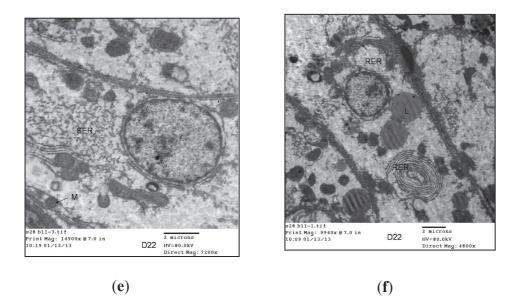
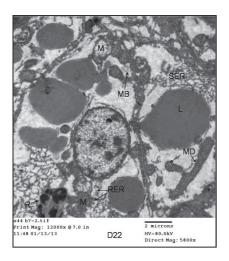
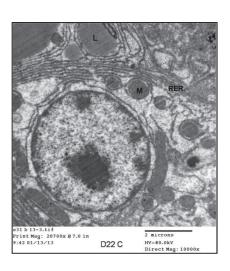


Fig. 1. An electron micrograph of fish hepatocyte (**a-f**): **a**, control, (**b-f**) exposed to 3.3 mgL^{-1} of diazinon for 28 days. Nucleus (N) with peripheral heterochromatin (H) parallel cisternae of the rough endoplasmic reticulum (RER) glycogen (G), mitochondria (M), large rarefied areas of cytoplasm (RC), smooth endoplasmic reticulum (SER) and large lipid droplets (L).

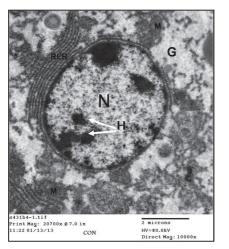




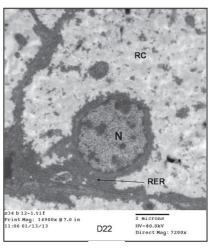
(g)

(h)

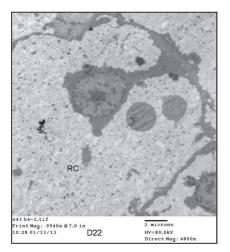
Index



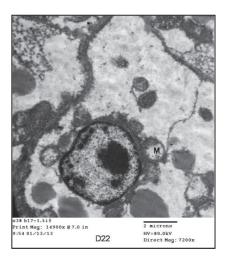
(a)



(b



(**c**)



(**d**)

- [27] Norrgren, L.; Andersson, T. and Bjork, M. Liver morphology and cytochrome P450 activity in fry of rainbow trout after microinjection of lipid soluble xenobiotics in the yolk sac embryos. Aquat. Toxicol., Vol. 26: 307 316. (1993).
- [28] Engwall, M.; Brunstrom, B.; Brewer, A. and Norrgren, L. Cytochrome contaminated sediment extracts following microinjection of rainbow trout sac fry. Aquat. Toxicol., Vol. 30: 331 342. (1994).
- [29] Biagianti-Risbourg, S.; Bastide, A. Hepatic perturbations induced by a herbicide (atrazine) in juvenile grey mullet *Liza ramada* (Mugilidae, Teleostei): an ultrastructural study J. Aquac. Toxicol., Vol. 31(3): 217-229. (2005).
- [30] Cheville, N. F. Ultrasturctural pathology. Iowa State University Press, Ames. (1994).

subacute exposure to PCB. J. Environ. Pathol. Toxicol., 2: 953-963. (1979).

- [20] Braunbeck, T.; Storch, V. and Bresch, H. Species specific reaction of liver ultrastructure in zebra fish (*Brachydanio rerio*) and trout (*Salmo gairdneri*) after prolonged exposure to 4-Chloroaniline. Arch. Environ. Contam. Toxicol., 19: 405- 418. (1990).
- [21] Heining, P. and Hoffmann, R. W. Light and electron microscopical studies on the prolonged toxicity of trichloethylene on rainbow trout (*Oncorhynchus mykiss*). Exp. Toxicol. Pathol., 45: 167-176. (1993).
- [22] Braunbeck, T.; Storch, V. and Nagel, R. Sex-specific reaction of liver ultrastructure in zebra fish *Brachydanio rerio* after prolonged sublethal exposure to 4 nitrophenol. Aquat. Toxicol. (Amst.), Vol. 14(3): 185-202. (1989).
- [23] Steiner, J.W. and Baglio, C. M. Electron microscopy of the cytoplanaphthlisothio-cyanate-induced cirrhosis. Lab. Invest., 12: 765-790. (1963).
- [24] Hawkes, J. W. The effects of xenobiotics on fish tissues: Morphological studies. Fed. Proc., Vol. 39: 3230-3236. (1980).
- [25] Tripathi, C. L. and Shukla, S. P. Enzymatic and ultrastructure studies in a freshwater catfish: Impact of methyl parathion. J. Biomed. Environ. Sci. Vol. 3: 166-182. (1990).
- [26] Khidr, B. M.; Mekkawy, I. A. A.; Harabawy, A. S. A. and Ohaida, A. M. I. Effect of lead nitrate on the liver of the cichlid fish (*Oreochromis niloticus*): A light microscope study. Pakis. J. Biol. Sci., Vol. 15(18): 854-862. (2012).

vitamin C and vitamin E on some haematological, biochemical and histopathological characteristics of *Clarias gariepinus*. Thesis of PhD, Uni. Assu. Egy. (2013).

- [13] Phillips, M. J.; Poucell, S.; Patterson, J. and Valencia, D. The Liver An Atlas and Text of Ultrastructural Pathology. Raven Press, New York. (1987).
- [14] Dellmann, H. D. and Eurel J. l, Textbook of Veterinary Histology. 5th Edn., Lippicott Williams and Wilkins, Baltimore, MA., USA., ISBN-10: 0683301683, 380 pp. (1998).
- [15] Weis, P. Ultrastructural changes induced by low concentrations of DDT in the livres of the zebra fish and the guppy. Chem. Biol. Interaction, Vol. 8:25-30. (1974).
- [16] Lipsky, M. M.; Klaunig, J. E. and Hinton, D. E. Comparison of acute response to polychlorinated biphenyl in liver of rat and channel cat fish. A biochemical and morphological study. J. Toxicol. Environ. Health, 4: 107-121. (1978).
- [17] FÖrlin, L.; Haux, C.; Karlsson-Norrgren, L.; Runn, P. and Larsson, A. Biotransformation enzyme activities and histopathology in rainbow trout *Salmo gairdneri* treated with Cadmium. Aquat. Toxicol., 8: 51-64. (1986).
- [18] Ghadially, F. N. Ultrastructural pathology of the cell and matrix, Vols 1+11. Butterworths, London, Boston, Singapore, Sidney, Toronto. (1988).
- [19] Klaunig, J. E.; Lipsky, M. M.; Trump, B. F. and Hinton, D. E. Biochemical and ultrastructural changes in teleost liver following

contaminant-related stress in fish. J. Aquat. Ecosyst. Stress Recovery. Vol. 6: 75-86. (1997).

- [6] Gernhofer, M.; Pawet, M.; Schramm, M.; Müller, E. and Triebskorn, R. Ultrastructural biomarkers as tools to characterize the health status of fish in contaminated streams. J. Aquat. Ecosyst. Stress Recovery, Vol. 8: 241-260. (2001).
- [7] Fanta, E.; Rios, F. S.; Romao, S.; Vianna, A. C. C. and Freiberger, S. Histopathology of the fish *Corydoras paleatus* contaminated with sublethal levels of organo-phosphorus in water and food. J. Ecoto. Environ. Saf., Vol. 54: 119-130. (2003).
- [8] Hinton, D. E. and Lauren, D. J. Integrative histopathological approaches to detecting effects of environmental stressors on fishes. Am. Fish. Soc. Symp., 8: 51-66. (1990).
- [9] Asztalos, B.; NemcsÓk, J.; Benedeczky, I.; Gabriel, R.; SzabÓ, A. and Refaie, O. J. The effects of pesticides on some biochemical parameters of carp (*Cyprinus carpio* L). J. Arch. Environ. Contam. Toxicol., Vol. 19: 275-282. (1990).
- [10] Braunbeck, T. and Volkl, A. Induction of biotransformation in the liver of eel (*Anguilla Anguilla* L.) by sublethal exposure to dinitro-ocresol: An ultractructure and biochemical study. J. Ecotoxi. Environ. Saf., Vol. 21: 109-127. (1991).
- [11] Melo, g. C.; Donatti, L.; Rudniki, C. A. M. and Fanta, E. Hepatic alternations in the *Rhamdia quelen* contaminated with Folidol 600. J. Ecot. Environ. Safe. Vol. 71: 821-829. (2008).
- [12] Alhemmali, E. M. E.; abdallah, B. M. and Usama, M. M. effects of the insecticide Diazinon and interactions with supplementations of

decrease in sodium and potassium pumps followed by the accumulation of water [30].

Acknowledgment

We are grateful to Dr. Nasreddin Rajab Rhouma, staff member in Faculty of Science Misurata University, for correcting the manuscript.

References

- Wester, P. W. and Canton, J. H. The usefulness of histo-pathology in aquatic toxicity studies. J. Comp. Biochem. Physiol. Vol. 100: 115-117. (1991).
- [2] 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).
- [3] 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).
- [4] 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.; Mehrle, P. and Bergman, H. (Eds.), Lewis Publishers, Boca Raton, 155-195. (1992).
- [5] Schwaiger, J.; Wanke, R.; Adam, S.; Pawert, M.; W., H. and Triebskorn, R. The use of histopatological indicators to evaluate

Similar observation was noted in several fishes after exposure to some heavy metals and pesticides [15-17]. The proliferation of smooth endoplasmic reticulum following toxic stress is known to be a general sign of intoxication and it is related to detoxification processes observed in some mammalian tissues [13, 18] and fish [19, 20, 10].

One of the most noticeable ultrastructural finding in liver in diazinon-exposed fishes was circular arrays of rough endoplasmic reticulum. This finding was detected in rainbow trout after exposure to trichloroethylene [21] and in C. gariepinus from polluted area in lake Mariut [11]. However, circular ER arrays could not be detected in Zebra fish *Brachydanio rerio* and trout *Salmo gairidneri* after exposure to 4 chloroaniline exposure [22]. Circular ER arrays were suggested to indicate of necrotic degenerative changes [23].

In the present study, hepatocytes of *C. gariepinus* exposed to diazinon showed degeneration of mitochondria cristae. This result was reported by [24-25]. This ultrastructural observation in fish hepatocytes may be a common response to various chemical stressors [26, 27, 11]. An increase in the number of lipid droplets in the cell cytoplasm was observed in diazinon-exposed fish. Similar observation was also noted in other fish species following exposure to several toxicants such as mullet *Liza ramada* [28], white sea bass *Lates calcarifer* [3] and cichlid fish *Oreochromis niloticus* [27]. A large increase in the number of lipid droplets could be attributable to the decline of protein synthesis that accompanies hepatocytes injury which blocks utilization of lipid protein conjugation [29]. In diazinon exposed fish, most hepatocytes exhibited rarefied cytoplasm. This could be due to cell organelle degeneration, especially mitochondria with subsequent

parallel cisternae. Large and small-sized lipid droplets can be observed in the cytoplasm (Fig. 2h). Other hepatocytes revealed the occurrence of areas of rarefied cytoplasm. Some mitochondria appeared degenerated. In addition, numerous lipid droplets of varying sizes could be observed in the cytoplasm (fig. 2j).

In the hepatocytes, mitochondria retained their original structure after fishes exposed to diazinon (3.3 mg L^{-1}) plus vitamin E (100 mg/kg). Rough endoplasmic reticulum was arranged parallel or concentric cisternae. Increased number and size of lipid droplets could be observed in the hepatocytes. Besides, proliferation of smooth endoplasmic reticulum was observed in the cytoplasm of liver cells (Fig. 2k).

After fish exposed to diazinon (3.3 mg L^{-1}) plus vitamin C (50 mg/kg) and vitamin E (100 mg/kg), observed that (fig. 2l) the rough endoplasmic reticulum was arranged in parallel cisternae around the nucleus. This figure also revealed swollen mitochondria with distructed cristae. In other hepatocytes the rough endoplasmic reticulum was arranged in concentric cisternae. Proliferation of smooth endoplasmic reticulum was encountered in the cytoplasm and increased sizes of lipid droplets could be observed in the cytoplasm (Fig. 2m). In the present study showed that, the treatment with vitamin C and/or vitamin E improved to some extent the ultrastructural alterations of the hepatocytes.

Discussion

The liver is the largest gland in the body and is characterized by a multiplicity of complex function [13, 14]. In the present study, the hepatocytes showed a proliferation of smooth endoplasmic reticulum.

centrally located nuclei were observed. Some mitochondria were scattered among the staks of cisternae of rough endoplasmic reticulum (Fig. 1e). The hepatocytes also revealed the appearance of concentric arrays of rough endoplasmic reticulum enclosing mitochondria (Fig. 1f). Proliferation of smooth endoplasmic reticulum in the form of irregular network of anastomosing short tubules was encountered in the cytoplasm of these hepatocytes. Besides, numerous large lipid droplets were observed (Figs. 1e, f, 2g).

Table 1. The fish groups exposed to diazinon doses (1.1 and 3.3 mgL⁻¹), vitamin C (50 mg/kg BW), vitamin E (100 mg/kg BW), and their combinations.

C=Control, VC=Vitamin C, VE=Vitamin E, D1 and D2= Diazinon doses.

Treatment	С	VC	VE	VC+VE	D1	D1+VC	DI+VE	D1+VC+VE	D2	D2+VC	D2+VE	D2+VC+VE
Number of fish	8	8	8	8	8	8	8	8	8	8	8	8
Diazinon (mg/L)	0	0	0	0	1.1	1.1	1.1	1.1	3.3	3.3	3.3	3.3
Vitamin C (mg/kg)	0	50	0	50	0	50	0	50	0	50	0	50
Vitamin E (mg/kg)	0	50	100	100	0	0	100	100	0	0	100	100

Some hepatocytes revealed that mitochondria restored their normal

appearance after fishes exposed to diazinon (3.3 mg L⁻¹) plus 50 mg/kg vitamin C (50 mg/kg). Rough endoplasmic reticulum was arranged in

transmission electron microscope (J,100 CXII) operated at 80 kv, Electron Microscope Center, Assiut University, Egypt.

Results

Electron microscope revealed that the nucleus of the hepatocyte had a regular outline and small irregular clumps of randomly arranged heterochromatin. Stacks of rough endoplasmic reticulum, comprising parallel cisternae enveloped the nucleus. The hepatocytes of control fishes were virtually poor in smooth endoplasmic reticulum. Mitochondria appeared elongate or circular and had dense matrix. Glycogen granules were abundant in control fish hepatocytes (Fig. 1a).

After treatment with 50 mg/kg vitamin C and/or 100 mg/kg vitamin E and their combinations observed that no histopathological changes and the hepatocytes were similar to that of the control ones (Fig. 1a). Treatment with 1.1 and 3.3 mgL⁻¹ diazinon for 14 and 28 days observed that the histological changes in fishes exposed to high concentration (3.3 mgL⁻¹) were similar to those observed in fishes exposed to low concentration (1.1 mgL⁻¹).

Examination of liver tissue sections of fish exposed to 3.3 mgL⁻¹ diazinon for 28 days showed some hepatocytes containing round or irregular nuclei with widely dispersed heterochromatin and marginated dense nucleoli. The hepatocytes revealed marked large areas of rarefied cytoplasm which displayed a diffusely mottled appearance (Figs. 1b, c) and few individual profiles of rough endoplasmic reticulum around the nucleus as well as mitochondria with dense matrix and disintegrating cristae (Figs. 1b, d). In other hepatocytes, oval nuclei with marginated heterochromatin and

3.3 diazinon, (D2) mgL⁻¹ as 1/10 and 3/10 of LC₅₀ (According to [12] the LC₅₀ value was 11.75 mgL⁻¹ for 96h). Vitamin C (Vit.C) (50 mg/Kg) addad into aquariums and the diets (maize and soybeans, 15 g/kg fish) were pelleted after addition of vitamin E (Vit.E) dose for the treated groups and the addition of suitable amounts of molasses and water (Table 1). The diets were dried at room temperature and stored in small bags for fish feeding. Doses were prepared and added constantly to the aquarium for 4 weeks. The used water was replaced daily with the required amount of stock solution to prevent deterioration of water quality and replenish diazinon levels.

Ultrastructural study

After treatment, both the experimental and control fishes were sacrificed at the end 14^{th} and 28^{th} day. The liver tissue was excised out from control and treated fish groups (4 surviving fish of each group). Proper sized samples (1mm cubes) from the previous tissues were immediately fixed by immersion in 4% glutaraldehyde in 0.1 M cacodylate buffer for 24 hour at 4 $^{\circ}$ C then rinsed in 0.1 M cacodylate buffer. Tissues were postfixed in 1% osmium tetraoxide for 1-2 hours at 4 $^{\circ}$ C; the specimens were washed with cacodylate buffer for few minutes several times and subsequently dehydrated in upgraded ethanol series. Embedding of the processed tissues was carried out in Epon 812. Tissue blocks were sectioned at 1 μ m (semithin sections) and stained with toluidine blue. Semithin sections were examined with TEM to identify the affected areas (or the histopathologic regions) and accordingly ultrathin sections were prepared. Sections were stained with uranyl acetate and lead citrate and examined under

According to the aforementioned findings, the present work was suggested and aimed to studying the effect of diazinon and its interaction with supplementation of vitamin C and vitamin E histopathology of ultrastructure investigation of the liver of the Nile catfish, *C. gariepinus*.

Materials and Methods

Specimens collection

Ninety six healthy fish of the Nile catfish, *Clarias gariepinus* (weighing $300 \pm 15g$) were collected from the Nile River at Assiut, Egypt (March 2011). Fishes immediately transported to the laboratory in the Department of Zoology, Faculty of Science, Assiut University. The experimental fishes were reared in aerated glass tanks (160 L capacity) and acclimatized for two weeks before being used in the experimental study. The experimental fishes fed pellets at a rate of 2-3 % of wet weight twice daily. Feces and residual food were aspirated regularly. The water temperature, pH and dissolved oxygen (DO) concentration were measured daily (22.5 ± 1.33 °C, 6.65 ± 0.19 pH and 6.75 ± 1.40 mg/L DO).

Chemicals

The present study used diazinon (chemical product identification: Product Name: Diazinon ($C_{12}H_{21}N_2O_3PS$) or, Chemical Name: O,O-diethyl 0-2-isopropyl-6-methyl (pyrimidine-4-yl) (m. wt. 304.35), phosphorothioate form: Liquid, Colour: Dark brown, Odour: Organophosphate odour from Rayfull Holding Co., LTD. China.

Stock solution (1,000 ppm) of diazinon was prepared and stored in clean glass bottles and diluted to concentrations of 1.1 diazinon, (D1) and

Introduction

Histopathological changes have been widely used as biomarkers in the evaluation of the health of fish exposed to contaminants, both in laboratory [1-3] and field studies [4, 5]. One of the great advantages of using histopathological biomarkers in environmental monitoring is that this category of biomarkers allows examining specific target organs, including gills, kidney and liver, that are responsible for vital functions, such as respiration, excretion and the accumulation and biotransformation of xenobiotics in the fish [6]. Furthermore, the alterations found in these organs are normally easier to identify than functional ones [7], and serve as warning signs of damage to animal health [8].

Used electron microscopy for studying the effect of three pollutants on liver tissue of *Cyprinus carpio* [9] revealed the presence of damaged parenchymal cells with transparent cytoplasm, myelin figures, and altered mitochondria, rough endoplasmic reticulum (rER) and Golgi apparatus. [10] found some Ultrastructural altrations in hepatocytes of common carp *Cyprinus carpio* exposed to endosulfan. Alterations in hepatocytes such as enlargement of the nucleolus, increase in number and size of both Golgi flolds and rER lamellae, as well as proliferation of peroxisomes and lysosomes were observed. In addition, pathological processes in the liver were evident by glycogen and lipid depletion, invasion of phagocytic macrophages, and accumulation of myelinated bodies in endothelial cells of hepatic sinusoids. [11] indicated that loss of cellular contour, pyknotic nucleus, decharacterization of the endothelium and of the rough endoplasmic reticulum were observed by transmission electronic microscopy after exposure of *Rhamdia quelen* to organophosphate.

Effects of the insecticide Diazinon and its interactions with supplementations of vitamin C and vitamin E on ultrastructure of liver of Clarias gariepinus in Assuit, Egypt

Esmail Mohamed Alhemmali¹ Abdallah, Mahmud Baker² Usama Mahmud Mohamed²

Abstract

In the presents study, the histological alterations in liver of *Clarias gariepinus* were studied by electron microscope. The most conspicuous pathological changes in the hepatocytes after fish exposed to diazinon for 14 and 28 days (1.1 and 3.3 mgL⁻¹) were irregular nuclei, marginated dense nucleoli and increased number and sizes of lipid droplets in the cytoplasm of hepatocytes. Fish exposed to diazinon (3.3 mgL⁻¹) plus vitamin E or vitamin C showed the mitochondria retained their original structure and rough endoplasmic reticulum was arranged parallel or concentric cisternae. whoever, increased number and sizes of lipid droplets in the hepatocytes of fish excremental. The liver of fish exposed to diazinon (3.3 mgL⁻¹) plus vitamin C and Vitamin E showed rough endoplasmic reticulum was arranged in parallel cisternae around the nucleus and some mitochondria restored their normal appearance.

Keywords: Diazinon. Carias gariepinus. Liver. Ultrastructure.

¹Zoology Department, Faculty of Science, Misurata University, Libya.

Corresponding author: dresmailalhemmali@yahoo.com

²Zoology Department, Faculty of Science, Assiut University, Egypt.

Contents

No.	Торіс								
1	Effects of the insecticide Diazinon and its interactions with								
	supplementations of vitamin C and vitamin E on								
	ultrastructure of liver of Clarias gariepinus in Assuit,								
	Egypt								
	Esmail Mohamed Alhemmali, Abdallah, Mahmud Baker and								
	Usama Mahmud Mohamed								
2	Cr effect on SE acquired contrast of doped semiconductors								
	and its interpretation								
	F. N. Zaggout, Suad M. Abuzariba and J. A. Khaliel								
3	A Numerical Study of Decay Rate Scaling in time –	35							
	periodic Flows								
	Fatma Altuhami Noah Zaggout								
4	Promotive effect of Arbuscular Mycorrhizal Fungi,	45							
	nitrogen fixing and phosphate-solubilizing bacteria on								
	Soybean growth								
	Faraj A. Abushaala, Abdalhamid S. Banni and Mohamed M. Alsoul	65							
5	Rain water as drinking source and human health Study of								
	bacterial and chemical contents								
-	Eltaweel Mohamed Abdallah								
6	Prevalence of Hepatitis B and Hepatitis C Among Blood								
	Donors of Misurata City-Libya								
	Mohamed Ali Alghazal, Tamalli, M and ASTEAL, F. A.								
7	Effect of some Plant Extracts on Morphological	91							
	Characteristic, Spores Number and Disease Severity of								
	Apergillus niger								
0	Elgubbi, H., Abushaala, F., Take, I., Elfagiah, L. and Elmeheshi, F	117							
8	The Adsorption and Decomposition of Formic Acid on	115							
	Cu{100} and Cu{100}Pt Surfaces using Temperature								
	Programmed Reaction Spectroscopy (TPRS)								
	Hamid M. Younis and Ehab Alshamaileh	141							
9	Synthesis and investigation of the RedOx potentials for								
	some fluorene derivatives								
	Ramadan Ali Bawa	1							

Correspondences:

Journal of Science, Faculty of Science, Misurata University, PO Box 2478, Misurata, Libya.

Email: journalofscience2013@gmail.com

Journal of Science

Biannual Refereed Academic Journal

Issued by

The Faculty of Science

Vol. 1

Issue 1 August 2014



حلة العلوم

سة العلوم

جامعة مصراتة

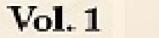
افسنة الأولى (1) 14 20

Journal of Science

Biannual and Refereed Academic Journal



Published by The Faculty of Science Misurata University



Issue 1

August 2014