



مجلة المختار للعلوم

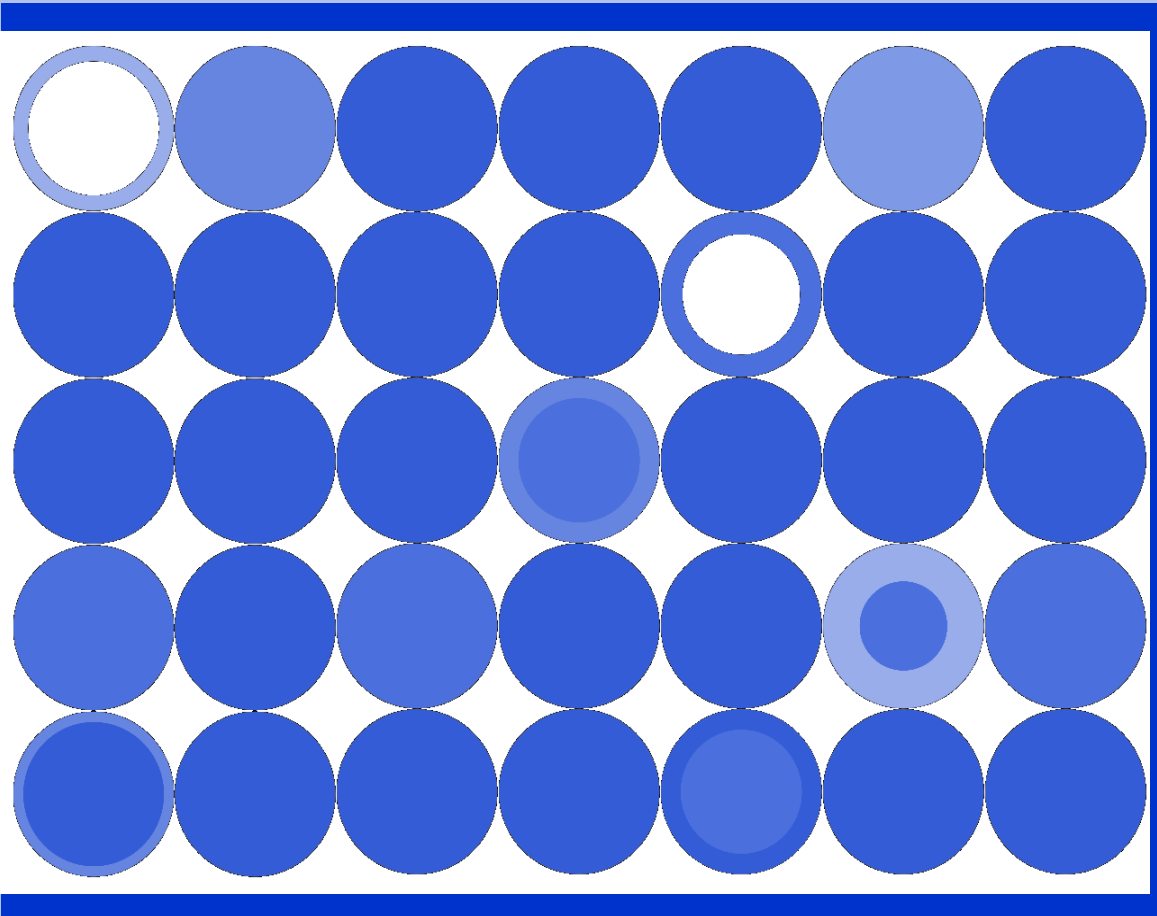
AL-MUKHTAR JOURNAL OF SCIENCES

مجلة علمية محكمة، المجلد الثامن والعشرون، العدد الأول، 2013

Refereed Scientific Journal, Volume (28), No. 1, 2013

تصدر عن جامعة عمر المختار، البيضاء، ليبيا.

Published by Omar Al-Mukhtar University, Al Bayda, Libya



مجلة المختار للعلوم



جامعة عمر المختار
البيضاء، ليبيا

مجلة علمية محكمة، المجلد الثامن والعشرون، العدد الأول، 2013

تصدر عن جامعة عمر المختار، البيضاء، ليبيا.



جامعة عمر المختار

مجلة المختار للعلوم

رقم الايداع في المكتبة الوطنية 280/2013/بنغازي

جميع حقوق محفوظة للمؤلف (المؤلفون) ، وتخضع جميع البحوث المنشورة بالمجلة لسياسة الوصول المفتوح (المجاني) ويتم توزيعها بموجب شروط ترخيص إسناد المشاع الإبداعي (CC BY-NC 4.0)، والذي يسمح بالنسخ وإعادة التوزيع للأغراض غير التجارية.

جامعة عمر المختار - البيضاء - ليبيا

هيئة التحرير

رئيس هيئة التحرير

د. فؤاد سالم أكريم
كلية الزراعة

المحرر التنفيذي

د. عطية على العمامي
كلية الزراعة

الأعضاء

د. جلال محمد المنفي
كلية العلوم

د. نجاح سليمان عبدالله
كلية العلوم

د. نواره علي محمد
كلية الزراعة

د. حسن ابراهيم فضيل
كلية الطب

د. عمر بن علي خلف الله
كلية الهندسة

د. المهدي محمد أكريم
كلية الطب البيطري

د. ناجي فرج أدريس
كلية الصيدلة

الإخراج والتصميم الفني

د. السنوسي بوفارس

مجلة محكمة تصدر عن جامعة عمر المختار، البيضاء، ليبيا

المجلد الثامن والعشرون، العدد الأول، 2013

بريد إلكتروني: omu.journal@gmail.com

ص.ب. 919 البيضاء - ليبيا، فاكس: +218 69 463 7053



PAGES

1-15

16-28

29-38

39-45

49-59

60-69

70-83

82-99

100-108

109-117

PAPERS

Adsorption Equilibria of an Insecticide Diazinon onto Natural Clay

Mohammad S. El-Geundi and Assanousi A. Abufares

Adsorption Kinetics of an Insecticide Diazinon onto Natural Clay

Mohammad S. El-Geundi^a and Assanousi A. Abufares^a

Green's Function Method for Ordinary Differential Equations

Fouad A. Zein Elarab and Abdassalam B. Aldaikh

The Accuracy of the Electrocardiogram in Identifying Chronic Heart Failure due to Left Ventricular Systolic Dysfunction

Hanan G. K. Altalhi and Asgad A. Abdalgbar

Adsorption Isotherm of an Insecticide Methomyl onto Natural Clay

Mohammad S. El-Geundia and Assanousi A. Abufaresa

تأثير درجات الحرارة ونوعية الغذاء وفترات التربية (الزمن) وتداخل هذه العوامل على تكاثر سوسة الارز

عبدالرحمن الفيتوري، عبدالحميد حسن المبروك وعبدالباقي محمد العلي

التأثير التثبيطي لمستخلصات نباتات الأكليل، الداتورة والقباز ضد بعض من البكتريا والفطريات الممرضة للنبات

نواره علي محمد وفوزية مفتاح عبدالسلام

تأثير مستخلص نبات المرسين على الدم في الجرذان فريدة حسين بوهنتيرة، نوره إبراهيم الزاعل، عبد السلام موسى بوالحاج وسعد الغرياوي

تأثير تداخل درجات الحرارة ونوع الغذاء وفترات التربية ونوع الحشرة على تكاثر سوسة الارز وخنفساء الطحين الصدائنية

عبدالرحمن الفيتوري¹

دور منظمات النمو ومضادات الأكسدة في تقليل الإصابة بالعفن الرمادي المتسبب عن الفطر على البصل

زهرة ابراهيم الجالي، نواره علي محمد وأمينة أمبارك لأريد



Al Mukhtar Journal of Sciences
Vol (28), No. (01), Year (2013) 1-15
Omar Al Mukhtar University, Al Bayda, Libya.
National Library No.: 280/2013/Benghazi

Adsorption Equilibria of an Insecticide Diazinon onto Natural Clay

Mohammad S. El-Geundi^a and Assanousi A. Abufares^a

^aChemical Engineering Department, Faculty of Engineering, Omar Al-Mukhtar University, Libya. Email: elgandy1949@yahoo.com; assanousi@hotmail.com

DOI: <https://doi.org/10.54172/mjsc.v28i1.137>

Abstract

Adsorption isotherm has been investigated for the adsorption of diazinon onto natural clay. The influence of particle size range of natural clay on the adsorption capacity has been studied with three different ranges. The results showed that the adsorption capacity of the natural clay increased from 4.9 mg/g (65.5% removal) to 6.1 mg/g (81.0% removal) for decreasing the particle diameter from 500-710 μm to 250-355 μm . The experimental results have been fitted with the Langmuir, Freundlich and Redlich-Peterson models. It is clear from the results that the Freundlich model fits the experimental data significantly better than the Langmuir and Redlich-Peterson models.

الملخص العربي

تعتبر مشكلة تلوث المياه بالمبيدات من أهم المشكلات التي شغلت منظمة الصحة العالمية وكذا العلماء لما لهذه المشكلة من أضرار على صحة الإنسان والحيوان والكائنات البحرية. وتهدف هذه الدراسة إلى إمكانية استخدام الطفلة الطبيعية في إزالة المبيدات وبخاصة المبيد الحشري (diazinon) من المحاليل المائية وتعتبر الطفلة الطبيعية مادة مازة رخيصة جدا ومتوفرة بكثرة. ولقد أجريت تجربة لدراسة تأثير الحبيبات (ثلاث مستويات) على سعة المادة المازة. وأوضحت النتائج أن زيادة سعة الاتزان على الطفلة من 5.5% إلى 1%؛ إزالة عندما نقص حجم الحبيبات من 700- 00 إلى 355- 50 ميكرومتر. وقد تم تحليل النتائج المعملية لعملية الاتزان بواسطة نماذج الرياضيات المعروفة (لانجمير، فرويندليك، بيترسون). وقد تبين من الدراسة أن النتائج المعملية تتوافق إلى حد كبير مع نموذج فرويندليك ومنه أمكن الحصول على

Received, May 15, 2012; accepted, April 09, 2013

© The Author(s). This open access article is distributed under a CC BY-NC 4.0 license.

الثابت الخاصة به لاستخدامها في تحديد حركية الامتزاز. وقد خلصت الدراسة الى أنه يمكن استخدام الطفلة الطبيعية كمادة مازة رخيصة ومتوفرة محليا لإزالة المبيد الحشري (iazinon) من المحاليل المائية بحجم حبيبات من 250 – 355 ميكرومتر.

Keywords *Natural clay, diazinon, Adsorption isotherm, Adsorption isotherm models.*

1. Introduction

Water is a basic need of life and is used in many ways to cater the needs of daily life, so the control of water pollution is one of today's major of scientific activity. Indiscriminate use of pesticides leads to the contamination of soils, surface and ground waters. Numerous cases of pesticide residues have been reported in the literature (Halder et al. 1989). Pesticides, which indeed seem indispensable for the nutrition of mankind, take a special place among the environmentally problematic substances. Small quantities of the pesticides may enter the water environment through drift, leaching and run-off from nearby applications. Also, pesticides can enter water through spills, leaks and back-siphoning from nearby mixing, loading, storage and equipment cleanup sites and improper disposal of pesticides, reinstates and containers. Pesticides may cause injury to non-target organisms directly or may leave a residue that causes later injuries. Natural water, viz. lakes, rivers, streams and oceans have been reported to be contaminated with residue of various pesticides (Rao 1996; Hatfield et al. 1996). The ground water contamination due to pesticides has also been reported (Alam 1996). The contamination of water ponds, rivers and ground water sources with various pesticides and herbicides is posing a direct threat to human health.

Most of the previous works have focused on the removal of pesticides from water by the more traditional and more expensive methods such as cation exchange (Weber et al. 1968), and dialysis (Devitt and Wiesner 1998). Advanced oxidation processes (Greenberg et al. 2002) using hydrogen peroxides often ineffective because carbonate and bicarbonate ions, which are abundant in all natural water, react as strong free radical scavengers, also using chlorine dioxide, several degradation products of environmental toxic impact are produced. Pesticides are not completely degraded into inorganic compounds such as CO₂ by ozonation (Bonne et al. 2000), these findings suggested that the breakdown products of pesticides remain in water after treatment and require complementary operations and are not economical. Beside oxygen also nitrates present in natural water is a very effective scavenger for reducing and oxidizing species formed by ionizing γ -irradiation (Nathalie et al. 1999). The use of enzymes to detoxify wastewater failed to attract much attention due to the high cost of enzyme-based systems (Kauffmann et al. 2000). Filtration through membranes

needs another method such as oxidation reaction catalyzed by enzyme to transform the pesticide into an insoluble product, so that this method is highly cost (Boussahel et al. 2000).

Compared with the above methods, adsorption of different pesticides onto activated carbon and clay minerals has demonstrated efficiency and economic feasibility and gained high favorability for removing pesticides that are chemically and biologically stable (Mangat and Elefsiniotis 1999).

The basic object of the present paper was to determine the effectiveness of natural clay in the purification of solutions containing an insecticide diazinon. The scope of the investigation includes characterization of natural clay and batch studies to evaluate the adsorption capacity. The work is directed primarily towards studying the adsorption isotherm as well as the effect of particle size of natural clay on the adsorption capacity. The isotherm data have been analyzed using three models, viz. the Langmuir, Freundlich and Redlich-Peterson. A comparison of the experimental adsorption data with theoretical isotherms were studied in order to develop a model which both accurately represents the experimental adsorption results and could be used for design purposes.

2. Experimental

The adsorbate used in this study was the insecticide diazinon. The chemical structure of diazinon is shown in Fig. 1.

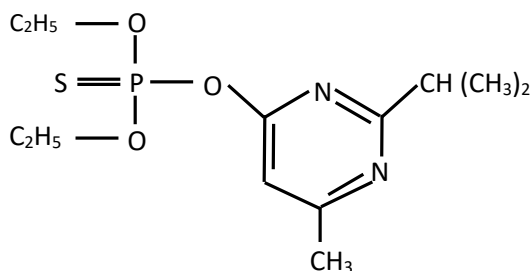


Fig. 1. Chemical structure of diazinon.

The adsorbate diazinon used in this study was supplied by Egyptian Company for Chemical and Pharmaceuticals (ADWA), Tenth of Ramadan city, Egypt. Diazinon was prepared as stock solution of concentration 40 mg.dm^{-3} and was subsequently diluted to required concentrations using distilled water. The concentration of diazinon in aqueous solutions was determined using a Spectrophotometer (Buck Scientific, Inc. model 390). All measurements were made at the wavelength corresponding to

maximum absorbance, λ_{\max} , which is 248 nm for diazinon. Dilutions of concentrated samples were undertaken when the absorbance exceeded 0.6 to give accurate results.

The natural clay used in the present study was crushed and sieved through different standard sieves into various particle size ranges. The clay particle size fractions obtained were vigorously stirred in 6 Vol. % H_2O_2 solution (5 ml.g⁻¹ sample), and then in (2 N) CH_3COOH solution (5 ml/g sample) at 90°C to eliminate organic and carbonaceous materials, respectively (El-Geundi et al. 1995). The sample was then filtered, washed thoroughly with distilled water and finally dried at 105°C. The dried material was ground to pass through screens and stored in sealed containers to use. The chemical composition of natural clay used was found to be as; silica (54.15%) and alumina (20.33%) are the major constituents of the natural clay while other metal oxides are presenting traces or small amounts. The silica: alumina ratio ($\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$) for natural clay used was quite low (2.66) and this is an important parameter which governs the uptake of adsorbates. The mineralogical analysis of the natural clay under test revealed that it consists approximately of 51% Kaolinite, 46% montmorillonite, and 3% illite.

Adsorption isotherms were determined by the bottle-point method (El-Geundi 1990 & 1991). The adsorption capacity of the natural clay for diazinon were determined by contacting a constant mass of (0.1 g) clay with a fixed volume (50 ml) of diazinon solution, the latter having a range of concentrations (5-40 ppm). The clay / diazinon solution were placed in sealed glass bottles in a Griffin constant temperature shaker bath at constant agitation.

3. Results and Discussion

3.1 Characterization of Clay

The porosity characteristics as well as the chemical composition of adsorbent, play an important role in adsorption processes. The porosity (ϵ_p), the mean pore radius ($\bar{r}_{p_{\max}}$), and the solid-phase density (ρ_s) of the natural clay were determined using a mercury Porosimetry and specific gravity bottle respectively and the values obtained were $\epsilon_p=0.37$, $\bar{r}_{p_{\max}} = 32 \text{ \AA}$, and $\rho_s=2.35 \text{ g.cm}^{-3}$.

From mercury Porosimetry the following values were obtained for the dry natural clay:

$$\begin{aligned} V_p &= 0.083 \text{ cm}^3.\text{g}^{-1} \\ V_{\text{macro}} &= 0.069 \text{ cm}^3.\text{g}^{-1} \\ V_{\text{meso}} &= 0.014 \text{ cm}^3.\text{g}^{-1} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} V_{\text{micro}} &= V_p - (V_{\text{macro}} + V_{\text{meso}}) \\ &= 0.083 - (0.069 + 0.014) = \text{zero} \end{aligned}$$

The natural clay can thus be regarded as a macro porous material. The specific surface area of the natural clay was determined using BET method (Brunauer et al. 1932) and the value obtained was $112 \times 10^4 \text{ cm}^2/\text{g}$.

3.2. Effect of Contact Time

Preliminary tests were undertaken to assess the contact time necessary for the system to come to equilibrium, and for experimental purposes, the system was given a contact time in excess of this period (Fig. 2). So that this information may be used to predict experimental conditions required to perform adsorption isotherms.

It is evident from Fig. 2 that the removal of diazinon increases with time and attains equilibrium in 100 minutes for all initial concentrations of diazinon solution under present investigation. The average removal at saturation was found to be 82.0%, 61.8% and 51.5% for 20, 30 and 40 $\text{mg}\cdot\text{dm}^{-3}$ initial concentrations of diazinon solution respectively at temperature of $25 \pm 2^\circ\text{C}$ (Fig. 3). It is further noted from Figs. 2 and 3 that the removal of adsorbate species is rapid in the initial stages of contact time and gradually decreases with lapse of time until saturation. The removal curves are single smooth and continuous indicating the formation of monolayer coverage on the surface of adsorbent (Singh et al. 1992).

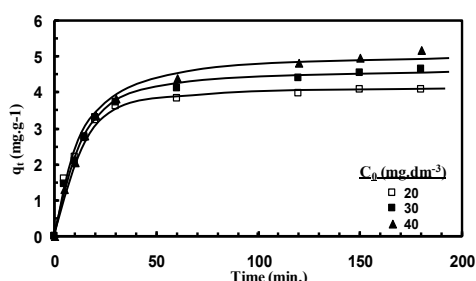


Fig. 2. Equilibrium time for the adsorption of diazinon onto natural clay.

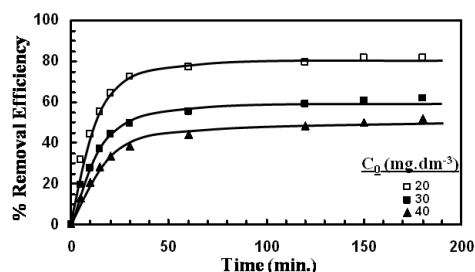


Fig. 3. Effect of initial concentration on the removal of diazinon by adsorption onto natural clay.

3.3. Adsorption Isotherm

The purpose of investigating adsorption isotherm is, firstly, to measure the adsorption capacity of the adsorbent particle concerned and secondly, to ascertain the liquid-solid equilibrium distribution of the solute concerned. The distribution of diazinon

between the adsorbent and the liquid phase, when the system is in a state of equilibrium, is important to establish the capacity of the adsorbent for diazinon. Preliminary experiments showed that such equilibrium was established within 100 minutes; however, all equilibrium experiments were allowed to run for 180 minutes.

Fig. 4 depicts the adsorption isotherms measured at different particle size ranges, 250-355, 355-500 and 500-710 μm , and demonstrates the marked effect of the particle size of natural clay on the adsorption of diazinon. According to the classification of (Giles et al. 1974a, b), the adsorption isotherm obtained may be classified as L-type. In this case, adsorption is very efficient at low concentration, but it becomes increasingly difficult, as the concentration increases, for a solute molecule to find a vacant adsorption site. The results show that the adsorption capacity of the natural clay increased from 4.9 mg/g (65.5%) to 6.1 mg/g (81.0%) for decreasing the particle diameter from 500-710 μm to 250-355 μm .

The higher efficiency in removing diazinon observed in the case of smaller-sized fraction of natural clay may be caused by the larger surface area as shown in Fig. 5. This is in agreement with the statement that if the mechanism of uptake is simply one of adsorption on a specific external site, then the rate should vary reciprocally with the first power of the diameter, whereas in intraparticle diffusion the rate should vary with the reciprocal of the square of the diameter (Singh and Rawat 1994).

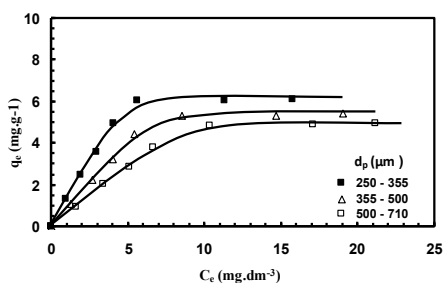


Fig. 4. Adsorption isotherms for diazinon onto natural clay at different particle size ranges.

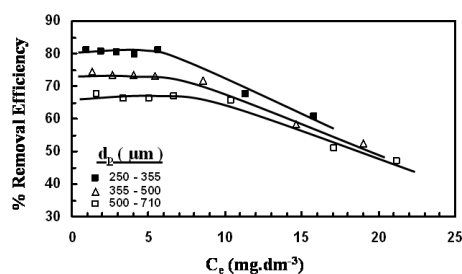


Fig. 5. Percent removal of diazinon by natural clay at different particle size ranges.

3.4. Analysis of Isotherm Data

Analysis of such isotherm data is important in order to develop a model which both accurately represents the experimental adsorption results and could be used for design purposes. Several isotherm models are available for this analysis (Ruthven 1984; Subramanyam and Das 2012). In this study three of these have been selected to

simulate the experimental data, i.e. the Langmuir, Freundlich and Redlich-Peterson isotherms.

3.4.1. Langmuir Isotherm

The first isotherm tested was that of the Langmuir isotherm (Langmuir 1916) which may be represented by the equation:

$$q_e = (K_L \cdot C_e) / (1 + a_L \cdot C_e) \quad (1)$$

This may be converted into a linear form convenient for plotting and determining the constants, K_L and a_L :

$$C_e/q_e = (1/K_L) + (a_L/K_L) C_e \quad (2)$$

The plot of C_e/q_e against C_e at different particle size ranges is shown in Fig. 6 and is seen to be linear over a certain concentration range. Linear plots of C_e/q_e against C_e at different particle size ranges suggest the applicability of the Langmuir isotherm for the present system, and demonstrate monolayer coverage of the adsorbate at the outer surface of the adsorbent (Panday et al. 1986).

Values of K_L and a_L at different particle size ranges have been calculated using the least-squares method and are tabulated in Table 1. The values of the constant, K_L/a_L , correspond to the maximum adsorption capacity (q_{max}) of clay for a particular diazinon. Referring to Table 1, it can be seen that there is a gradual variation in the maximum adsorption capacity (q_{max}) with particle size range.

Table 1. Estimated parameters of the Langmuir model

d_p (μm)	K_L (dm^3/g)	a_L (dm^3/mg)	q_{max} (mg/g)	\bar{R} (-)	Correlation Coefficient
250-355	2.34	0.30	7.80	0.156	0.96
355-500	1.42	0.19	7.47	0.193	0.95
500-710	0.87	0.12	7.25	0.257	0.93

The influence of whether the adsorption is favorable or unfavorable on the isotherm shape has been considered by Weber and Chakravorti (1974). The isotherm shape can be classified by the dimensionless equilibrium parameter, \bar{R} , given in Eq. 3:

$$\bar{R} = 1 / (1 + a_L \cdot C_0) \quad (3)$$

The equilibrium parameter indicates the shape of the isotherm as follows:

Values of \bar{R}	Types of isotherm
$\bar{R} > 1$	Unfavorable
$\bar{R} = 1$	Linear
$0 < \bar{R} < 1$	Favorable
$\bar{R} = 0$	Irreversible

Values of \bar{R} for diazinon-clay system have been calculated and are tabulated in Table 1. The values of \bar{R} is depicted in Fig. 7, which is a plot of the dimensionless solid phase concentration, Q_e , against the dimensionless liquid phase concentration, X_e at different particle size ranges. The general relationship for the equilibrium parameter (\bar{R}) for any isotherm is:

$$\bar{R} = X_e (1 - Q_e) / Q_e (1 - X_e) \quad (4)$$

Where, $X_e = C_e / C_{ref}$, and $Q_e = q_e / q_{ref}$

For a single solute adsorption system, C_{ref} is usually the highest liquid phase concentration encountered and q_{ref} is the equilibrium solid phase concentration co-existing with C_{ref} . Substituting Eq. 4 into Eq. 3 and simplifying, Eq. 3 becomes:

$$\bar{R} = 1 / (1 + a_L \cdot C_{ref}) \quad (5)$$

Since C_{ref} is the highest liquid-phase concentration encountered (i.e. $C_{ref} = C_0$), it follows that Eqs. 3 and 5 are identical. The degree of "favorability" is generally related to the reversibility of the system thereby giving a qualitative assessment of the diazinon-natural clay interactions. Indeed, the degree of reversibility of the clay-diazinon system is, $0 < \bar{R} < 1$, which represents the reversible isotherm case in the favorable range.

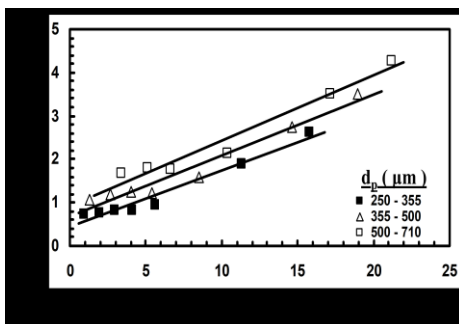


Fig. 6. Langmuir plot for the adsorption of diazinon at different particle size ranges.

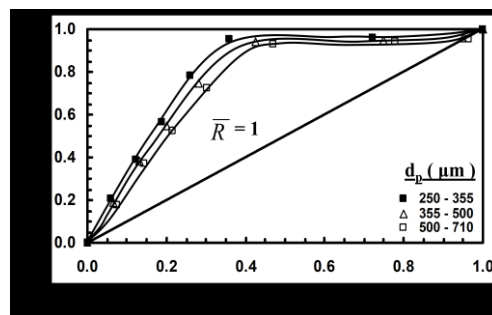


Fig. 7. Equilibrium parameter plot for the adsorption of diazinon at different particle size ranges.

3.4.2. Freundlich Isotherm

3.4.2. Freundlich Isotherm

The experimental equilibrium data for the adsorption of diazinon onto natural clay at different particle size ranges have also been analyzed using the Freundlich isotherm (Freundlich 1906) as given by Eq. 6.

$$q_e = K_F \cdot C_e^{1/n} \quad (6)$$

The equation may be linearized via a logarithmic plot which enables the exponent, n , and the constant, K_F , to be determined from Eq. 7.

$$\log q_e = \log K_F + (1/n) \log C_e \quad (7)$$

Inspection of the results derived from the Freundlich analysis and depicted by Eq. 7 shows that a plot of $\log q_e$ versus $\log C_e$ exhibits some curvature. Indeed, the results can be better represented by more than one straight line (Fritz et al. 1981). A general equation for the entire concentration range may be expressed as:

$$q_e = K_{F,i} \cdot C_e^{1/n_i} \quad (8)$$

Fig. 8 shows the effect of the particle size ranges on the Freundlich isotherm for diazinon on the basis of Eq. 8. The Freundlich parameters, K_F and n have been calculated using the least-squares method applied to the straight lines shown in Fig. 8 and are listed in Table 2 together with the appropriate concentration ranges (C.R.) and the correlation coefficients obtained.

Table 2. Estimated parameters of the Freundlich model

d_p (μm)	First section of plot				Second section of plot			
	K_F (dm^3/g)	n (-)	C.R. (mg/dm^3)	Correlation Coefficient	K_F (dm^3/g)	n (-)	C.R. (mg/dm^3)	Correlation Coefficient
250-355	1.37	1.11	0.6-5.0	0.99	4.52	8.62	5 - 20	0.90
355-500	0.88	1.05	0.8-7.0	0.99	3.68	7.14	7 - 25	0.90
500-710	0.58	1.01	2.0-9.0	0.99	2.64	4.60	9 - 25	0.95

Two important conclusions can be derived from the data presented in Table 2. First, the fact that the Freundlich model successfully describes the adsorption isotherm of the diazinon over a wide concentration range suggests that the adsorption sites were not saturated at any of the concentration considered in this study. Second, contrary to

a frequent assumption, the measured adsorption isotherms for the diazinon considered were non-linear. The magnitude of exponent, n , gives an indication of the favorability and capacity of the adsorbent-adsorbate system. Values of $n > 1$ represent favorable adsorption according to Treybal (1985). In this work the values of n are greater than one ($n > 1$) for both sections of plot which indicates that the diazinon shows favorable adsorption by natural clay.

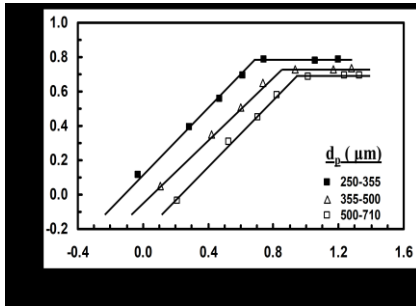


Fig. 8. Freundlich plot for the adsorption of diazinon at different particle size ranges.

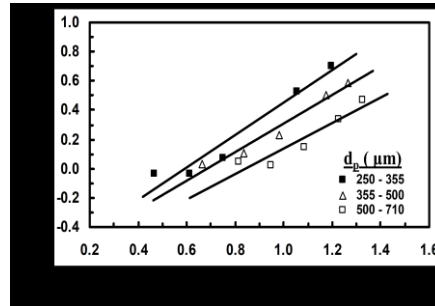


Fig. 9. Redlich-Peterson plot for the adsorption of diazinon at different particle size ranges.

3.4.3. Redlich-Peterson Isotherm

Another isotherm which incorporates intermediate terms between the Langmuir and Freundlich equations describes the isotherm better than the classical isotherm models because of its mathematical flexibility (Subramanyam and Das 2009). The Redlich-Peterson isotherm has been used in this work and is represented by the Eq. 9:

$$q_e = (K_{RP} \cdot C_e) / (1 + a_{RP} \cdot C_e^\beta) \quad (9)$$

For $\beta=1$, Eq.9 converts to the Langmuir isotherm; and for $1 < (a_{RP} \cdot C_e^\beta)$ it is identical with the Freundlich isotherm. The linear form is shown in Eq. 10 from which the constants, K_{RP} , a_{RP} and β , which characterize the isotherm, can be determined:

$$\log \{ [K_{RP} \cdot C_e / q_e] - 1 \} = \log a_{RP} + \beta \log C_e \quad (10)$$

The plot of $\log \{ [K_{RP} \cdot C_e / q_e] - 1 \}$ against $\log C_e$ is shown in Fig. 9 and is seen to be linear over a certain concentration range. The Redlich-Peterson parameters at different particle size ranges have been calculated using an iterative computer program for data fitting and minimizing the correlation coefficient, and are tabulated in Table 3.

Table 3. Estimated parameters of the Redlich-Peterson model

d_p (μm)	K_{RP} (dm^3/g)	a_{RP} (dm^3/g) ^{1/β}	β (-)	Correlation Coefficient
250-355	2.65	0.49	0.90	0.88
355-500	1.69	0.35	0.90	0.85
500-710	1.08	0.23	0.90	0.75

3.5. Simulation Results and Correlations

Using the appropriate constants of the Langmuir, Freundlich, and Redlich-Peterson models, the theoretical isotherm curves were predicted using known values of C_e . Figs. 10, 11 and 12 show a comparison of the experimental points with the Langmuir, Freundlich, and Redlich-Peterson models, in order to establish which model yields the "best fit". It is clear from the results of this study that the Freundlich model fits the experimental adsorption data significantly better than the Langmuir, and Redlich-Peterson models.

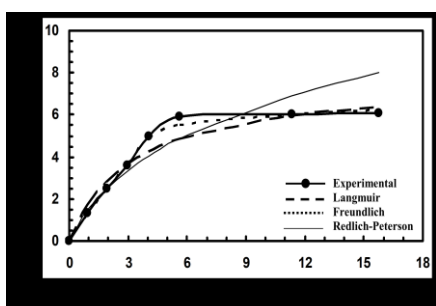


Fig. 10. Comparison of theoretical isotherm plots with experimental data for the adsorption of diazinon at $d_p=250-355 \mu\text{m}$.

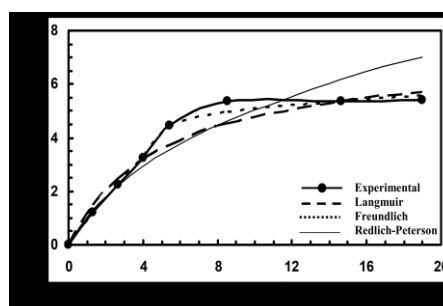


Fig. 11. Comparison of theoretical isotherm plots with experimental data for the adsorption of diazinon at $d_p=355-500 \mu\text{m}$.

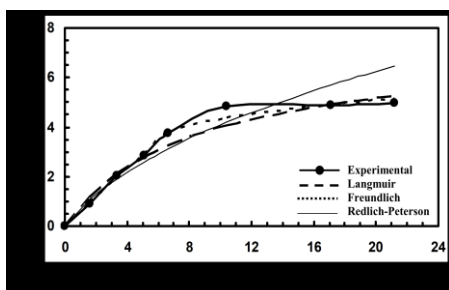


Fig. 12. Comparison of theoretical isotherm plots with experimental data for the adsorption of diazinon at $d_p=500-710 \mu\text{m}$.

The results obtained showed that the Freundlich model could be applied to the adsorption of diazinon onto natural clay over the entire solute concentration range adopted in experimental studies (Figs. 10, 11 and 12). On the other hand, the Freundlich model better fitted the experimental data since the correlation coefficients obtained from the Freundlich plots were higher overall (i.e. closer to 1) than those obtained from the Langmuir and Redlich-Peterson plots. These coefficients are a measure of the conformity of the data to a linear trend, a value of one would indicate a perfect fit.

4. Conclusion

The experimental results from laboratory-scale studies indicate that natural clay has the ability to adsorb considerable quantities of diazinon. The results showed that the adsorption capacity of the natural clay increased from 4.9 mg/g (65.5% removal) to 6.1 mg/g (81.0% removal) for decreasing the particle diameter from 500-710 μm to 250-355 μm . Decrease particle size of natural clay gave a good improvement in diazinon removal. Equilibrium isotherms have been determined and the data obtained correlated using equations based on the Langmuir, Freundlich and Redlich-Peterson models. Theoretical isotherms were compared with experimental data and the general results of this study reveal that the Freundlich isotherm better fitted the experimental adsorption data since the correlation coefficients obtained from the Freundlich plots were higher overall than those obtained from the other models. Equilibrium parameter (\bar{R}) was used to assess the nature of the equilibrium for diazinon and the results indicated that diazinon-natural clay system exhibit "favorable" adsorption.

Nomenclature

a_L	parameter of Langmuir isotherm (dm^3/mg)
a_{RP}	parameter of Redlich-Peterson isotherm [$(\text{dm}^3/\text{mg})^{1-\beta}$]
C_0	initial liquid-phase concentration (mg/dm^3)
C_e	equilibrium liquid-phase concentration (mg/dm^3)
C_{ref}	reference liquid-phase concentration (mg/dm^3)
d_p	adsorbent particle size range (μm)
K_F	parameter of Freundlich isotherm (dm^3/g)
K_L	parameter of Langmuir isotherm (dm^3/g)
K_{RP}	parameter of Redlich-Peterson isotherm (dm^3/g)
n	Freundlich exponent (dimensionless)
Q_e	dimensionless solid-phase concentration at equilibrium
q_e	equilibrium solid-phase concentration (mg/g)
q_{max}	maximum adsorption capacity of clay for a particle diazinon (mg/g)
q_{ref}	reference solid-phase concentration at onset of monolayer coverage (mg/g)

\bar{R}	dimensionless equilibrium parameter, defined by equation (5)
$\bar{r}_{p\max}$	mean pore radius (\AA)
V_p	pore volume of adsorbent particle (cm^3g^{-1})
X_c	dimensionless liquid-phase concentration at equilibrium.

Greek symbols

β	Redlich-Peterson exponent (dimensionless)
ε_p	Porosity of particles (-)
ρ_s	Solid phase density ($\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$)
λ_{\max}	Wave length corresponding to maximum absorbance (nm)

References

- Alam, J.B. (1996) Risk assessment and management of selected pesticides generally used in Bangladesh, *M. Tech. Thesis, Bangladesh University of Engineering and Technology*.
- Bonne, P.A.C., Beerendonk, E.F., Van der Hoek, J.P. and Hofman, J.A.M.H. (2000) Retention of herbicides and pesticides in relation to aging of RO membranes. *Desalination*, 132, 189-193.
- Boussahel, R., Bouland, S., Moussaoui, K.M. and Montiel, A. (2000) Removal of pesticide residues in water using the nanofiltration process. *Desalination*, 132, 205-209.
- Brunauer, S., Emmett, P.H. and Teller, E. (1932) Adsorption of gases in multimolecular layers. *J Am Chem Soc*, 6, 309-319.
- Devitt, E.C. and Wiesner, M.R. (1998) Dialysis investigations of atrazine-organic matter interactions and the role of a divalent metal, *Environ. Sci. Technol*, 32, 232-237.
- El-Geundi, M.S. (1990) Adsorption equilibria of basic dyestuffs onto maize cob. *Adsorption Sci. Technol.*, 7, 114-123.
- El-Geundi, M.S. (1991) Color removal from textile effluents by adsorption techniques. *Water Res.*, 25, 271-273.
- El-Geundi, M.S., Ismail, H.M. and Attyia, K.M.E. (1995) Activated clay as an adsorbent for cationic dyestuffs. *Adsorption Sci. Technol.*, 12, 109-115.
- Fritz W., Merk, W. and Schlunder, E.U. (1981) Competitive adsorption of two dissolved organics onto activated carbon-II. Adsorption kinetics in batch reactors. *Chem Eng Sci*, 36, 731-741.
- Freundlich, H.Z. (1906) Over the adsorption in solution. *J. Phys. Chem.*, 57A, 385-470.

- Giles, C.H., D'Silva, AP. and Easton, I.A. (1974a) A general treatment and classification of the solute adsorption isotherm. I. Theoretical. *J. Colloid and Interface Sci.*, 47, 755-765.
- Giles, C.H., D'Silva, AP. and Easton, I.A. (1974b) A general treatment and classification of the solute adsorption isotherm. II. Experimental interpretation. *J. Colloid Interface Sci.*, 47, 766-778.
- Greenberg, R.S., Andrews, T., Kakarla, P. and Watts, R. (2002) Emerging Technologies in Hazardous Waste Management: In-Situ Fenton's Like Oxidation of Volatile Organics. *Springer US*, 8, 153-165.
- Halder, P., Raha, P., Bhattacharya, P., Choudhury, A. and Adiyachoudhury, N. (1989) Studies on the residues of DDT and endosulfan occurring in ganga water. *Indian J. Environ hlth*, 31, 156-161.
- Hatfield, J.L., Wesley, C.K., Prueger, J.H. and Pfeiffer, R.L. (1996) Herbicide and nitrate distribution in central Iowa rainfall. *J. Environ. Qual.*, 25, 259-264.
- Kauffmann, C., Shoseyov, O., Shpigel, E., Bayer, E.A., Lamed, R., Shoham, Y. and Mandelbaum, R.T. (2000) Novel methodology for enzymatic removal of atrazine from water by CBD-fusion protein immobilized on cellulose. *Environmental science and technology*, 34, 1292-1296.
- Langmuir, I. (1916) The constitution and fundamental properties of solids and liquids. Part I. Solids. *J. Am. Chem. Soc.*, 38, 2221-2295.
- Mangat, S.S. and Elefsiniotis, P. (1999) Biodegradation of the herbicide 2,4-dichlorophenoxyacetic acid (2,4-D) in sequencing batch reactors. *Water Research*, 33, 861-867.
- Nathalie, K.V.L., Pascale, B. and Peter, G. (1999) γ -irradiation for the removal of atrazine in aqueous solution containing humic substances. *Radiation physics and chemistry*, 55, 317-322.
- Pandey, K.K., Prasad, G. and Singh, V.N. (1986) Use of wallastonite for the treatment of Cu(II) rich effluents. *Water, Air and Soil Pollution*, 27, 287-296.
- Rao, V.S. (1996) Contamination of village drinking water ponds with pesticide residue. *Indian J Environmental protection*, 16, 505-509.
- Ruthven, D. M. (1984) Principles of adsorption and adsorption processes. *John Willey & sons*, 43-45.
- Singh, D.B., Rupainwar, D. and Prasad, G. (1992) Studies on the removal of Cr(VI) from wastewater by feldspar. *J. Chem. Technol. Biotechnol.*, 53, 127-131.
- Singh, B.K. and Rawat, N.S. (1994) Comparative sorption equilibrium studies of toxic phenols on fly ash and impregnated fly ash. *J. Chem. Technol. Biotechnol.*, 61, 307-317.

Subramanyam, B. and Das, A. (2009) Linearized and nonlinearized isotherm models comparative study on adsorption of aqueous phenol solution in soil. *Int. J. Environ. Sci. Tech.*, 6, 633-640.

Subramanyam, B. and Das, A. (2012) Adsorption isotherm modeling of phenol onto natural soils – Applicability of various isotherm models. *Int. J. Environ. Res.*, 6, 265-276.

Treybal, R.E. (1985) Mass transfer operation. *Mc Graw-Hill Book Company; 3rd edition*, 565-612.

Weber, J.B., Ward, T.M. and Weed, S.B. (1968) Adsorption and desorption of diquat, paraquat, prometone, and 2,4-D by charcoal and exchange resins. *Soil Science Society of America Journal*, 32, 197-200.

Weber T.W. and Chakravorti R.K. (1974) Pore and solid diffusion models for fixed bed adsorbers. *AIChE J*, 20, 228-238.



Al Mukhtar Journal of Sciences
Vol (28), No. (01), Year (2013) 16-28
Omar Al Mukhtar University, Al Bayda, Libya.
National Library No.: 280/2013/Benghazi

Adsorption Kinetics of an Insecticide Diazinon onto Natural Clay

Mohammad S. El-Geundi^a and Assanousi A. Abufares^a

^aChemical Engineering Department, Faculty of Engineering, Omar Al-Mukhtar University, Libya. Email: elgandy1949@yahoo.com; assanousi@hotmail.com

DOI: <https://doi.org/10.54172/mjsc.v28i1.140>

Abstract

The external mass transfer model has been used to predict the rate-controlling step for the adsorption of an insecticide diazinon onto natural clay. The external mass transfer coefficients (K_s) have been determined and correlated with respect to three variables namely, agitation speed, initial concentration, and mass of clay. It has been found that K_s varies with the variables studied and may be correlated with $(rpm)^{0.93}$, $(C_0)^{-0.96}$, and $(m)^{-0.41}$. The external mass transfer coefficient as the dimensionless mass transfer term $Sh/Sc^{1/3}$ has been correlated with the design variables. It has also been found that $Sh/Sc^{1/3}$ varies linearly with the variables studied and may be correlated with system variables via the equation: $Sh / Sc^{1/3} = A(variable)^B$.

الملخص العربي

تهدف هذه الدراسة الي إيجاد الخطوة المتحكممة في عملية الامتزاز . وعملية الامتزاز تتم على ثلاث خطوات. بداية انتقال المادة الممتزة من المحلول المائي الى السطح الخارجي لحبيبات المادة المازة. ثم انتقال المادة الممتزة إلى المراكز النشطة على سطح حبيبات المادة المازة. واخيرا إنتقال المادة الممتزة خلال المسامات بواسطة الانتشار . في البداية تم افتراض أن الخطوة المتحكممة في عملية الامتزاز هي الخطوة الأولى. وقد تم اجراء التجارب الخاصة بحركية عملية الامتزاز باستخدام حبيبات الطفلة في مفاعل متقطع الأداء . وباستخدام النموذج الرياضى المعد لذلك تم إيجاد معامل انتقال المادة الخارجى (K_s) مع كافة العوامل المؤثرة على عملية الامتزاز وهي : سرعة التقليب وتركيز المحلول وكتلة حبيبات الطفلة. وقد تبين من النتائج التي تم الحصول عليها من النموذج الرياضى أن الخطوة المتحكممة في عملية الامتزاز هي انتقال المادة الممتزة من المحلول الأعلى تركيزا الى السطح الخارجى للحبيبات.

Keywords: Natural clay, Diazinon, Adsorption Kinetics, Mass Transfer Coefficient.

Received, May 15, 2012; accepted, April 23, 2013

© The Author(s). This open access article is distributed under a CC BY-NC 4.0 license.

1. Introduction

The presence of excess fluoride, arsenic and natural organic matters, inorganic contaminants, heavy metals, and variety of pollutants in drinking water are the major causes for various water borne diseases. However in order to maintain safer drinking water, efficient purifying technologies must be implemented. One such beneficial and successful method that has been in use is that of purification of water using natural adsorbents. Clays offer an attractive and inexpensive option for the removal of organic and inorganic contaminants (Murray 2000). The adsorption of several organic contaminants in water such as pesticides, phenols, and chlorophenols has been reported recently in the literatures (Lemic 2006; Zadaka et al. 2009; Shariff 2012). Srinivasan (2011) reviewed the recent development of natural clays and their modified forms as adsorbing agents for the treatment of drinking water and their sources. Natural clays are abundantly available low-cost natural resource which is nontoxic to ecosystem. The suitability of natural clay as a natural adsorbent for pesticides was recognized previously, where the equilibrium adsorption capacities were determined (El-Geundi et al. 2005). To understand the mechanism of insecticide removal, knowledge on the surface mass transfer processes is required.

The mechanism of diazinon adsorption onto an adsorbent consists of several steps, for the purpose of this study, the overall adsorption process is assumed to occur by the following three steps (Furusawa and Smith 1973a): (i) mass transfer of the diazinon from the bulk solution to the particle surface (external mass transfer); (ii) adsorption at an interior site; and (iii) intraparticle diffusion of diazinon via either a pore diffusion, or a homogeneous solid-phase diffusion. During the establishment of the rate-limiting step, step (ii) is assumed to be rapid and hence not considered in any kinetic analysis in the present study. Consequently, the two possible rate-limiting steps considered are external mass transfer and intraparticle diffusion. The development of models based on two such mass transport steps occurring simultaneously is quite complex, requiring a coupling equation and its subsequent solution. Initially, therefore, simplifying assumptions have been made and attempts undertaken to describe the adsorption processes in terms of either an external-mass transfer coefficient or an internal-mass transfer parameter (Furusawa and Smith 1973a).

The aim of the present study is to predict the rate-controlling step for the adsorption of an insecticide diazinon onto natural clay. The external mass transfer model has been used to predict the rate-controlling step for the adsorption process. The external mass transfer coefficients are correlated as a function of a dimensionless mass transfer correlation in terms of the process variables. The variables investigated include agitation speed, initial concentration and mass of natural clay.

2. Experimental

The adsorbate used in this study was the insecticide diazinon. The chemical structure of diazinon is shown in Fig. 1.

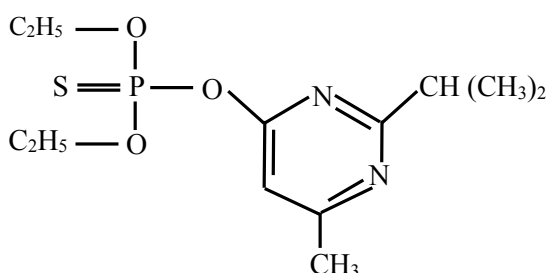


Fig. 1. Chemical structure of diazinon

The adsorbate diazinon used in this study was supplied by Egyptian company for chemical and pharmaceuticals (ADWA), Tenth of Ramadan city, Egypt. The natural clay used in the present study was crushed and sieved through different standard sieves into various particle size ranges. The clay particle size fractions obtained were vigorously stirred in 6 vol.% H₂O₂ solution (5 ml.g⁻¹ sample), and then in (2 N) CH₃COOH solution (5 ml.g⁻¹ sample) at 90°C to eliminate organic and carbonaceous materials, respectively (El-Geundi et al. 1995). The sample was then filtered, washed thoroughly with distilled water and finally dried at 105°C. The dried material was ground to pass through screens and stored in sealed containers until use. The chemical composition of natural clay used was found to be as; silica (54.15%) and alumina (20.33%) are the major constituents of the natural clay while other metal oxides are presenting traces or small amounts. The silica: alumina ratio (SiO₂/Al₂O₃) for natural clay used was quite low (2.66) and this is an important parameter which governs the uptake of adsorbates. The mineralogical analysis of the natural clay under test revealed that it consists approximately of 51% Kaolinite, 46% montmorillonite, and 3% illite.

The porosity characteristics as well as the chemical composition of adsorbent, play an important role in adsorption processes. The natural clay can thus be regarded as a macro porous material. The specific surface area of the natural clay was determined using the BET method (Brunauer et al. 1932) and the value obtained was 112 x 10⁴ cm²/g.

The batch adsorber vessel with a standard tank configuration was utilized to obtain the dimensions of the vessel and its components. The batch adsorber was a 2 dm³

glass beaker and holding a volume of 1.7 dm³ diazinon solution in each run. Constant and uniform agitation was achieved using a variable speed motor and a six bladed (flat) stainless-steel impeller. Eight anodized aluminum baffles were evenly spaced around the circumference of the adsorber and held securely in place by insertion into a thick rubber ring placed on the top of the adsorber. Further design details for the batch adsorber used in the kinetic studies have been reported previously (McKay et al. 1981).

3. Theoretical Analysis

In the present study, the external mass transfer model has been used to predict the rate-controlling step for the adsorption process. The model presented for determining the external mass-transfer coefficient, K_s , is based on the investigation reported by Furusawa and Smith (1973 a & b; 1974). It assumes that the external mass transport of the diazinon from the bulk solution across the boundary layer film to the external particle surface is rate-controlling step in the early stages of the adsorption process.

The uptake of dye on the solid and the solid-liquid equilibrium relationship is described by the Freundlich isotherm. The uptake of diazinon onto natural clay is given by Eq. 1:

$$q_e = \frac{(C_0 - C_e)V}{m} \quad (1)$$

The Freundlich isotherm is shown in Eq. 2 and can be linearized as in Eq. 3 for determining the exponent, n , and the constant, K_F :

$$q_e = K_F \cdot C_e^{1/n} \quad (2)$$

$$\log q_e = \log K_F + (1/n) \log C_e \quad (3)$$

The values of K_F and n for diazinon-clay systems have been determined and reported previously.

In a well-agitated batch adsorber mixing in the liquid phase is rapid, hence the concentration of adsorbate in the liquid phase (C_l) and the concentration of adsorbent particles in the liquid (m_s) are assumed to be uniform throughout the vessel. Since at time $t = 0$, all the mass transfer resistance is restricted to the external layer of the particle. Consequently, m_s may be determined from the measured mass of clay and the volume of particle-free diazinon according to Eq. 4:

$$m_s = m/V \quad (4)$$

The change in diazinon solution concentration (C_t) with time is related to the fluid-particle mass transfer coefficient by the Eq. 5:

$$dC_t/dt = -K_s S_s (C_t - C_s) \quad (5)$$

Where, $C_t = C_0$ at $t = 0$

If the effective diffusion coefficients are neglected, then since C_s approaches zero and C_t approaches C_0 as $t \rightarrow 0$, Eq. 5 becomes:

$$\left[\frac{d(C_t/C_0)}{dt} \right]_{t=0} = -K_s S_s \quad (6)$$

The external surface area of the particles, S_s , can be obtained from m_s by assuming that the particles are spherical and of diameter, d_p , hence:

$$S_s = \frac{6m_s}{d_p \cdot \rho_t (1 - \epsilon_p)} \quad (7)$$

Equation 6 can be used for obtaining K_s . Hence, the slope at $t = 0$ of a plot of (C_t/C_0) versus time is equal to $(-K_s S_s)$, and K_s can be extracted from such a slope.

The K_s value may be expressed by an equation of the general form:

$$K_s = x (\text{variable})^y \quad (8)$$

or in the logarithmic form:

$$\log K_s = \log x + y \log (\text{variable}) \quad (9)$$

The external mass transfer coefficient, K_s , can also be correlated as a function of the Sherwood number (Sh) and the Schmidt number (Sc), in a dimensionless mass transfer form, $Sh/Sc^{1/3}$ (Bird et al. 1960), where:

$$Sh = \frac{K_s d_p}{D} \quad (10)$$

and

$$Sc = \frac{\xi}{D} \quad (11)$$

The molecular diffusivity (D), used in the mass transfer expression may be obtained from the expression of Wilke and Chang (1955) as shown in Eq. 12:

$$D = 7.4 \times 10^{-8} \frac{(\alpha M_A)^{0.5} T}{\mu V_m^{0.6}} \quad (12)$$

Since the dimensionless mass transfer expression, $Sh/Sc^{1/3}$, is an important design and kinetic parameter, it is useful if $Sh/Sc^{1/3}$ can be correlated against a particular system variable. This can be expressed by an equation of the general form:

$$Sh / Sc^{1/3} = A(\text{variable})^B \quad (13)$$

Logarithmic analysis of the data yields a straight line represented by the following equation:

$$\log (Sh / Sc^{1/3}) = \log A + B \log (\text{variable}) \quad (14)$$

The variables investigated include: agitation speed, initial concentration and the mass of natural clay.

4. Results and Discussion

Molecular diffusivities have been calculated using Eq. 12 at temperature of 20 °C for different concentrations where its values have been found approximately constant through the concentration range used in the present study, $D = 5.12 \times 10^{-6} \text{ cm}^2/\text{s}$.

The external mass transfer coefficient may be determined from Eq. 6 where, it is dependent on drawing slopes at $t = 0$ on the concentration versus time decay curves. Fig.2 shows the experimental results obtained from a series of contact time studies for the adsorption of diazinon onto natural clay at concentration of 40 mg.dm^{-3} , temperature of $20 \pm 1^\circ\text{C}$, and mass of clay 2 g in which the degree of agitation was varied from 250 to 450 rpm. The curves represent solid-phase concentration (q_t) - time profiles for moderately short contact times; the experiments were conducted over 180 min. period. The results indicate that the removal of diazinon increases with increasing agitation speed. The increase in the extent of removal can be explained by the following basis:

1. the solute species, diazinon may get activated due to a gain in kinetic energy and easily cross the potential barrier,
2. the increase in agitation speed decreases the boundary layer resistance to mass transfer in the bulk solution and increases the driving force of solute ions.

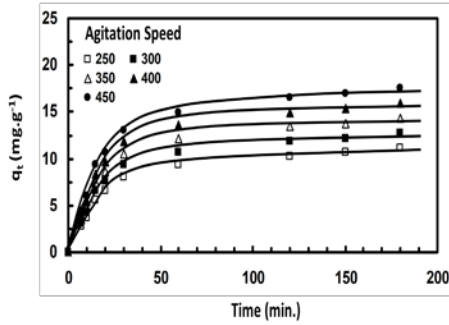


Fig. 2. Effect of agitation speed on the adsorption of diazinon onto natural clay.

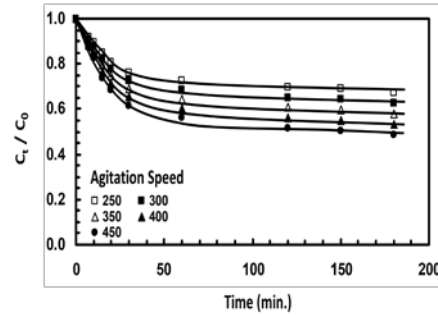


Fig. 3. Typical time-concentration ratio at different agitation speeds.

The experimental results of the effect of agitation speed are shown in Fig. 3 as a plot of (C_t/C_0) against time of the adsorption of diazinon onto natural clay. The initial gradients $(d(C_t/C_0)/dt)_{t=0}$ of the various curves have been determined which is equal to $(-K_s S_s)$. From such slopes, K_s can be extracted.

The external mass-transfer coefficients, K_s , for different agitation speeds have been determined from initial gradients and plotted as $\log K_s$ against $\log \text{rpm}$, as shown in Fig. 4. Linear variation was observed and the values of constants, x and y , associated with Eq. 8 have subsequently been determined using the least-squares method.

The data indicate that the external adsorption of diazinon onto natural clay is controlled by the degree of agitation (since the plot in Fig. 3 is linear) and that the effect of increasing agitation is to decrease the boundary layer resistance to mass transfer and hence increase the mobility of the solid/fluid system.

The equation relating K_s to agitation speed in the range (250-450 rpm) for the adsorption of diazinon onto natural clay is:

$$K_s = 6.49 \times 10^{-6} (\text{rpm})^{0.93} \quad (15)$$

Although no literature values for diazinon mass-transfer coefficient are available, its order of magnitude is comparable to the mass transfer of certain dyestuffs onto maize cob, wood and natural clay. A similar trend has been reported previously (El-Geundi 1990 & 1996) for the adsorption of certain dyestuffs onto natural clay, maize cob and wood particles.

The major controlling factor in external mass transfer is the thickness of the boundary layer. All experiments were undertaken at 450 rpm to achieve completely mixed systems. Consequently, there was a considerable shear force on the boundary layer

which made this initial resistance to mass transfer fairly low, and hence the intrinsic adsorption rate was very rapid until an external surface coverage of diazinon had occurred on the clay particles.

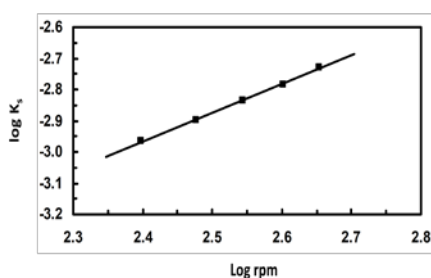


Fig. 4. Effect of agitation speed on surface mass transfer coefficient.

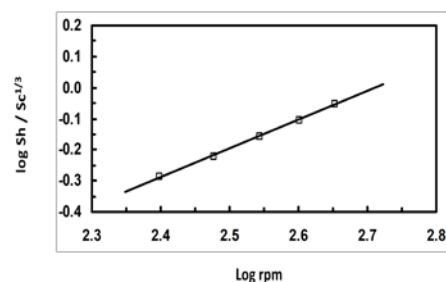


Fig. 5. Effect of agitation speed on dimensionless mass transfer correlation.

The mass transfer coefficient in dimensionless form has been obtained for different agitation speeds and plotted as $\log Sh/Sc^{1/3}$ against $\log rpm$, yielding a linear graph being obtained as shown in Fig. 5.

An empirical equation was sought to fit data and related the dimensionless mass-transfer to agitation speed as follows:

$$Sh / Sc^{1/3} = 3.09 \times 10^{-3} (rpm)^{0.93} \quad (16)$$

The influence of initial diazinon concentration has also been studied and the experimental results obtained are depicted in Fig. 6 as a plot of (q_t) against time for the adsorption of diazinon onto natural clay. The external mass transfer coefficients, K_s , have been determined as mentioned before at different initial concentrations (Fig. 7) and these results have also been plotted as $\log K_s$ versus $\log C_0$ using Eq. 6 as shown in Fig. 8 and linear variation was observed.

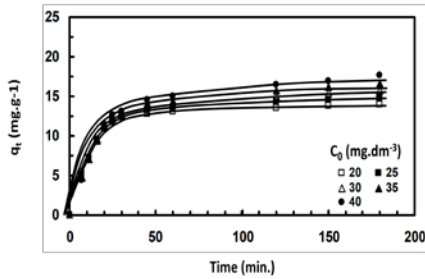


Fig. 6. Effect of initial concentration on the adsorption of diazinon onto natural clay.

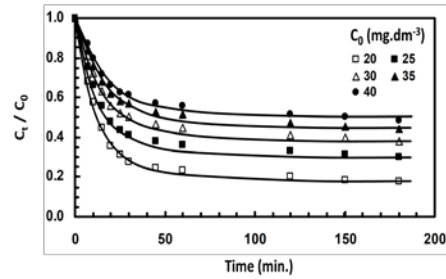


Fig. 7. Typical time-concentration ratio at different initial concentrations.

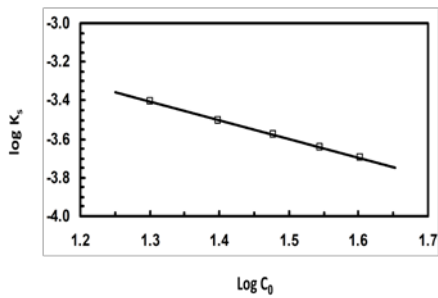


Fig. 8. Effect of initial concentration on surface mass transfer coefficient.

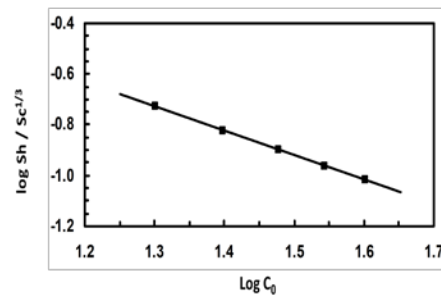


Fig. 9. Effect of initial concentration on dimensionless mass transfer correlation.

The driving force for mass transfer (based on the difference between the bulk liquid concentration and the particle surface liquid concentration) is time dependent. This concentration difference, relative to C_0 , will affect the way in which the external mass transfer coefficient varies with diazinon concentration. Thus, the external mass transfer coefficients decrease as C_0 increases for diazinon being adsorbed onto natural clay.

The K_s values were correlated in terms of (C_0) by Eq. 17 in the range (20 - 40 mg. dm^{-3}).

$$K_s = 7.06 \times 10^{-3} (C_0)^{-0.96} \quad (17)$$

The data of external mass transfer coefficient in dimensionless form have been plotted as $\log (Sh/Sc^{1/3})$ versus $\log (C_0)$, a linear graph being obtained as shown in Fig. 9 indicating that K_s varies with C_0 in a definite logarithmic manner.

An empirical correlation was sought to fit the data and to correlate the external mass transfer coefficient in dimensionless form with the initial diazinon concentration and the predicted equation for this variation is:

$$Sh / Sc^{1/3} = 3.37 (C_0)^{-0.96} \quad (18)$$

In order to vary the solid-to-liquid ratio, effect of the mass of natural clay on the adsorption rate has been studied keeping the other experimental conditions constant. The results are shown in Fig. 10 as a plot of (q_t) against time for the adsorption of diazinon onto natural clay. The initial gradients of the various curves in Fig. 11 allow the determination of the K_s values for the different masses and the results have been plotted as $\log K_s$ versus $\log m$ (Fig. 12). The resulting linear graph indicated that K_s varies with the mass of natural clay in a logarithmic manner.

The external mass transfer coefficient depends on the driving force per unit area, and in this case, since C_0 is constant, increasing the mass of natural clay increases the surface area for adsorption. Hence, the rate of diazinon removal increases. Since the particle size range is constant, the surface area will be directly proportional to the mass of natural clay in the system. The K_s values as appears in (Fig. 12) indicate only a small dependence on mass, with K_s decreasing with increasing mass of natural clay. This effect is probably due to the fact that for small masses, a small amount of external surface is presented to the diazinon and therefore there is a large driving force from the diazinon per unit surface area of natural clay. The K_s values were correlated in terms of mass of natural clay (m) for the adsorption of diazinon by Eq. 19 in the range 0.5 - 2 g:

$$K_s = 2.56 \times 10^{-4} (m)^{-0.41} \quad (19)$$

As before, data of the external mass transfer coefficient have been plotted as $\log Sh/Sc^{1/3}$ against $\log m$, a linear variation is again observed as with all other previous variables as shown in Fig. 13, the predicted equation for this variation is,

$$Sh / Sc^{1/3} = 0.12 (m)^{-0.41} \quad (20)$$

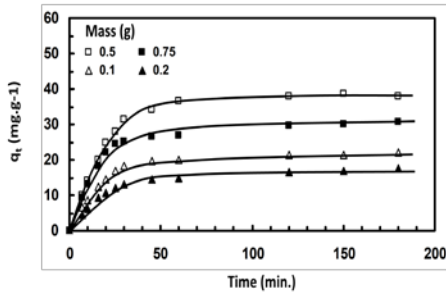


Fig. 10. Effect of mass on the adsorption of diazinon onto natural clay.

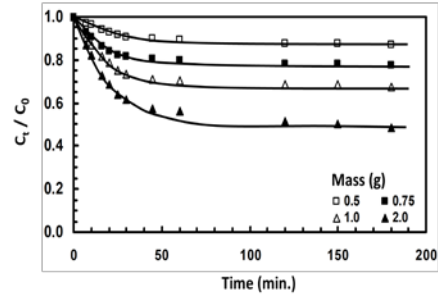


Fig. 11. Typical time-concentration ratio at different masses.

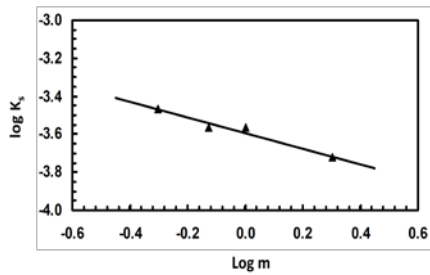


Fig. 12. Effect of clay mass on surface mass transfer coefficient.

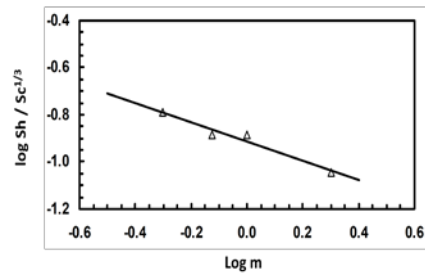


Fig. 13. Effect of clay mass on dimensionless mass transfer correlation.

5. Conclusions

The kinetic studies clearly indicated that, the external mass transfer is rate-controlling step in the early stages of the adsorption process and the deviation thereafter is due to the development of intraparticle diffusion resistance. The external mass transfer model proposed for estimating the external mass transfer coefficient (K_s) of the adsorption process is found to be applicable in the present study. The external mass transfer coefficient (K_s), has been determined and correlated with the design variables. It has been found that $K_s = 6.49 \times 10^{-6} (\text{rpm})^{0.93}$, $K_s = 7.06 \times 10^{-3} (C_0)^{-0.96}$ and $K_s = 2.56 \times 10^{-4} (m)^{-0.41}$. The dimensionless mass transfer term has been shown to vary with such variables, according to general equation: $\text{Sh}/\text{Sc}^{1/3} = A(\text{variable})^B$, and the constant A and the exponent B have been determined for each design variable.

Nomenclature

A	constant in Eq. 13
B	exponent in Eq. 13
C_0	initial liquid-phase concentration ($\text{mg}\cdot\text{dm}^{-3}$)
C_e	equilibrium liquid-phase concentration ($\text{mg}\cdot\text{dm}^{-3}$)
C_s	liquid-phase concentration at outer surface of particle ($\text{mg}\cdot\text{dm}^{-3}$)
C_t	liquid-phase concentration at time t ($\text{mg}\cdot\text{dm}^{-3}$)
D	molecular diffusivity of diazinon in water (cm^2/s)
d_p	adsorbent particle size range (μm)
K_F	parameter of Freundlich isotherm (dm^3/g)
K_s	external mass transfer coefficient ($\text{cm}\cdot\text{s}^{-1}$)
m	mass of particle-free liquid in the adsorber (g)
M_A	molecular weight of solvent (g/g mol)
m_s	mass of adsorbent particles per unit volume of particle-free diazinon ($\text{g}\cdot\text{dm}^{-3}$)
n	Freundlich exponent (dimensionless)
q_t	solid-phase concentration at time t ($\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$)
Sc	Schmidt number (dimensionless)
Sh	Sherwood number (dimensionless)
S_s	outer surface area of adsorbent particles per unit volume of particle-free liquid (cm^{-1})
t	contact time (min)
T	temperature (K)
V	volume of particle-free liquid in the adsorber (dm^3)
V_m	molal volume of solute ($\text{cm}^3/\text{g mol}$)
x	pre-exponential constant, defined by Eq. 8
y	exponential factor, defined by Eq. 8

Greek symbols

α	association number for diazinon in water (=2.6)
ε_p	porosity of particles (-)
ρ_t	true density ($\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$)
μ	dynamic viscosity ($\text{g}/\text{cm}\cdot\text{s}$)
ξ	kinematic viscosity (cm^2/s)

References

- Bird, R.B., Stewart, W.E. and Lightfoot, E.N. (1960) Transport phenomena. *John Wiley & Sons, INC., 1st edition*, 642-648.
- Brunauer, S., Emmett, P.H. and Teller, E. (1932) Adsorption of gases in multi molecular layers. *J Am Chem Soc*, 6, 309-319.
- El-Geundi, M.S. (1990) Adsorption equilibria of basic dyestuffs onto maize cob. *Adsorption Sci. Technol.*, 7, 114-123.

- El-Geundi, M.S. (1996) Adsorption kinetics for cationic dyestuffs on to natural clay. *Adsorption Sci. Technol.*, 13, 295-307.
- El-Geundi, M.S., Farrag, T.E. and Abd El-Ghany, H.M. (2005) Adsorption equilibrium of a herbicide pendimethalin onto natural clay. *Adsorption Sci. Technol.*, 23, 437-453.
- El-Geundi, M.S., Ismail, H.M. and Attyia, K.M.E. (1995) Activated clay as an adsorbent for cationic dyestuffs. *Adsorption Sci. Technol.*, 12, 109-115.
- Furusawa, T. and Smith, J.M. (1973a) Fluid-particle and intraparticle mass transport rates in slurries. *Ind Eng Chem Fundam*, 12, 197-203.
- Furusawa, T., and Smith, J. M. (1973b) Diffusivities from dynamic adsorption data. *AIChE Journal*, 19, 401-403.
- Furusawa, T. and Smith J.M. (1974) Intraparticle mass transport in slurries by dynamic adsorption Studies. *AIChE J.*, 20, 88-93.
- Lemic, J., Kovacevic, D., Tomasevic, M., Stanic, T., and Pfend, R. (2006) Removal of atrazine, lindane and diazinon from water by organo-zeolites, *Water Research*, 40, 1079-1085.
- McKay, G., Allen, S.J., McConvey, I.F. and Otterburn, M.S. (1981) Transport process in the sorption of colored ions by peat particles. *J. Colloid Interface Sci.*, 80, 323-339.
- Murray, H.H. (2000) Traditional and new applications for kaolin, smectite, and palygorskite: a general overview. *Applied Clay Science*, 17, 207-221.
- Shariff, M.R. (2012) Kinetic and thermodynamic study for adsorption – desorption of diazinon with copper in the presence of surfactant. *Global Journal of Science Frontier Research Chemistry*. 12, 16-31.
- Srinivasan, R. (2011) Advances in application of natural clay and its composites in removal of biological, organic and inorganic contaminants from drinking water. *Advances in Materials Science and Engineering*, 2011, 1-17.
- Wilke, C.R. and Chang, P. (1955) Correlation of diffusion coefficients in dilute solutions. *AIChE J.*, 1, 264-270.
- Zadaka, D., Nir, S., Radian, A. and Mishael, Y.G. (2009) Atrazine removal from water by polycation-clay composites: effect of dissolved organic matter and comparison to activated carbon, *Water Research*, 43, (3), 677-683.



Al Mukhtar Journal of Sciences
Vol (28), No. (01), Year (2013) 29-38
Omar Al Mukhtar University, Al Bayda, Libya.
National Library No.: 280/2013/Benghazi

Green's Function Method for Ordinary Differential Equations

Fouad A. Zein Elarab^a and Abdassalam B. Aldaikh^a

^a Department of Mathematics, Faculty of Science, Omar Al-Mukhtar University, Al-Bayda, Libya, Email: aldaikh@yahoo.com

DOI: <https://doi.org/10.54172/mjsc.v28i1.142>

Abstract

The analytical solution of non homogeneous boundary value problem in the form:

$$Ly(x) = f(x) \quad a \leq x \leq b$$

$$B_1y(a) = 0$$

$$B_2y(b) = 0$$

are obtained by using Green's function method. A worked problem is considered for illustration.

الملخص العربي

في هذا البحث تم حل مسألة القيم الحدية الغير متجانسة "non homogeneous boundary value problem" التي على الصورة:

$$Ly(x) = f(x) \quad a \leq x \leq b$$

$$B_1y(a) = 0$$

$$B_2y(b) = 0$$

باستخدام دالة جرين "Green's function". وقد تم توضيح تطبيق طريقة الحل على مسألة.

Keywords Generalized function, Dirac δ -function, Heaviside unit step function, Wronskian, differentiation under the integral sign.

Received, December 26, 2012; accepted, March 24, 2013

© The Author(s). This open access article is distributed under a CC BY-NC 4.0 license.

MOS SUBJECT CLASSIFICATION 34G20**1. Introduction**

Differential equations are the group of equations that contain derivatives. An ordinary differential equation (ODE) contains only ordinary derivatives and describes the relationship between these derivatives of the dependent variable, usually taken as y , with respect to the independent variable, usually taking as x . The solution to such an ordinary differential equation is therefore a function of x and is written $y(x)$. For an ordinary differential equation to have a closed-form solution (Frank 1972; Michael 1998), it must be possible to express $y(x)$ in terms of the standard elementary functions. The solutions of some differential equations cannot, however, be written in closed form, but only as an infinite power series. Ordinary differential equations may be separated conveniently into different categories according to their general characteristics. The primary grouping adopted here is by the order of the equation. The order of an ordinary differential is simply the order of the highest derivative it contains. Ordinary differential equations may be classified further according to degree. The degree of an ordinary differential equation is the power to which the highest-order derivative is raised, after the equation has been rationalized to contain only integer powers of general function $y(x)$ that satisfies the equation, it will contain constants of integration (equal to the order) which may be determined by the application of some suitable boundary conditions. When the boundary conditions have been applied, and the constants found, we are left with a particular solution to the ordinary differential equations, which obey the given boundary conditions. In our present paper we introduce Green's function (Donald 1992; Tyn 1973) which will be shown to represent the particular solutions in integral form of boundary value problem for ordinary differential equation.

2. Standard Form

The linear ordinary differential equation of the second order has the general form,

$$a_0y'' + a_1y' + a_2y = F(x) \quad a \leq x \leq b \quad (1)$$

where $a_0 \neq 0$, a_1 and a_2 are continuous functions (coefficients) in the interval $[a, b]$ and $F(x)$ is a piecewise continuous (source function). If $F(x) = 0$, the equation is called homogeneous, otherwise it is non homogeneous.

3. Self Adjoint Form

A linear ODE of the second order (1) can be written in the form

$$\frac{d}{dx} \left(p \frac{dy}{dx} \right) + qy = f(x) \quad \text{in} \quad a \leq x \leq b \quad (2)$$

i.e.
$$p \frac{d^2y}{dx^2} + \frac{dp}{dx} \cdot \frac{dy}{dx} + qy = f(x)$$

or more compactly as

$$Ly = f(x); \quad a \leq x \leq b$$

where $p(x)$ and $q(x)$ are continuous functions and $p(x)$ is continuously differentiable and does not vanish in the interval $[a, b]$, $f(x)$ is a piecewise continuous function, and $L \equiv \frac{d}{dx} \left(p \frac{d}{dx} \right) + q =$ self adjoint operator.

NOTES

3.1. Every linear second order differential equation (1) for which $a_0 \neq 0$ can be expressed (Donald 1992; Michael 1998) in self adjoint form (2).

Proof:

multiplying (1) by an integrating factor $\mu(x)$ we get

$$\mu a_0 y'' + \mu a_1 y' + \mu a_2 y = \mu F(x),$$

the equation is in self adjoint form if

$$\mu a_1 = (\mu a_0)' = \mu a_0' + \mu' a_0$$

solving, we get

$$\mu = \frac{1}{a_0} e^{\int \frac{a_1}{a_0} dx}$$

and

$$\frac{d}{dx} \left(e^{\int \frac{a_1}{a_0} dx} y' \right) + \left(\frac{a_2}{a_0} e^{\int \frac{a_1}{a_0} dx} \right) y = \frac{F(x)}{a_0} e^{\int \frac{a_1}{a_0} dx}$$

when we set

$$p(x) = e^{\int \frac{a_1}{a_0} dx}, \quad q(x) = \frac{a_2}{a_0} e^{\int \frac{a_1}{a_0} dx} \quad \text{and} \quad f(x) = \frac{F(x)}{a_0} e^{\int \frac{a_1}{a_0} dx}$$

3.2. When $u(x)$ and $v(x)$ are continuously- differentiable functions on $a \leq x \leq b$ with piecewise continuous second derivatives (Donald 1992; Michael 1998), it is straightforward to show that

$$uLv - vLu = \frac{d}{dx}\{p(uv' - vu')\}.$$

This equation is known as Lagrange's identity, where L is the self adjoint operator.

4. Linear Boundary Conditions

Consider conditions of the form

$$\left. \begin{aligned} B_1y &= \alpha_1 y(a) + \beta_1 y'(a) = 0 \\ B_2y &= \alpha_2 y(b) + \beta_2 y'(b) = 0 \end{aligned} \right\} \quad (3)$$

where the constants α_1 and β_1 as also α_2 and β_2 , are not all zero.

They are called unmixed homogeneous boundary conditions, because one condition is at $x = a$ and the other is at $x = b$ (a, b are two boundary points).

5. Boundary-Value Problems

In general, the system consists of a second-order differential equation of the form (1) or (2) together with two linear, homogeneous boundary conditions (3), called the boundary-value problem

$$\left. \begin{aligned} a_0y'' + a_1y' + a_2y &= F(x) \quad a \leq x \leq b \\ B_1y &= \alpha_1 y(a) + \beta_1 y'(a) = 0 \\ B_2y &= \alpha_2 y(b) + \beta_2 y'(b) = 0 \end{aligned} \right\} \quad (4)$$

or

$$\left. \begin{aligned} (py')' + qy &= f(x) \quad a \leq x \leq b \\ B_1y &= \alpha_1 y(a) + \beta_1 y'(a) = 0 \\ B_2y &= \alpha_2 y(b) + \beta_2 y'(b) = 0 \end{aligned} \right\} \quad (5)$$

6. Solutions Of Boundary- Value Problems

To solve the boundary-value problem (4), we must first find the general solution which is the sum of the complementary function $y_c(x)$ and the particular integral $y_p(x)$.

6.1. Finding The Complementary Function $y_c(x)$

If a_0, a_1 and a_2 are constants, the standard method for finding $y_c(x)$ is to try a solution of the exponential form, it will contain two arbitrary constants.

6.2. Finding The Particular Integral $y_p(x)$

There is no generally applicable method for finding the particular integral $y_p(x)$ but, for linear ODEs with constant coefficients and a simple forcing function $F(x)$, $y_p(x)$ can often be found (Frank 1972; Michael 1998) by inspection, or by using the differential operators, or applying the method of undetermined coefficients [if $F(x)$ contains only polynomial, exponential, sinusoidal, cosinusoidal]. Two further methods that are useful in finding the particular integral $y_p(x)$ are those based on the variation of parameters, partially known complementary function (reduction of order). The general solution is given by

$$y(x) = y_c(x) + y_p(x) \quad (6)$$

and using the boundary conditions to evaluate the two arbitrary constants.

7. Solutions Of Boundary-Value Problems Using Green's Function

The solution of the boundary-value problem (5), is given (Donald 1992; Tyn 1973) in integral form by

$$y(x) = \int_a^b G(x, \xi) f(\xi) d\xi \quad (7)$$

where ξ is the variable of integration, x is a parameter and $G(x, \xi)$ is the Green's function for the boundary value-problem (5), is defined as the solution of

$$LG(x, \xi) = \delta(x - \xi) \quad (7.1)$$

i.e. $LG(x, \xi) = 0$ for all $x \neq \xi$

$$B_1 G = \alpha_1 G(a, \xi) + \beta_1 G'(a, \xi) = 0 \quad (7.2)$$

$$B_2 G = \alpha_2 G(b, \xi) + \beta_2 G'(b, \xi) = 0 \quad (7.3)$$

$G(x, \xi)$ is continuous for all x including ξ

$$\text{that is } G(x, \xi) \Big|_{x=\xi-}^{x=\xi+} = 0 \quad (\text{continuity condition})$$

and

$G'(x, \xi)$ is continuous for all x except for a discontinuity at $x = \xi$ of magnitude $\frac{1}{p(\xi)}$;

$$\text{that is } G'(x, \xi) \left. \begin{array}{l} x = \xi + \\ x = \xi - \end{array} \right\} = \frac{1}{p(\xi)} \quad (\text{jump discontinuity condition})$$

where $\delta(x - \xi)$ is the Dirac delta function (Donald 1992; Glyn 2004; Koshlyakov et al. 1964; Michael 1998; Tyn 1973).

8. Construction Of Green's Function (Formulas For Green's Functions)

The associated homogeneous boundary-value problem of (5) is

$$\left. \begin{array}{l} Ly = (py')' + qy = 0, \quad a \leq x \leq b \\ B_1y = \alpha_1 y(a) + \beta_1 y'(a) = 0 \\ B_2y = \alpha_2 y(b) + \beta_2 y'(b) = 0 \end{array} \right\} \quad (8)$$

THEOREM

If the associated homogeneous boundary value problem (8) has the trivial solution only (Donald 1992; Tyn 1973), then Green's function exists and is unique.

We summarize these results. The Green's function is given by

$$\begin{aligned} G(x, \xi) &= \frac{1}{pW} \{y_1(x)y_2(\xi)H(\xi - x) + y_1(\xi)y_2(x)H(x - \xi)\} \\ &= \begin{cases} \frac{1}{pW} y_1(x)y_2(\xi) & \text{for } x < \xi \\ \frac{1}{pW} y_1(\xi)y_2(x) & \text{for } x > \xi \end{cases} \end{aligned} \quad (9)$$

where $y_1(x)$ and $y_2(x)$ are linearly independent solution of $Ly = 0$, W is the Wronskian determinant of $y_1(x)$, $y_2(x)$ given by

$$W = y_1(x)y_2'(x) - y_2(x)y_1'(x)$$

and $H(x - \xi)$, $H(\xi - x)$ are the Heaviside unit step function (Glyn 2004; Koshlyakov et al. 1964; Michael 1998; Riley et al. 2003; Tyn 1973).

NOTES

8.1. pW is a constant differing from zero

Proof:

Since $y_1(x)$ and $y_2(x)$ are solutions of the associated homogeneous equation, we have

$$\frac{d}{dx}(py_1') + qy_1 = 0, \quad \frac{d}{dx}(py_2') + qy_2 = 0$$

multiplying the first equation by y_2 , the second equation by y_1 and subtracting, we obtain

$$y_1 \frac{d}{dx}(py_2') - y_2 \frac{d}{dx}(py_1') = 0,$$

which can be written in the form

$$\frac{d}{dx}\{p(y_1y_2' - y_2y_1')\} = 0,$$

integration yields

$$p(y_1y_2' - y_2y_1') = \text{constant (independent of } x).$$

8.2. Problems with non homogeneous boundary conditions (Donald 1992; Tyn 1973).

There are two ways to solve this problem, one is to use superposition, and the other is to use Lagrange's identity. Both methods use Green's function for the associated problem with homogeneous boundary conditions.

8.3. Modified (generalized) Green's functions.

When homogeneous problem has nontrivial solution, Green's function does not exist. We define a modified Green's function (Donald 1992; Tyn 1973). Two situations arise, depending on whether the boundary value problem has one or two linearly independent solutions.

9. Illustrated Example

Solve the boundary-value problem

$$y'' + 4y = f(x), \quad 0 < x < 3$$

$$y(0) = 0$$

$$y'(3) = 0$$

- when (i) $f(x) = 2x$
 (ii) $f(x) = H(x - 1) - H(x - 2)$
 (iii) $f(x) = \delta(x - 1)$

SOLUTION

The associated homogeneous system has only the trivial solution, the Green's function for this problem can be obtained from (9).

Solutions of

$$y'' + 4y = 0 \quad \text{i. e.} \quad \frac{d}{dx}(y') + 4y = 0$$

are always of the form

$$y(x) = C_1 \sin 2x + C_2 \cos 2x,$$

where C_1 and C_2 are arbitrary constants, solutions that satisfy $y(0) = 0$, $y'(3) = 0$ respectively, are $y_1(x) = \sin 2x$ and $y_2(x) = \cos(6 - 2x)$, with $p = 1$, $W = y_1 y_2' - y_2 y_1' = -2\cos 6$, we get

$$G(x, \xi) = \frac{1}{-2\cos 6} [\sin 2x \cdot \cos(6 - 2\xi) H(\xi - x) + \sin 2\xi \cdot \cos(6 - 2x) H(x - \xi)]$$

with source function $f(x)$, the solution of the boundary value problem is (7)

$$y(x) = \int_0^3 G(x, \xi) f(\xi) d\xi$$

1st case: $f(x) = 2x$, the solution is

$$y(x) = \int_0^3 G(x, \xi) \cdot 2\xi d\xi = \int_0^x G(x, \xi) \cdot 2\xi d\xi + \int_x^3 G(x, \xi) \cdot 2\xi d\xi$$

$$= \int_0^x \frac{1}{-2\cos 6} \sin 2\xi \cdot \cos(6 - 2x) \cdot 2\xi d\xi + \int_x^3 \frac{1}{-2\cos 6} \sin 2x \cdot \cos(6 - 2\xi) \cdot 2\xi d\xi$$

$$\text{i. e.} \quad y(x) = \frac{x}{2} - \frac{\sin 2x}{4\cos 6} \quad (10)$$

NOTES

9.1. This solution could also be derived simply by finding the general solution of $y'' + 4y = 2x$ and using boundary conditions to evaluate two arbitrary constants, or by using Laplace transform method.

2nd case: $f(x) = H(x - 1) - H(x - 2)$, the solution is

$$\begin{aligned} y(x) &= \int_0^3 G(x, \xi)[H(\xi - 1) - H(\xi - 2)]d\xi \\ &= \int_1^2 G(x, \xi)d\xi, \quad 1 < \xi < 2 \end{aligned}$$

when $x \leq 1$

$$y(x) = \int_1^2 \frac{1}{-2\cos 6} \sin 2x \cdot \cos(6 - 2\xi) d\xi$$

then

$$y(x) = \frac{\sin 2x}{4\cos 6} (\sin 2 - \sin 4) \quad (11)$$

when $1 < x < 2$

$$\begin{aligned} y(x) &= \int_1^x G(x, \xi)d\xi + \int_x^2 G(x, \xi)d\xi \\ &= \int_1^x \frac{1}{-2\cos 6} \sin 2\xi \cdot \cos(6 - 2x) d\xi + \int_x^2 \frac{1}{-2\cos 6} \sin 2x \cdot \cos(6 - 2\xi) d\xi \end{aligned}$$

$$i.e \quad y(x) = \frac{1}{4} + \frac{1}{4\cos 6} [\sin 2x \cdot \sin 2 - \cos(6 - 2x) \cos 2] \quad (12)$$

and when $2 \leq x < 3$

$$y(x) = \int_1^2 \frac{1}{-2\cos 6} \sin 2\xi \cdot \cos(6 - 2x) d\xi$$

then

$$y(x) = \frac{\cos(6-2x)}{4\cos 6} (\cos 4 - \cos 2) \quad (13)$$

9.2. The solutions (11), (12), (13) are not so easily produced using methods from elementary differential equations. They require integration of the differential equation on three separate intervals (0,1), (1,2) and (2,3) then matching of the solution and its first derivative at $x = 1$ and $x = 2$, or by using Laplace transform method.

3rd case: $f(x) = \delta(x - 1)$, the solution is

$$y(x) = \int_0^3 G(x, \xi) \delta(\xi - 1) d\xi$$

$$i.e. \quad y(x) = \frac{1}{-2\cos 6} \{ \sin 2x \cdot \cos 4 \cdot H(1 - x) + \sin 2 \cdot \cos(6 - 2x) \cdot H(x - 1) \} \quad (14)$$

$$= \begin{cases} \frac{-1}{2\cos 6} \sin 2x \cdot \cos 4 & x < 1 \\ \frac{-1}{2\cos 6} \sin 2 \cdot \cos(6 - 2x) & x > 1 \end{cases}$$

9.3. This solution (14) could also be derived very simply by applying Laplace and inverse Laplace transform.

References

Donald W. Trim (1992) Applied Partial Differential Equations. *The University of Monitoba, PWS-KENT Publishing Company.*

Frank Ayres Jr. (1972) Differential Equations. *Schaum's Outline Series, McGraw-Hill, International Book Company, New York.*

Glyn James (2004) Advanced Modern Engineering Mathematics. *Pearson Education, England, 3rd edition.*

Koshlyakov, N.S., Smirnov, M.M. and Gliner, E.B. (1964) Differential Equations of Mathematical Physics. *Leningrad State University, Leningrad.*

Michael D. Greenberg (1998) Advanced Engineering Mathematics. *Prentice Hall, New Jersey, 2nd edition.*

Riley, K.F., Hobson, M.P. and Bence, S.J. (2003) Mathematical Methods for Physics and Engineering. *Cambridge University Press, 2nd edition.*

Tyn Myint U. (1973) Partial Differential Equations of Mathematical Physics. *American Elsevier Publishing Company, INC., New York.*



Al Mukhtar Journal of Sciences
Vol (28), No. (01), Year (2013) 39-45
Omar Al Mukhtar University, Al Bayda, Libya.
National Library No.: 280/2013/Benghazi

The Accuracy of the Electrocardiogram in Identifying Chronic Heart Failure due to Left Ventricular Systolic Dysfunction

Hanan G. K. Altalhi¹ and Asgad A. Abdalgar¹

¹Department of Internal medicine, Faculty of Medicine, Omar Al Mukhtar University, Libya.

Email: hngank@yahoo.com; aabdalgbar@yahoo.com

DOI: <https://doi.org/10.54172/mjsc.v28i1.143>

Abstract

There is a common assumption that a normal electrocardiography rules out chronic heart failure due to left ventricular systolic dysfunction (LVSD). In this research work, an assessment of the value of electrocardiography in identifying patients with chronic heart failure due to LVSD was investigated.

Patients admitted to Al-Bayda central hospital with suspicion of heart failure for clinical assessment and electrocardiography, echocardiography; the accuracy of each screening tests were calculated for left ventricular systolic dysfunction and heart failure. A total of 120 patients' aged between 36-100 years was assessed; 22 patients had impaired left ventricular systolic function, among them 21 patients had major electrocardiography abnormalities (Left bundle branch block, pathological Q wave, Left ventricular hypertrophy, poor R wave progression, Ischemic ST-T changes, Left anterior fascicular block, IV conduction defect). Out of 98 patients with normal left ventricular systolic function, 38 had major electrocardiography abnormalities. In conclusion, the study showed that left ventricular systolic dysfunction is unlikely to be present if the electrocardiography is normal (or shows only minor abnormalities); conversely, there is usually a major electrocardiographic abnormality in the presence of left ventricular systolic dysfunction.

Keywords *Electrocardiography (ECG), Echocardiography (ECHO), Left ventricular systolic dysfunction (LVSD).*

Received, December 11, 2012; accepted, April 23, 2013

© The Author(s). This open access article is distributed under a CC BY-NC 4.0 license.

الملخص العربي

هناك فرضية مشتركة بان تخطيط القلب الطبيعي يستثني الإصابة بعجز القلب المزمن بسبب عطل في انقباض البطين الأيسر. في هذا البحث تم دراسة تقييم فائدة تخطيط القلب لتمييز فيما إذا كان فحص القلب بالموجات الصوتية اللاحق (الايكو) ستكون به تغيرات غير طبيعية مهمة لتشخيص عجز القلب. أحيل المرضى الذين يعانون أعراض عجز القلب بمستشفى البيضاء المركزي للتقييم السريري وتخطيط القلب والايكو. وقد حسبت دقة هذه الفحوصات لعجز القلب المزمن بسبب عطل انقباض البطين الأيسر. وتضمنت الدراسة تقييم 120 مريض تتراوح أعمارهم ما بين 36 - 100. بينت الدراسة أن 22 مريض لديهم ضعف وظيفة انقباضية للبطين الأيسر، منهم 21 مريض لديهم تغير رئيسي غير طبيعي في تخطيط القلب. وأن 98 مريض عندهم وظيفة طبيعية لانقباض البطين الأيسر، منهم 38 عندهم تغير غير طبيعي رئيسي في تخطيط القلب. وخلصت هذه الدراسة إلى أن العطل الانقباضي للبطين الأيسر من غير المحتمل أن يكون مع وجود تخطيط قلب طبيعي أو (تغير بسيط فقط). بالمقابل هناك عادة تغيرات رئيسية غير طبيعية في تخطيط القلب في وجود عطل انقباض البطين الأيسر.

1. Introduction

Chronic heart failure due to left ventricular systolic dysfunction has high morbidity and mortality. Angiotensin converting enzyme inhibitor reduce symptomatic deterioration, hospitalization, and death; most patients with suspected heart failure present first to general practitioners, fewer than half of patients treated for heart failure by general practitioners have objective evidence of cardiac disease (Sadler et al. 2000); Echocardiography is the key investigation (Wheel and MacDonald 1993), but access to ECHO is limited in many countries. Another problem with performing ECHO on all suspected heart failure patients in the community it can be costly because of a high proportion of patients don't have heart failure, therefore screening tests, such as 12 Lead ECG, has been recommended in guideline, such as the UK NICE (National Institute for clinical Excellence 2003) guidelines, in order to select those patients who should proceed to ECHO. Therefore the aim of the present study is to assess the value of the ECG in identifying patients with chronic heart failure due to LVSD.

2. Patients and Methods

In this study the patients referred to the Al-Bayda central hospital with suspicion of heart failure due to Left ventricular systolic dysfunction for clinical assessment, electrocardiography and echocardiography. The exclusion criteria were patient who have a trial fibrillation, Atrial flutter, valvular heart disease, cardiomyopathy, and patient with poor ECHO window.

ECG:

The 12 lead ECG were assisted by cardiologist.

Normal ECG:

Has normal ventricular rate, PR, QRS and QT intervals, all value were corrected for heart rate using Bazett's formula (Bazett 1920), normal axis deviation, bradycardia was defined as heart < 60 bpm, tachycardia was defined as heart > 100 bpm, ST-T wave abnormalities, pathological Q-wave was noted. Voltage criteria for left ventricular hypertrophy (LVH) as defined by the Sokolow Lyon criteria (Antikainen et al. 2003).

Abnormal ECG:

Left ventricular hypertrophy (LVH), pathological Q-wave. ST-T wave abnormalities which were classified as minor (flat T wave), or deeply inverted, inter-ventricular conduction abnormalities (left bundle branch block) or (right bundle branch block).

ECG was then classified into groups showing no abnormalities, minor abnormalities, or major abnormalities.

- a- Minor ECG abnormalities include sinus bradycardia or tachycardia, axis deviation (< -30 or > 90°), PR interval 200-250 ms, QRS 100-120 ms, JTC 350-400 ms (Crow et al. 2003) and minor T wave abnormalities.
- b- Major abnormality include abnormal rhythm PR interval > 250 ms, QRS interval ≥ 120 ms, JTC > 400 ms, pathological Q wave, moderate or severe ST-T abnormalities or voltage criteria for left ventricular hypertrophy.

ECHO:

Transthoracic echocardiography (TTE) was performed in all subjects and assessed by one cardiologist; 2D, M-mode were performed to assess left ventricular systolic function and quantified in terms of Ejection fraction derived from M-MODE

$$LVEF = \frac{LVEDD - LVESD}{LVEDD} \%$$

Where LVEDD indicates left ventricular end-diastolic diameter. LVESD, left ventricular end-systolic diameter, LVEF was then categorized as preserved (> 50%) or impaired left ventricular systolic function (≤ 50%) (Marwick 2003).

Statistical Analysis: Statistical analysis was performed by using percentage sensitivity and specificity.

3. Results and Discussion

3.1. Patient characteristic

A total of 120 patients were included in the study there mean age was 72.6 (Range 36-100 years) and 71 (59.2%) were males and 49 (40.8%) were females, Table (1), shows characteristic and variation of study population.

Table 1. Characteristic of the 120 patients.

Demographic features	n (%)
Male	71 (59.2)
Female	49 (40.8)
Age .mean (range)	72.6 years (36-100 year)
Symptoms	
Dyspnoea	105 (87.5)
Edema	75 (62.5)
Tiredness	66 (55)
NYHA class.	
Class1	25 (20.8)
Class2	70 (58.3)
Class3	22 (18.3)
Class4	2 (1.7)
Orthopnea	12 (10)
Paroxysmal nocturnal dyspnea	16 (13.3)
Wheeze	18 (15)
Past medical history	
Angina	45 (37.5)
Myocardial infarction	27 (22.5)
Coronary revascularation	9 (7.5)
Hypertension	57 (47.5)
Medicine used	
Diuretic	40 (33.3)
ACE inhibitor /A R antagonist	12 (10)
B-blocker	14 (11.6)
Over weight (BMI > 25 kg/m)	75 (62.5)
Blood pressure systolic {mean (S.D)}	149 mmHg (25 mmHg)
Blood pressure diastolic{ mean (S.D)}	82 mmHg (13 mmHg)
Elevated jugular venous pulsation	7 (5.8)
Displaced apex beat	1 (0.8)
Gallop	1 (0.8)

Lower limb edema	32 (26.7)
------------------	-----------

Table (2), Shows numbers of patients with ECG abnormalities in the enrolled population with suspected heart failure based on clinical finding.

Table 2. Number of patients with ECG abnormalities in the enrolled population with suspected heart failure based on clinical finding

Characteristics	Over all	NO HF	HF
Abnormal ECG			
Left a trial enlarged	6	5	1
Right a trial enlargement	4	3	1
1 st degree AV b lock	5	3	2
2 nd degree AV block	1	1	0
3 rd degree AV block	2	0	2
Left ventricular hypertrophy	11	7	4
Poor R wave progression	7	2	5
Abnormal Q wave	13	5	8
Left bundle branch block	11	5	6
Right bundle branch block	8	6	2
Left anterior fascicular block	5	2	3
IV conduction defect	2	1	1
Non specific ST-T abnormalities	8	8	0
Left ventricular strain	6	6	0
Ischemic ST-T changes	6	4	2

HF (heart failure), IV (intraventricular)

In our result the most sensitive ECG abnormality was pathological Q wave(36.4%), Left bundle branch block (28.5%) poor R wave progression (23.8%), Left ventricular hypertrophy (19%), Ischemic ST-T wave changes (9.5%), and Left anterior fascicular block (14.2%).

Table (3), shows ECG finding related to left ventricular function: 59 had an abnormal ECG; 21 with impaired left ventricular function and 38 with preserved left ventricular function.

61patients who had normal ECG, 1 had impaired left ventricular function and 60 had preserved left ventricular function.

An abnormal ECG had estimated sensitivity (95%), specificity (61%), a positive predictive value of (36%), and a negative predictive value of (98%) for left ventricular systolic dysfunction.

Table 3. Electrocardiography finding related to left ventricular systolic function.

ECG finding	Impaired left ventricular function	Preserved left ventricular function	Total
Abnormal	21	38	59
Normal	1	60	61
Total	22	98	120
Sensitivity $21/22=95\%$, specificity $60/98 = 61\%$, positive predictive value $21/59 =36\%$ and negative predictive value of $60/61 =98\%$.			

3.2. Discussion

There is usually a major ECG abnormality in the presence of LVSD, the present study shows that LVSD is unlikely to be present if the ECG is normal (or shows only minor abnormalities).

A patient with an abnormal ECG has about a one in three chance of significant LVSD. A more effective approach to the diagnosis of suspected chronic heart failure due to LVSD is to use the ECG as the initial investigation, in case of normal tracing other diagnoses should be considered; Only if these have been excluded should an ECHO be performed, and in case of abnormal ECG, ECHO is indicated.

Another comprehensive studies (Sanjay and Barclay 2006; Davies et al. 2001; Rihal et al. 1995) support the view that normal ECG virtually excludes CHF due to LVSD it is suggested that the use of the ECG as the initial investigation could be the most cost effective approach to the diagnosis. An ECG is excellent tool screening of LVSD, with only 2.9% of cases being missed (Davie et al. 1997).

4. Conclusion

The ECG interpretation is adequate test to detect heart failure due to LVSD. A normal ECG virtually exclude chronic heart failure due LVSD. Abnormal ECG does not mean that the patient has chronic heart failure but is an indication for an ECHO; similarly, patients with a murmurs and atrial fibrillation are excluded on basis that they require ECHO anyway.

References

Antikainen, R., Grodzicki, T. and Palmer A.J. (2003) The determination of left ventricular hypertrophy defined by Sokolow –Lyon criteria in untreated hypertensive patients. *J Hum Hypertens*, 17, 159-164.

Bazett, H.C. (1920) An analysis of time relation of the ECG Heart. 7353-7370.

Crow, R.S., Hannan, P.J. and Folsom, A.R. (2003) Prognostic significance of corrected QT and corrected JT interval for incident coronary artery disease in general population sample stratified by presence or absence of wide QRS complex. *The ARIC Study with 13 year of follow-up circulation*, 108, 1985-1989.

Davie, A.P., Francis, C.M. and Love, M.P. (1997) Assessing diagnosis in heart failure which features are use?. *Q.J.Med*, 90, 335-339.

Davies, M.K., Hobbs, F.D.R. and Davies, R.C. (2001) Prevalence of left ventricular systolic dysfunction and heart failure in ECHO Heart of England screening study population based study. *Lancet*, 358, 439-444.

Marwick, T.H. (2003) Techniques for comprehensive two dimensional echocardiography of left ventricular systolic function. *Heart*, 89, (iii), 2-8.

National Institute for clinical Excellence (2003) Chronic heart failure. *National clinical guidelines for diagnosis and management in primary and secondary care*.

Rihal, C.S., Davies, K.B., Kenney, J.W., (1995) The utility of clinical ECG and chest X-Ray variable in the prediction of ventricular function. *AM J. Cardiol*, 75, 220-223.

Sadler, D.A., Steed, R.p. Hadfield, W. (2000) Opening access to ECHO for general practitioner in North Derbyshire. *Br. J Cardiol*, 7, 94-99.

Sanjay, J. and Barclay, M. (2006) Re-appraisal of different way of selecting ambulatory patients with suspected heart failure for echocardiography.

Wheel, don NM., MacDonald, TM. (1993) Echocardiography in chronic heart failure in the community. *Q J Med*, 86, 17-23.



Al Mukhtar Journal of Sciences
Vol (28), No. (01), Year (2013) 46-59
Omar Al Mukhtar University, Al Bayda, Libya.
National Library No.: 280/2013/Benghazi

Adsorption Isotherm of an Insecticide Methomyl onto Natural Clay

Mohammad S. El-Geundi^a and Assanousi A. Abufares^a

^aChemical Engineering Department, Faculty of Engineering, Omar Al-Mukhtar University, Libya. Email: elgandy1949@yahoo.com; assanousi@hotmail.com

DOI: <https://doi.org/10.54172/mjsc.v28i1.144>

Abstract

Adsorption isotherm of an insecticide methomyl onto natural clay has been investigated. The experimental data were fitted to isotherm models, Langmuir, Freundlich and Redlich Peterson. The Langmuir model fit the experimental data significantly better than Freundlich and Redlich Peterson models. A dimensionless separation factor, R_L , was used to judge the favorable adsorption. A chart based on material balance using single batch adsorber was constructed for different percentage of methomyl removal using the Langmuir model where the mass of natural clay required to treat a specified volume of solution is calculated. The effect of temperature showed the exothermic nature of the process. The enthalpy change, ΔH , of adsorption has been evaluated and it has a value of (-17.54 kJ/mol).

Keywords *methomyl, Natural clay, Adsorption isotherm, Isotherm models.*

الملخص العربي

يهدف هذا البحث الى دراسة امكانية استخدام الطفلة الطبيعية كمادة رخيصة الثمن ومتوفرة وذلك لامتناز المبيد الحشري الميثوميل من المحاليل المائية. تم دراسة تأثير كل من قطر حبيبات الطفلة وكذلك درجة حرارة المحلول علي سعة الامتناز وقد اوضحت النتائج الأولية أن عملية الاتزان بين الطفلة والمبيد تستغرق أقل من ثلاث ساعات. وقد استخدمت النماذج الرياضية: لانجمير، فرويندليك، وريدليك بيترسون في تحليل النتائج المعملية. وتم مقارنة النتائج العملية مع النتائج النظرية المستنتجة من النماذج الرياضية المختلفة ووجد انها تتوافق بشكل جيد مع نموذج لانجمير أكثر من النماذج الأخرى ومن ثم استخدم هذا النموذج لحساب كتلة الطفلة اللازمة لمعالجة كميات مختلفة من المحلول عند نسب ازالة متعددة. ومن دراسة

Received, May 15, 2012; accepted, May 07, 2013

© The Author(s). This open access article is distributed under a CC BY-NC 4.0 license.

تأثير درجة الحرارة وجد أن عملية الامتزاز هي عملية طاردة للحرارة وتم حساب التغير في المحتوى الحرارى وكان مقداره - (.17.54 kJ/mol)

1. Introduction

Water is a basic need of life and is used in many ways to cater to the needs of daily life, so the control of water pollution is one of today's major scientific activities. Indiscriminate use of pesticides leads to the contamination of soils, surface and ground waters. Numerous cases of pesticide residue have been reported in the literature (Kiriakopoulos et al. 2005). Pesticides, which indeed seem indispensable for the nutrition of mankind, take a special place among the environmentally problematic substances. Small quantities of pesticides may enter the water environment through drift, leaching and run-off from nearby applications. Also, pesticides can enter water through spills, leaks and back-siphoning from nearby mixing, loading, storage, equipment cleanup sites and improper disposal of pesticides and containers. Pesticides may cause injury by containing the no target organism directly or may leave a residue that causes later injuries. Natural water, viz. lakes, rivers, streams and oceans have been reported to be contaminated with residue of various pesticides (Rao 1996; Hatfield et al. 1996). The ground water contamination due to pesticides has also been reported (Alam 1996). The contamination of water of ponds, rivers and ground water sources with various insecticides and herbicides is posing a direct threat to human health. The insecticide methomyl is widely used which controls ticks and spiders. It is used for foliar treatment of vegetable, fruit and field crops, cotton, commercial ornamentals, and in an around poultry houses and dairies (Gosselin et al. 1984).

Most of the past work has focused on the removal of pesticides from water by the more traditional and more expensive methods such as cation exchange (Weber et al. 1968), and dialysis (Devitt and Wiesner 1998). Advanced oxidation processes using hydrogen peroxides are, often ineffective because carbonate and bicarbonate ions, which are abundant in all natural water, react as strong free radical scavengers. Pesticides are not completely degraded into inorganic compounds such as CO₂ by ozonation (Bonne et al. 2000). These findings suggest that the breakdown products of pesticides remain in water after treatment, need complementary operations and are not economical. The use of enzymes to detoxify wastewater failed to attract much attention due to the high cost of enzyme-based systems (Khlifi et al. 2010). Filtration through membranes needs another method such as oxidation reaction catalyzed by enzyme to transform the pesticide into an insoluble product, so that this method is highly expensive (Boussahel et al. 2000). Compared with the above methods, adsorption of different pesticides onto activated carbon and clay minerals has demonstrated efficiency and economic

feasibility and gained high favorability for removing pesticides that are chemically and biologically stable (Mangat and Elefsiniotis 1999).

Adsorption on solid surfaces is important from both scientific aspects and industrial environmental applications. For preliminary design of adsorption technologies, the adsorption equilibrium capacity of an adsorbent for special adsorbate has to be estimated. As in any separation process, adsorption efficiency is a complex attribute dependent on the kinetic and equilibrium properties of the adsorbate/adsorbent system.

The present work has focused on the evaluation of natural clay as low-cost adsorbent to remove the methomyl from aqueous solutions. The adsorption isotherm of methomyl onto natural clay at different system variables was determined. The isotherm data were analyzed using three models, viz. the Langmuir, Freundlich and Redlich-Peterson and the unknown parameters in the proposed model were evaluated under different system variables.

2. Experimental

2.1. Materials

The adsorbate used in this study was the insecticide, methomyl, (S-methyl-N [(methylcarbamoyl) oxy]-thioacetimidate). The chemical structure of methomyl is shown in Fig. 1.

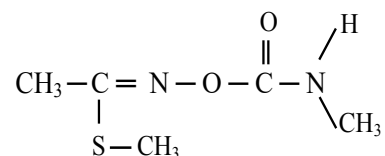


Fig. 1. Chemical Structure of methomyl

The adsorbate methomyl used in this study was supplied by Egyptian company for commerce and agriculture, Egypt. The concentrations of methomyl solutions were measured by a UV Spectro-photometer (Shimadzu, Inc. Kyoto Japan model U.V-1601). All measurements were made at the wavelength corresponding to maximum absorbance, λ_{max} , which is 233 nm for methomyl.

The natural clay used in the present study was crushed and sieved through different standard sieves into various particle size ranges. The clay particle size fractions obtained were heated at 550 °C for 2 h to eliminate organic and carbonaceous materials. The dried material was ground to pass through screens and stored in sealed containers.

2.2. Equilibrium Experiments

The equilibrium adsorption experiments have been undertaken to assess the efficiency of natural clay to remove insecticide methomyl from aqueous solutions and also finding isotherm constants. Preliminary experiments showed that such equilibrium was established within 2.5 h, however all equilibrium experiments were allowed to run for 3 h to ensure uniformity where shaking speed was set at 120 strokes per min. The experiments were conducted for three particle size ranges, 355-500, 500-630 and 630-800 μm , and three different temperatures, 25, 40 and 60 $^{\circ}\text{C}$, by shaking a 0.5g of natural clay with 50 ml of methomyl solution at different initial concentrations for an equilibrium time, 3 h. After shaking, the supernatant solution was separated from adsorbent by centrifugation at 400 rpm for 15 min. The remaining concentrations of methomyl solution were determined. All the adsorption experiments were carried out in duplicate and the average is taken. These data were used to calculate the adsorption capacity, q_e , of adsorbent. The adsorption capacities, q_e , of each adsorbent were determined by:

$$q_e = V(C_0 - C_e)/m \quad (1)$$

Where q_e is the solid phase methomyl concentration (mg/g), C_0 is the initial methomyl concentration in the liquid phase (mg/l), C_e is the liquid phase concentration at equilibrium (mg/l), V is the volume of methomyl solution (l) and m is the mass of adsorbent used (g). Finally, the adsorption capacity was plotted against the equilibrium concentration, C_e .

3. Results and Discussion

3.1. Characterization of Natural Clay

The porosity characteristics as well as the chemical composition of adsorbent, play an important role in adsorption processes. The porosity (ϵ_p), the mean pore radius (r_{max}), the solid-phase density (ρ_s) and the particle density were determined using mercury Porosimetry and specific gravity measurements. The values obtained for natural clay were $\epsilon_p=0.41$, $r_{\text{max}}=22.32 \text{ \AA}$, $\rho_s=1.98 \text{ g/cm}^3$, and $\rho_p=1.17 \text{ g/cm}^3$. The specific surface area of the natural clay was also determined using BET method (Brunauer et al. 1932), with a value of $66.53 \text{ m}^2/\text{g}$.

The chemical composition of natural clay used was found to be as, silica (56.72%), L.O.I.(13.08%) and alumina (19.92%) are the major constituents of the natural clay while other metal oxides are present in traces or small amounts (4.89% Fe_2O_3 , 0.36% CaO , 0.11% MgO , 3.00% Ti O , 1.08% Cl). The mineralogical analysis of the natural

clay under test revealed that it consists approximately of 58% kaolinite and 42% montmorillonite.

3.2. Equilibrium Time

Preliminary tests were undertaken to assess the contact time necessary for methomyl-clay system to come to equilibrium, and for experimental purposes, each system was given a contact time in excess of this period, so that this information may be used to predict experimental conditions required to perform adsorption isotherms. A series of contact experiments were undertaken at varying initial methomyl concentrations, 19.99 and 43.71 mg/l. After 120 min methomyl removal was 32.9% and 27.6% when using initial concentrations 19.99 and 43.71 mg/l respectively.

Fig. 2 shows that the amount of methomyl adsorbed from aqueous solutions increased with time, where equilibrium being achieved within 2.5 h at 25 ± 1 °C. The plot of adsorption versus time depicted in the figure is smooth and continuous, indicating monolayer coverage of adsorbate on the surface of the adsorbent (McKay et al. 1987).

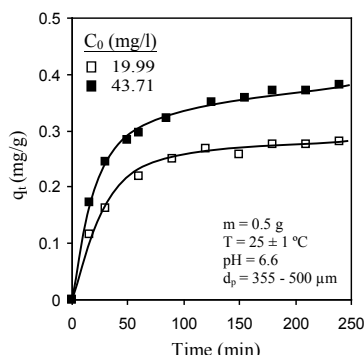


Fig. 2. Equilibrium time for adsorption of methomyl onto natural clay.

3.3. Adsorption Isotherm

The most common representation of the adsorbate concentration and quantity of material adsorbed is the adsorption isotherm. The adsorption isotherm is fundamental in describing the interactive behavior between solute and adsorbent, and is important for the design of adsorption system. Figs. 3 and 4 show the adsorption isotherms of methomyl onto natural clay for different particle size ranges and temperature respectively. As it is clear from Figs. 3 and 4, the shape of the isotherm indicated L-behavior according to Giles classification (Giles et al. 1960). Effect of particle size on adsorption isotherm represented in Fig. 3 shows adsorption capacity increases with decreasing particle size rang this may be attributed to the large surface area when small

particle size are used. This is in agreement with the statement that if the mechanism of uptake is simply one of adsorption on a specific external site, then the rate should vary reciprocally with the first power of the diameter, whereas in intraparticle diffusion the rate should vary with the reciprocal of the square of the diameter (Singh and Rawat 1994).

Fig. 4 represents the adsorption isotherm of methomyl onto natural clay at different temperatures (25, 40 and 60°C) when the particle size is constant (355-500 μm). It is evident that the adsorption of methomyl decreases with an increase in temperature indicating that the process is exothermic. The decrease in the amount of methomyl adsorbed with rise of temperature may be due to the enhanced escaping tendency of methomyl molecules from the surface of adsorbent (desorption). On the other hand, may be explained on the basis of solubility and chemical potential relationship. In the present case the solubility of methomyl increases with temperature and chemical potential will also increase, i.e., both the normal temperature effects act in the same direction and thus the decrease in the amount of uptake is expected, which is borne out by the present results.

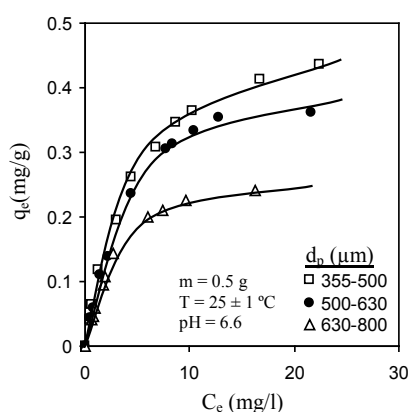


Fig. 3. Adsorption isotherms for methomyl onto natural clay for different particle size ranges.

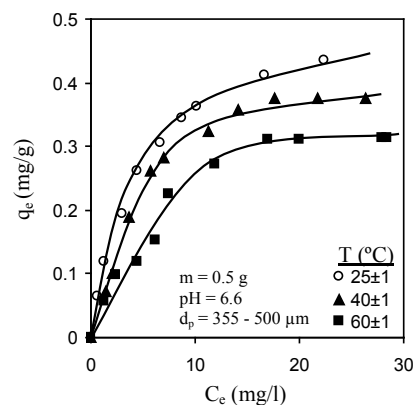


Fig. 4. Adsorption isotherms for methomyl onto natural clay for different temperatures.

3.4. Analysis of Adsorption Isotherm Data

Analysis of such isotherm data is important in order to develop a model which both accurately represents the experimental adsorption results and could be used for design purposes. Several isotherm models are available for this analysis. In this study three of

these have been selected to simulate the experimental data, i.e. Langmuir, Freundlich and Redlich-Peterson isotherms.

3.4.1. Langmuir Isotherm

The first isotherm tested was that of Langmuir which may be represented by the expression:

$$q_e = (K_L \cdot C_e) / (1 + a_L \cdot C_e) \quad (2)$$

The linear form convenient for determining the constants, K_L and a_L is:

$$C_e / q_e = (1/K_L) + (a_L / K_L) C_e \quad (3)$$

Fig. 5 shows the Langmuir plot at different particle size ranges. Linear plots suggest the applicability of the Langmuir isotherm for the present system. Values of K_L and a_L have been calculated at different system variables and are tabulated in Table 1. The values of the constant, K_L/a_L , correspond to the maximum adsorption capacity (q_{max}) of clay for methomyl.

The Langmuir constant, K_L , can be used to determine the enthalpy change (ΔH) during the adsorption process using the Clausius-Clapeyron Equation (McKay et al. 1987):

$$K_L = A_c \cdot \exp(-\Delta H/RT) \quad (4)$$

Hence a plot of $\log K_L$ versus $1/T$ as shown in Fig. 6 produces a straight line with the gradient $(-\Delta H/ 2.303R)$ from which (ΔH) may be calculated using the least-squares method and correspond to (-17.54 kJ/mol) which conform the exothermic nature of the process.

The essential characteristics of the Langmuir isotherm can be expressed in terms of a dimensionless equilibrium parameter, \hat{R} , which is defined by the following relationship:

$$\hat{R} = 1 / (1 + a_L \cdot C_0) \quad (5)$$

The equilibrium parameter indicates the shape of isotherm as follows: unfavorable for $\hat{R} > 1$, linear for $\hat{R} = 1$, favorable for $0 < \hat{R} < 1$ and irreversible for $\hat{R} = 0$. The values of \hat{R} have been calculated and are tabulated in Table 1. One example is depicted in Fig. 7, which is a plot of the dimensionless solid-phase concentration, Q_e , against the

dimensionless liquid-phase concentration, X_e at different particle size ranges. The general relationship for the equilibrium parameter (\hat{R}) is:

$$\hat{R} = X_e (1 - Q_e) / Q_e (1 - X_e) \quad (6)$$

Where

$$X_e = C_e / C_{ref} \quad , \quad Q_e = q_e / q_{ref} \quad (7)$$

For a single solute adsorption system, C_{ref} is usually the highest liquid-phase concentration encountered and q_{ref} is the equilibrium solid-phase concentration co-existing with C_{ref} .

Substituting Equations (6) & (7) into (5) and simplifying, Equation (5) becomes:

$$\hat{R} = 1 / (1 + a_L \cdot C_{ref}) \quad (8)$$

Since C_{ref} is the highest liquid-phase concentration encountered (i.e. $C_{ref} = C_0$), it follows that Equations (8) and (5) are identical. The degree of "favorability" is generally related to the reversibility of the system thereby giving a qualitative assessment of the methomyl-natural clay interactions. Indeed, the degree of reversibility of the system is, $0 < \hat{R} < 1$, which represents the reversible isotherm case in the favorable range.

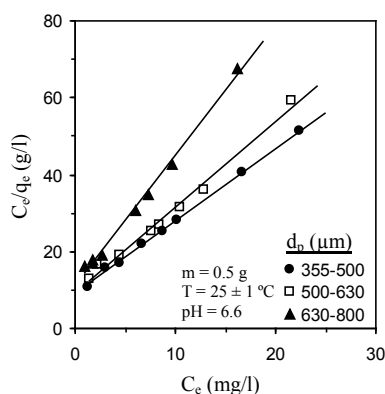


Fig. 5. Langmuir plots for different particle size ranges.

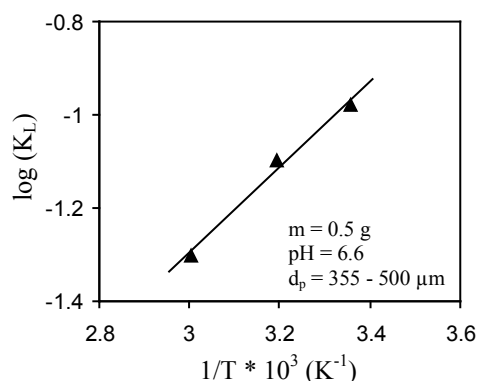


Fig. 6. Plot of $\log K_L$ against $1/T$ for adsorption of methomyl onto natural clay.

3.4.2.

Freundlich Isotherm

The equilibrium data for the adsorption of methomyl onto natural clay at different variables have also been analyzed using the Freundlich isotherm as given by Eq. (9).

$$q_e = K_F \cdot C_e^{1/n} \quad (9)$$

The Freundlich equation predicts that the methomyl concentrations on the adsorbent will increase so long as there is an increase in the methomyl concentration in the aqueous solution (Chan et al. 2008). To determine exponent, n , and the constant, K_F , the equation linearized as follows:

$$\log q_e = \log K_F + (1/n) \log C_e \quad (10)$$

Fig. 8 shows the Freundlich plot of the methomyl-clay system at different particle size ranges on the basis of Equation (10). The Freundlich parameters, K_F and n have been calculated using the least-squares method applied to the straight lines and are listed in Table 1.

The magnitude of exponent, n , gives an indication of the favorability and capacity of the adsorbent-adsorbate system, values of $n > 1$ represent favorable adsorption (Treybal 1985). In this work the values of n are greater than one ($n > 1$) which indicates that the methomyl shows favorable adsorption by natural clay.

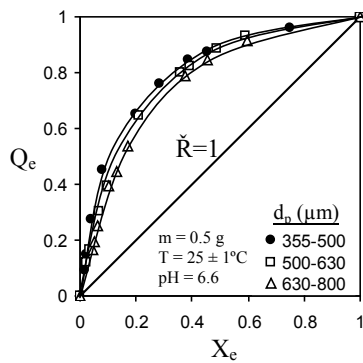


Fig. 7. Equilibrium parameter plots for the adsorption of methomyl onto natural clay at different particle size ranges.

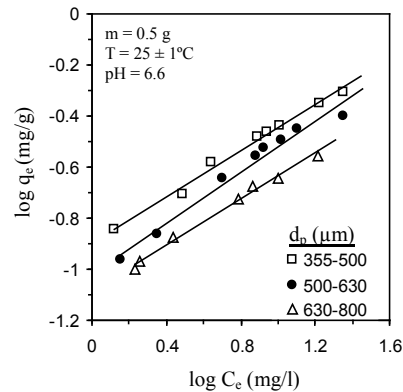


Fig. 8. Freundlich plots for different particle size ranges.

3.4.3. Redlich-Peterson Isotherm

The Redlich-Peterson isotherm is represented by the Eq. (11):

$$q_e = (K_{RP} \cdot C_e) / (1 + a_{RP} \cdot C_e^\beta) \quad (11)$$

For $\beta=1$, Eq. (11) converts to the Langmuir isotherm; and for $1 < (a_{RP} \cdot C_e^\beta)$ it is identical with the Freundlich isotherm. The parameters of Equation (11) were determined by minimizing the distance between the experimental data points and the theoretical model predictions using an iterative computer program for data fitting. Table 1 shows the Redlich-Peterson parameters for methomyl-clay system at different particle size ranges. Fig. 9 shows plots of Redlich-Peterson model in linear form:

$$\log \{ [K_{RP} \cdot C_e / q_e] - 1 \} = \log a_{RP} + \beta \log C_e \quad (12)$$

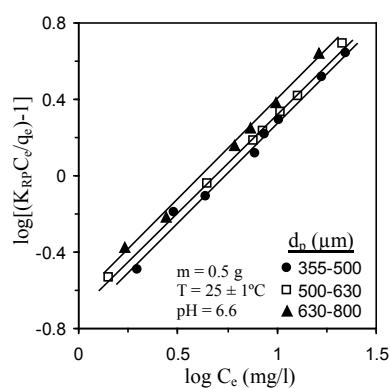


Fig. 9. Redlich-Peterson plots for different particle size ranges.

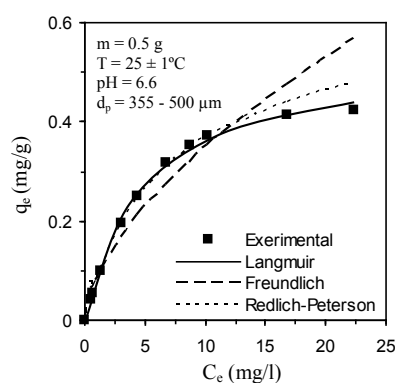


Fig. 10. Comparison between experimental and theoretical isotherms for the adsorption of methomyl onto natural clay.

3.5. Simulation Results and Correlations

Using the appropriate constants of the Langmuir, Freundlich, and Redlich-Peterson models, the theoretical isotherm curves were predicted using known values of C_e . Fig. 10 shows a comparison of the experimental points with the Langmuir, Freundlich, and Redlich-Peterson models, in order to establish which model yields the "best fit". It is clear from the results of this study that the Langmuir model fits the experimental adsorption data significantly better than the Freundlich, and Redlich-Peterson models. This conclusion was supported by comparing correlation coefficients generated by

linear plots performed on the Langmuir, Freundlich and Redlich-Peterson model data, Table 1. These coefficients are a measure of the conformity of the data to a linear trend, a value of one would indicate a perfect fit. The correlation coefficients obtained from the Langmuir plots were higher overall (i.e. closer to 1) than those obtained for other models. The results obtained showed that the Langmuir model could be applied to the adsorption of methomyl onto natural clay over the entire solute concentration range studied in experimental studies.

Table 1. Langmuir, Freundlich and Redlich-Peterson isotherm parameters for adsorption of methomyl onto natural clay at different system variables.

	Langmuir isotherm				Freundlich isotherm			Redlich-Peterson isotherm				
	K_L (l/g)	a_L (l/mg)	$q_{max.}$ (mg/g)	R (-)	C.F	K_F (l/g)	n (-)	C.F	K_{RP} (l/g)	a_{RP} (l/mg) ^{1/β}	$β$ (-)	C.F
d_p(μm)												
355-500	0.105	0.195	0.539	0.114	0.99	0.085	1.634	0.94	0.105	0.220	0.93	0.88
500-630	0.100	0.218	0.459	0.103	0.99	0.077	1.638	0.95	0.100	0.321	0.81	0.96
630-800	0.080	0.260	0.308	0.088	0.98	0.062	1.712	0.92	0.080	0.340	0.82	0.90
T(°C)												
25	0.105	0.195	0.539	0.114	0.99	0.085	1.634	0.94	0.105	0.221	0.93	0.88
40	0.079	0.164	0.486	0.132	0.98	0.078	1.775	0.89	0.079	0.280	0.77	0.88
60	0.050	0.119	0.421	0.174	0.97	0.570	1.788	0.94	0.050	0.124	0.99	0.95

C.F.: Correlation Factor

3.6. Designing Batch Adsorber from Isotherm Data

Adsorption isotherm studies can also be used to predict the design of single stage batch adsorber system (McKay et al. 1985; Alkan et al. 2008). The schematic diagram for a single-stage adsorption process is shown in Fig. 11. The effluent solution to be treated has a volume V (l) and the pollutant concentration is reduced from C_0 to C_e (mg/l) in the adsorption process. The amount of adsorbent added is m (g) of adsorbate-free solid and the adsorbate loading changes from $q_0 = 0$ to q_e (mg/g). Clay was applied in removing insecticide methomyl with a vision of reducing the cost of the adsorption process and as a step to reduce environmental problems.

The mass balance that equates the adsorbate, methomyl, removed from the liquid to that picked up by the adsorbent is:

$$V(C_0 - C_e) = m(q_e - q_0) = mq_e \quad (13)$$

The Langmuir isotherm data may now be applied to Equation (13) since the Langmuir isotherm gave the best fit to experimental data.

$$\frac{m}{V} = \frac{C_0 - C_e}{q_e} = \frac{C_0 - C_e}{[K_L C_e / (1 + a_L C_e)]} \quad (14)$$

Fig. 12 shows a series of plots derived from Equation (14) for the adsorption of methomyl onto natural clay and depicts the amount of effluent which can be treated to remove the methomyl content by 20, 30, 40, 50 and 60% using various masses of the adsorbent.

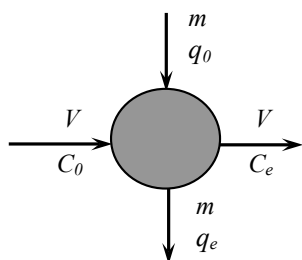


Fig. 11. Single stage batch adsorber

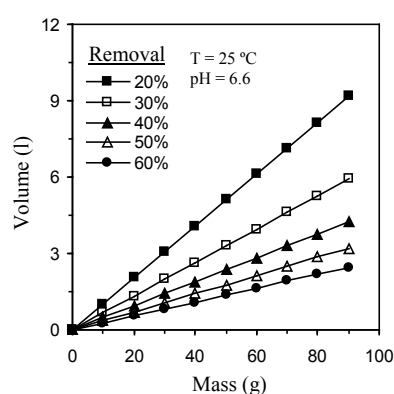


Fig. 12. Volume of effluent treated versus mass of natural clay (355 - 500 μm) for different percentage methomyl removal

4. Conclusions

It was found that natural clay reached equilibrium with methomyl solution in time less than three hours. The results indicated that percentage of insecticide removal ranged from 27.6 to 32.9 for initial concentration varied from 43.71 to 19.99 mg/l. The adsorption isotherms have been plotted to obtain the Langmuir, Freundlich and Redlich-Peterson constants at different system variables. It is clear from the results of this study that the Langmuir model fits the experimental adsorption data significantly better than the Freundlich, and Redlich-Peterson models. Equilibrium parameter, \bar{R} was used to assess the nature of the equilibrium, the results indicated that methomyl-natural clay system exhibit "favorable" adsorption (i.e. $0 < \bar{R} < 1$). The negative value of ΔH (-17.54 kJ/mol) showed that the adsorption has an exothermic nature.

Nomenclature

A_c	Clausius-Clapeyron constant (-)
a_L	Langmuir constant (l/mg)
a_{RP}	Redlich-Peterson constant [(l/mg) ^{1-β}]
C_0	initial liquid-phase concentration (mg/l)
C_e	equilibrium liquid-phase concentration (mg/l)
C_{ref}	reference liquid-phase concentration (mg/l)
d_p	adsorbent particle size range (μm)
K_F	Freundlich constant (l/g)
K_L	Langmuir constant (l/g)
K_{RP}	Redlich-Peterson constant (l/g)
m	adsorbent mass (g)
n	Freundlich exponent (-)
Q_e	dimensionless solid-phase concentration at equilibrium
q_e	equilibrium solid-phase concentration (mg/g)
q_{ref}	reference solid-phase concentration at onset of monolayer coverage (mg/g)
R	universal gas constant (J/mol.K)
T	temperature (°C or K)
V	effluent volume (l)
X_e	dimensionless liquid-phase concentration at equilibrium
ΔH	enthalpy change (kJ/mol)
\tilde{R}	dimensionless equilibrium parameter, defined by Equation (5)
β	Redlich-Peterson exponent (-)

References

- Alam, J.B. (1996) Risk assessment and management of selected pesticides generally used in Bangladesh, *M. Tech. Thesis, Bangladesh University of Engineering and Technology*.
- Alkan, M., Kalay, B., Gogan M. and Demirbas, O. (2008) Removal of copper ions from aqueous solution by kaolinite and batch design. *J. Hazard. Mater.*, 153, 867-876.
- Bonne, P.A.C., Beerendonk, E.F., Van der Hoek, J.P. and Hofman, J.A.M.H. (2000) Retention of herbicides and pesticides in relation to aging of RO membranes. *Desalination*, 132, 189-193.
- Boussahel, R., Bouland, S., Moussaoui, K. M. and Montiel, A. (2000) Removal of pesticide residues in water using the nanofiltration process. *Desalination*, 132, 205-209.
- Brunauer, S., Emmett, P.H. and Teller, E. (1932) Adsorption of gases in multimolecular layers. *J Am Chem Soc*, 6, 309-319.

- Chan, L.S., Cheung, W.H. and McKay, G. (2008) Adsorption of acid dyes by bamboo derived activated carbon. *Desalination*, 218, 304-312.
- Devitt, E.C. and Wiesner, M.R. (1998) Dialysis investigations of atrazine-organic matter interactions and the role of a divalent metal. *Environ. Sci. Technol.*, 32, 232-237.
- Giles, C.H., Macewan, T.H., Nakhwa, S.N. and Smith, D. (1960) A system of classification of solution adsorption isotherms, and its use in diagnosis of adsorption mechanisms. *J. Chem. Soc.*, 4, 3973-3993.
- Gosselin, R.E., Smith, R.P. and Hodge H.C. (1984) Clinical toxicology of commercial products. *Baltimore: Williams and Wilkins; 5th edition*, 267-333.
- Hatfield, J.L., Wesley, C.K., Prueger, J.H. and Pfeiffer, R.L. (1996) Herbicide and nitrate distribution in central Iowa rainfall. *J. Environ. Qual.*, 25, 259-264.
- Khlifi, R., Belbahri, L., Woodward, S., Ellouz, M., Dhouib, A., Sayadi, S. and Mechichi, T. (2010) Decolourization and detoxification of textile industry wastewater by the laccase-mediator system. *Journal of Hazardous Materials*, 175, 802-808.
- Kiriakopoulos, G., Doula, D. and Anagnostopoulos, E. (2005) Adsorption of pesticides on porous polymeric adsorbents. *Chemical Engineering Science*, 60, 1177-1186.
- Mangat, S.S. and Elefsiniotis, P. (1999) Biodegradation of the herbicide 2,4-dichlorophenoxyacetic acid (2,4-D) in sequencing batch reactors. *Water Research*, 33, 861-867.
- McKay, G., El-Geundi, M.S. and Nassar, M.M. (1987) Equilibrium studies during the removal of dyestuffs from aqueous solutions using bagasse pith. *Water Res.*, 21, 1513-1520.
- McKay, G., Otterburn, M.S. and Aga, A.J. (1985) Fullers earth and fired clay as adsorbents for dyestuffs. *Water Air Soil Pollut.*, 24, 307-322.
- Rao, V.S. (1996) Contamination of village drinking water ponds with pesticide residue. *Indian J Environmental protection*, 16, 505-509.
- Singh, B.K. and Rawat, N.S. (1994) Comparative sorption equilibrium studies of toxic phenols on fly ash and impregnated fly ash. *J. Chem. Technol. Biotechnol.*, 61, 307-317.
- Treybal, R.E. (1985) Mass transfer operation. *Mc Graw-Hill Book Company; 3rd edition*, 565-612.
- Weber, J.B., Ward, T.M. and Weed, S.B. (1968) Adsorption and desorption of diquat, paraquat, prometone, and 2,4-D by charcoal and exchange resins. *Soil Science Society of America Journal*, 32, 197-200.



مجلة المختار للعلوم

مجلد (28) ، العدد (01)، السنة (2013) 60-69

جامعة عمر المختار، البيضاء، ليبيا

رقم ايداع دار الكتب: 2013\280\بنغازي

تأثير درجات الحرارة ونوعية الغذاء وفترات التربية (الزمن) وتداخل هذه العوامل على تكاثر سوسة الارز

عبدالرحمن الفيتوري¹، عبد الحميد حسن المبروك¹ وعبدالباقي محمد العلي²

¹ قسم الوقاية، كلية الزراعة، جامعة عمر المختار، البيضاء، ليبيا، بريد الكتروني: insecta2005@yahoo.com

² قسم الوقاية، كلية الزراعة والغابات، جامعة الموصل، الموصل، العراق.

<https://doi.org/10.54172/mjsc.v28i1.146>:DOI

الملخص العربي

درست تأثيرات درجات الحرارة ونوعية الغذاء والزمن وتداخل هذه العوامل على تكاثر سوسة الارز *Sitophilus oryzae* L. في معامل قسم وقاية النبات بكلية الزراعة جامعة عمر المختار، حيث اظهرت النتائج ان افضل تكاثر لسوسة الارز كان على الارز وان افضل درجة حرارة لتكاثرها 20م ثم 30م، وان تكاثر هذه الحشرة ازداد مع الزمن (الوقت) عند تربيتها على محصول الارز على درجات الحرارة 20م ثم 30م ثم 25م وكانت درجة الحرارة 35م قاتلة لهذه الحشرة.

Abstract

We studied the effect of temperatures (20c°- 25C°- 30c°- 35c°) and food type (wheat - rice - corn) and the time (35- 65 -95) day; and combination of these factors on the reproduction rate of the rice weevil *Sitophilus oryzae* L. The results showed that the best reproduction rate of rice weevil (*S.oryzae*) was on the rice and, the best temperature for the reproduction for the rice weevil was 20°C and 30°C followed by 25°C on the rice but 35°C was the lethal temperature for rice weevil.

مفتاح الكلمات: سوسة الارز، *Sitophilus oryzae*، درجات الحرارة، Reproduction rate.

تاريخ الاستلام: ديسمبر 27، 2012؛ تاريخ القبول: ابريل 28، 2013.

© الباحث (الباحثون) هذا المقال المجاني يتم الوصول إليه من خلال رخصة المشاع الإبداعي 4.0 (CC-BY)

1. المقدمة

تتعرض المواد الغذائية المخزونة للإصابة بآفات عديدة تؤدي إلى تلفها فيتغير المظهر العام، وتفسد الحبوب وتفقد لمعانها الطبيعي، ويصبح مظهرها قاتم اللون، ويصاحب فسادها بعض الروائح الغريبة مثل روائح العفن الناتجة عن ارتفاع درجات الحرارة ورطوبة والإصابة بالحشرات والفطريات، وقد تنتقل هذه الروائح إلى منتجات التصنيع من الحبوب مثل المكرونة وأغذية الأطفال وغيرها، وتصاحب هذه التغيرات الطبيعية تغيرات كيميائية فتتكرر السكريات والبروتينات وتتغير مركبات أخرى، فترتفع نسبة الحموضة وتتدهور القيمة الغذائية، بالإضافة إلى الانخفاض في قدرة البذرة على الإنبات (الفيتوري واخرون، 2000).

ذكر (الفيتوري واخرون، 2000) إن تلف الحبوب المخزونة الذي يحصل بسبب مهاجمة الحشرات سواء داخل الحبوب أو خارجها من أهم عوامل الفقد، إذا قدر الفقد من الإنتاج العالمي من الحبوب بسبب مهاجمة الحشرات إلى ما بين 5-10%، غير أن الضرر لم يقتصر على تغذية الحشرات بهذه الحبوب بل تعداه إلى وجود الحشرات الميتة وأجزائها والقشور والبيض وغير ذلك مما جعل هذه الحبوب ملوثة ببقايا حشرات المخازن.

أكدت نتائج الدراسة التي قام بها الباحث (حافظ وامين 1975) على أفضل درجة حرارة ورطوبة نسبية ورطوبة للحبوب لنمو وتكاثر سوسة الارز *S.oryzae* وسوسة القمح *S.granarins* هي (28°م و 15.7 الى 85%) على التوالي. كما شاهد (Simwat and Chahal 1981) ان سوسة الارز ازدادت اعدادها عند درجة الحرارة 34°م و رطوبة نسبية 45% في حين سجل (Ryoo et al. 1988) ان معدل الزيادة في عدد سوسة الارز على القمح انخفض ونسبة الموت زادت عندما تأخر طور اليرقة وان مدة الجيل تأثرت بدرجات الحرارة 20°م ، 25°م ، 30°م ، وأكد ان معدل الزيادة في عدد الحشرات كان على الارز المصقول 18% و 32% و 50% عند درجات الحرارة 20°م و على 25°م و على 30°م على التوالي لكل انثى وبلغ متوسط الجيل عند نفس درجات الحرارة 19، 11، 17 اسبوعا على التوالي و لاحظ ان التطور ودورة حياة الحشرات البالغة كان متساويا علي الارز و القمح، وان الحشرة اظهرت تكيفا منخفضا على الارز، وأشار الى ان انخفاض النسل والتوزيع له مرتبط بعمر الاناث. و أكد (العزاوي ومهدى 1983) ان سوسة الارز فضلت اندوسبرم (الجنين) ولم تضع بيضها في الحبوب المصابة و المكسورة.

وجد العلي واخرون (1987) ان الحرارة والرطوبة والغذاء والمكان واعداد نفس النوع والتنافس بين الانواع المختلفة الموجودة في مكان واحد على غذاء متشابه عملت على اعاقه زيادة اي نوع ووجد ان النمو النهائي لأعداد العشرة

هو محصلة لعوامل متشابكة اثرت بعضها على بعض فينتج ذلك المقدار المعين من الاعداد وفقاً للظروف المتوفرة والوقت الذي وجدت فيه و استخلص ان الانواع ذات السيادة فى الطبيعة هي التي استقادة من الظروف الطبيعية او تكيفت معها او تعايشت مع بعض عناصرها اكثر من غيرها و اكد ان الغذاء تداخل بشكل مباشر ورئيسي مع الحرارة فى التأثير على نشاط الحشرات ومقدار التكاثر وطول العمر و نشاطها حيث ان درجة الحرارة الملائمة لكل حشرة ولكل طور منها مهمه فى اعطائها اقصى نمو ونشاط وتكاثر .

لاحظ (Sousa et al. 2009) ان درجة الحرارة ونوع الغذاء اثرا علي معدل تكاثر خنفساء *Cathartus quadricollis* حيث انخفض معدل التكاثر عند درجة الحرارة 20م° علي كل انواع الاغذية وزاد عند 25م° وانخفض قليلا عند 30م° بينما انعدم نمو وتطور الحشرة عند 35م° علي كل انواع الاغذية عدا الذرة الذي كان معدل التكاثر الحشرة عليه قليلا، واكد ان درجة الحرارة المثلي لهذه الخنفساء كانت كان يتراوح من 26.26م° الي 27.14م° علي اغلب الاغذية المفضلة (الذرة والقمح المجروش ودقيق الذرة) لنفس الخنفساء .

كما درس (Khan and Halder 2012) نمو وتطور سوسة الارز *Sitophilus oryzae* عند درجة حرارة 28±4م° ورطوبة نسبية 70±4% وعلي اصناف مختلفة من الارز في المعمل فوجد ان افضل نمو وتطور كان علي صنف Lata ثم Nazersail ثم Minicate ثم Pariza ثم Kataribhog واخيرا Kalijira، وعلل ذلك ان الصنف الاول كان مناسباً كماً ونوعاً لنمو وتطور سوسة الارز و في دراستنا هذه سندرس تأثير تداخل عوامل الحرارة، الغذاء و فترات التربية على معدل زيادة تكاثر الحشرة.

اهداف الدراسة:

- * تأثير الاغذية الثلاثة (القمح و الارز و الذرة) على تكاثر سوسة الارز فى درجات حرارة ثابتة.
- * تأثير درجات الحرارة المختلفة (20م° ، 25م° ، 30م° ، 35م°) على تكاثر سوسة الارز.
- * تأثير فترات التربية (الزمن) على تكاثر سوسة الارز.
- * تأثير تداخل الاغذية المختلفة و درجات الحرارة المختلفة و فترات التربية (الزمن) على تكاثر سوسة الارز.

2. التجارب العملية

(1) تم الحصول على ثلاثة انواع من الاغذية الهامه وهى القمح و الارز والذرة مخازن الاسواق بالبيضاء، والتأكد من سلامتها من الاصابة الحشرية ثم وضعت فى مجمدة على درجة حرارة (- 15) لمدة 30 يوما للقضاء على اية اطوار حشرية محتملة.

(2) تم جلب عينات من الاغذية المختلفة (الارز - القمح - الذرة) من صومعة وردامه ومصنع الاعلاف بشحات ووضعت في كؤوس كبيرة الحجم (500 مل) و غطيت بقماش الموسولين وسجل عليها تاريخ الجمع وربيت في حضان (27±3م - 70±5%) وتركت في الحضان لمدة (30 يوما) للحصول علي حشرات جديدة بعمر (1 - 7 ايام) من الحشرات المختبرة،

(3) رببت 2000 حشرة من سوس الارز على ارز نظيف ووضعت على درجة حرارة 30م ورطوبة (70% ± 5) لعمل مزرعة وللحصول على حشرات جديدة.

(4) رببت 30 حشرة من سوسة الارز فى ثلاثة علب بلاستيكية والتي احتوت على 30 جرام من كل نوع من الاغذية المذكورة سابقا ثم وضعت فى اربعة حضانات على درجات مختلفة (20م، 25م، 30م، 35م) وتم التحكم فى الرطوبة النسبية داخل الحضانات بإذابة 32 جرام من ملح هيدروكسيد البوتاسيوم (KOH) فى 100 مل ماء مقطر.

(5) بدأ عد الحشرات بعد مرور 30 يوما من التربية، واستمرت عملية العد كل 2±30 يوما وتوقفت التجربة عندما انتهت او مات كل افراد احدي نوعي الحشرة فى نوعين من الاغذية، وكان عدد المكررات 36 مكرر.

اجريت طريقة التحليل الإحصائي باستخدام Genstat 5 عند مستوى معنوية 5% (Little and Hill 1991) واختبرت النتائج باستخدام L.S.D لقياس الاختلافات المعنوية.

3. النتائج والمناقشة

(1) تأثير نوعية الغذاء علي تكاثر سوسة الارز

اظهرت النتائج جدول (1) ان افضل تكاثر لسوسة الارز كان على الارز تم ثلته الذرة، وكان التكاثر قليلا على القمح، كما اوضحت نتائج التحليل الإحصائي وجود فروق معنوية تحت مستوى معنوية (0.05) لتكاثر سوسة

الارز على الاغذية المختلفة حيث كانت هناك فروق معنوية لتكاثر اعداد سوسة الارز على الأرز والذرة بمتوسطي (4.05±25.2، 4.05±21.9) وعلى الارز والقمح بمتوسطي (4.05±25.2، 4.05±2.7) وعلى الذرة والقمح بمتوسطي (4.05±21.9، 4.05±2.7)، حيث كان هناك تأثير واضح للأغذية المختلفة على تكاثر الحشرة، اذا كان افضلها الارز ثم الذرة وهذا ما اتفق مع ما ذكره (Cho et al. 1983; Williams and Mills 1980;) و(Hung and Hawang 1992; والفيتوري وآخرون 2000) واقل تكاثر كان على القمح وهذا ما اتفق مع ما ذكره (Amos et al. 1986).

جدول 1، تأثير نوعية الغذاء علي تكاثر سوسة الارز (*Sitophilus oryzae*)

متوسط اعداد الخنفساء فى الاغذية المختلفة			نوع الحشرة
الذرة	القمح	الارز	
4.05±21.9	4.05±2.7	4.05±25.2	سوسة الارز <i>Sitophilus oryzae</i>

L.S.D (P = 0.05) = 2.46C.

2) تأثير درجات الحرارة على تكاثر سوسة الارز

لوحظ من خلال النتائج جدول (2) ان افضل تكاثر لسوسة الارز كان عند درجة حرارة 20°م ثم 30°م حيث لوحظ تأثير واضح لدرجات الحرارة المختلفة (20°م، 25°م، 30°م و 35°م) على تكاثر سوسة الارز فكانت هناك فروق معنوية في اعدادها بين درجتي الحرارة 35°م، 30°م بمتوسطي (3.2 ± 1.02, 3.2 ± 20.6) و اعدادها عند درجتي حرارة 35°م، 25°م كانت (3.2 ± 1.02، 3.2 ± 17.9) بينما اعدادها عند درجتي حرارة 35°م و 20°م كانت (3.2 ± 1.02، 3.2 ± 37.9) علي التوالي ووجدت فروق معنوية بين اعدادها عند درجتي حرارة 25°م و 20°م بمتوسطي (3.2 ± 17.9، 3.2 ± 37.6) حيث كانت افضل درجة حرارة لتكاثر سوسة الارز (20°م ثم 30°م ثم 25°م) وهذا ما اتفق مع ما اكده (حافظ 1975)، اما درجة الحرارة 35°م فكانت قاتله لهذه الحشرة و(الفيتوري وآخرون 2000).

جدول 2، تأثير درجات الحرارة المختلفة علي تكاثر سوسة الارز *Sitophilus oryzae*

متوسط اعداد السوسة فى درجات الحرارة المختلفة (مئوية)				نوع الحشرة
35°م	30°م	25°م	20°م	
3.2 ± 1.02	3.2 ± 20.6	3.2 ± 17.9	3.2 ± 37.9	سوسة الارز <i>Sitophilus oryzae</i>

L.S.D (P = 0.05) = 2.8 C.

3) تأثير فترات التربية (الزمن) على تكاثر سوسة الارز

اوضحت النتائج جدول (3) ان افضل تكاثر لسوسة الارز كان بعد مرور 95 يوما حيث بينت نتائج التحليل الاحصائي وجود فروق معنوية لأعدادها بين 95 يوما و 35 يوما بمتوسطي (1.3 ± 18.2 ، 1.3 ± 15) على التوالي ولم يكن هناك فروق معنوية لتكاثرها او اعدادها بين 95 يوما و 65 يوما وبين 65 يوما و 35 يوما، ومن ذلك اتضح ان سوسة الارز ازداد عددها مع زيادة فترات التربية (الزمن) وهذا ما اتفق مع ما اكده (العزاوي والمهدى 1983) و(Hill 1990) و(الفيثوري وآخرون 2000).

جدول 3، تأثير فترات التربية (الزمن) على تكاثر سوسة الارز

متوسط اعداد السوسة خلال فترات التربية (يوم)			نوع الحشرة
95	65	35	
1.3 ± 18.2	1.3 ± 16.7	1.3 ± 15	سوسة الارز <i>Sitophilus oryzae</i>

L.S.D (P = 0.05) = 2.5 C.

4) تأثير تداخل درجات الحرارة ونوعية الغذاء وفترات التربية (الزمن) على تكاثر سوسة الارز

دلت النتائج جدول (4) ان افضل تكاثر لسوسة الارز على محصول الارز عند درجة حرارة 20°م بعد مرور (فترات التربية 95 يوما ، اما على محصول القمح كان افضل تكاثر عند درجة حرارة 30°م بعد مرور 35 يوما ، اما على محصول الذرة فكان افضل تكاثر لها كان عند درجة حرارة 30°م بعد مرور 95 يوما ، حيث دلت نتائج التحليل الاحصائي وجود فروق معنوية لتكاثر سوسة الارز بين 95 يوما و 65 يوما بمتوسطي (11.2 ± 126.7 ، 11.2 ± 91.7) وبين 95 يوما و 35 يوما بمتوسطي (11.2 ± 126.7 ، 11.2 ± 44.3) وبين 65 يوما و 35 يوما بمتوسطي (11.2 ± 91.7 ، 11.2 ± 44.3) عند تربيتها على محصول الارز على درجة حرارة 20°م، وعدم وجود فروق معنوية بين 95 يوما و 35 يوما وبين 65 يوما و 35 يوما و 95 يوما و 65 يوما عند درجة الحرارة 25°م عند تربيتها على محصول الارز، كما لوحظ وجود فروق معنوية لتكاثرها في فترة 95 يوما و 65 يوما بمتوسطي (1.7 ± 12 ، 1.7 ± 24) عند درجة الحرارة 30°م على نفس المحصول، كما تبين عدم وجود فروق معنوية لتكاثرها بين فترات التربية عند تربية سوسة الارز على محصول الارز عند درجة الحرارة 30°م.

وتبين من ذلك ان نمو وتكاثر سوسة الارز ازداد مع زيادة فترات التربية (الزمن) عند تربيتها على محصول الارز وعلى درجة الحرارة 20م ثم 30م ثم 25م و انقضت عند درجة الحرارة 35م قبل شهر من تربيتها على نفس المحصول ، ربما رجع ذلك الى ان الحبوب تفقد رطوبتها النسبية عند هذه الدرجة بعكس الدرجة 20م حيث لا تؤثر على رطوبة الحبة مما يسهل تغذية وتكاثر سوسة الارز ، كما ان درجة الحرارة 35م اثرت مباشرة على نشاط الحشرة وعلى فقد الرطوبة من جسمها وبالتالي موتها .

اما نموها وتكاثرها على محصول القمح فدللت النتائج على عدم وجود فروق معنوية بين فترات التربية (الزمن) وتكاثرها عند درجة الحرارة 20م ، 25م ثم 35م ، بينما عند درجة الحرارة 30م لوحظت فروقا معنوية لتكاثرها بين 95 يوما و 35 يوما بمتوسطي (0.068±10 ، 2.7 ± 30) وعدم وجود فروق معنوية بين 95 يوما و 65 يوما .

جدول 4، تأثير تداخل درجات الحرارة ونوعية الغذاء وفترات التربية علي تكاثر سوسة الارز

نوع الحشرة	نوع الغذاء	درجة الحرارة	متوسط اعداد السوسة خلال فترات التربية (يوم)		
			95	65	35
سوسة الارز <i>Sitophilus oryzae</i>	الارز	20م	11.2±126.7	11.2±91.7	11.2±44.3
		25م	0.62 ± 10	0.62 ± 10	0.62 ± 14
		30م	1.7 ± 12	1.7 ± 21.3	1.7 ± 24
		35م	0	0	0
	القمح	20م	0.86 ± 15	0.68 ± 13	0.068±10
		25م	0.42 ± 17	0.42 ± 18	0.42± 20
		30م	2.7 ± 10	2.7 ± 22.3	2.7 ± 30
		35م	0	0	0
	الذرة	20م	0.94 ± 24.3	0.94 ± 30	0.94 ± 23.7
		25م	1.6 ± 31	1.6 ± 39.3	1.6 ± 27.3
		30م	2.9 ± 46	2.9 ± 45.3	2.9 ± 26.7
		35م	0.042 ± 1.2	0.042 ± 1.0	0.042 ± 0.9

L.S.D (P = 0.05) = 8.5 C

واتضح من ذلك ان افضل نمو وتكاثر لسوسة الارز كان عند 30°م وانقرضت عند 20°م و 25°م و 35°م على محصول القمح وهذا ما اتفق مع (حافظ 1975)، اما تكاثرها على محصول الذرة ف لوحظ عدم وجود فروق معنوية لتكاثرها بين فترات التربية (الزمن) عند درجات الحرارة 20°م و 25°م و 30°م و 35°م حيث كان افضل تكاثر لسوسة الارز عند 20°م ثم 25°م ثم 20°م، بينما انقرضت عند درجة الحرارة 30°م على نفس المحصول وهذا ما اتفق ايضا مع (حافظ & حسن 1975) و(الفيتوري واخرون 2000) و(العلی واخرون 1987) و Ryoo (1988) الذين اكدوا ان تداخل الحرارة والغذاء اثرا بشكل مباشر على نشاط وتكاثر الحشرات.

نستنتج من هذه الدراسة انه في حالة دراسة عامل مع تثبيت العوامل الاخرى ان درجة الحرارة المفضلة لنمو وتكاثر سوسة الارز هي 20°م عند ثبات بقية العوامل الأخرى يليها 30°م ثم 25°م .بينما كان افضل غذاء لنمو وتكاثر هذه الحشرة كان الارز يليه الذرة واخيرا القمح وذلك عند ثبات العوامل الأخرى. بينما لا توجد فروق بين فترات التربية الثلاث 35، 65 و 95. في حين ان تداخل العوامل الثلاث سابقة الذكر اثر على تفضيل الحشرة من ناحية الحرارة ماعدا الحشرات المتغذية على الارز فانه ضلت نفسها 20°م بينما ارتفعت درجة الحرارة المفضلة 30°م على الحشرات المتغذية على الذرة والقمح وظل الارز ثم الذرة الغذاء المفضل لمعدل تكاثر اكبر وان على الارز كانت الفترات الاكثر تكاثر هي 65 و 95 يوم. نقترح للبحوث المستقبلية دراسة اكثر من صنف من الانواع المفضلة الارز والذرة مع دراسة محتويتهما الغذائية وكذلك محتواهما من الرطوبة وامكانية حساب الفقد في الحبوب المتغدى عليها ثم مقارنتها مع معدل التكاثر.

4. الخلاصة والتوصيات

اوصي بتخزين الاغذية المختبرة علي درجة الحرارة 35°م ورطوبة نسبية 70±5% لمدة 35 يوماً.

توصيات مستقبلية:

نوصي بالتوسع في دراسة تأثير درجة الحرارة 35°م مع رطوبة نسبية مختلفة علي حشرات المخازن بصورة عامة لمدة 35 و 65 يوماً للقضاء علي سوسة الارز *Sitophilus oryzae* و اطوارها قبل التخزين النهائي، كما نوصي باختبار نفس الدرجة الحرارية 35°م لمدة 35 يوماً لمعرفة تأثيرها علي اطوار جميع حشرات المخازن.

شكر

الشكر واصل لكل من مد يد العون والمساعدة في اعداد هذه الورقة العلمية سواء كانت المساعدة مادية او معنوية

المراجع

- الفيتوري، عبدالرحمن يوسف، المبروك، عبد الحميد حسن والعلی، عبد الباقي محمد (2000) تأثير التنافس ونوع الغذاء ودرجات الحرارة علي بعض حشرات المخازن. رسالة ماجستير مقدمة الي كلية الزراعة، جامعة عمر المختار، 1-188.
- العزاوي، عبدالله فليح ومهدی، محمد طاهر (1983) حشرات المخازن. جامعة بغداد، العراق، الطبعة الاولى.
- العلی، عبد الباقي محمد، عبدو، مولود كامل ويونس، مؤيد احمد (1987) علم بيئة الحشرات. جامعة الموصل، العراق.
- حافظ، سليم عبدالفتاح وامين، عادل حسن (1975) القوارض في العراق. جامعة الموصل، العراق.
- Amos, T.G., Semple, R.L. and Willams, P. (1986) Multiplication of some stored grain insects on varieties of wheat, *Abstracted from (Review of applied Entomology)*, 77, 1-691.
- Cho, K.J., Kyoo, M.I. and Kim, S.Y. (1983) Life table statistic of the rice weevil *Sitophilus oryzae* L. (Coleoptera: Curculionidae) in reaction to the preference for rough brown and polish and polished rice. *Korean Journal of Entomology*, 18, 1-6.
- Hill, S.D. (1990) Pest of stored products and their control. *Belhaver, London*.
- Hung, C.C. and Hawang, J.S. (1992) Insect pest in rough rice , brown rice and chaff stored in different kinds of bin in Taiwan. *Chinese Journal of Entomology*, 12, 267- 269.
- Little, T.M. and Hill, S.F.J. (1991) Agricultural experimentation design and analysis. *John Wiley and Sons, New York*.
- Khan, H.R. and Halder, P.K. (2012) Susceptibility of six varieties of rice to the infestation of rice weevil, *Sitophilus oryzae* L. (Coleoptera: curculionidae). Dhaka University. *Journal of Biological Sciences*, 21,(2), 163-168.
- Simwat, G.S. and Chahal, B.S. (1981) Effect of storage period and interspecific competition among *Sitophilus oryzae* L. and *Trogoderma garnarium* (Everts.) and *Tribolium castaneum* (Hbst.) on their population build up and resultant loss to wheat. *Indian Journal Ecology*, 8, 74-81.
- Ryoo, I., Cho, K.J. and Yoo, C.K.M. (1988) Life table statistics of rice weevil *Sitophilus oryzae* L. (Coleoptera: curculionidae) on the degree-day scale. *Korean Journal of applied Entomology*, 27, 14-20.

Sousa, A.H., Faroni, L.A., Rezende, F., Aurelio, M., Pimentell, G. and Nelson, G. (2009) Population growth of *Cathartus quadricollis* (Guerin-Meneville) (Coleoptera: Silvanidae) in products stored at different temperatures. *African Journal of Food Science*, 3, (11), 347-351.

William, G.D. and Mills, R.B. (1980) Influence of mechanical damage and repeated in testation of Sorghum on its resistance to *Sitophilus oryzae* L. (Coleoptera: Curculionidae). *Journal of stored production research*, 16, 51-53.



مجلة المختار للعلوم

مجلد (28)، العدد (01)، السنة (2013) 70-81

جامعة عمر المختار، البيضاء، ليبيا

رقم ايداع دار الكتب: 2013\280\ابنغازي

التأثير التثبيطي لمستخلصات نباتات الأكليل، الداتورة والقبار ضد بعض من البكتريا والفطريات الممرضة للنبات

نؤارة علي محمد¹ وفؤزية مفتاح عبدالسلام²

¹ قسم وقاية النبات، كلية الزراعة، جامعة عمر المختار، البيضاء، ليبيا، بريد الكتروني: Noboshakoa@yahoo.com

² قسم النبات، كلية العلوم، جامعة عمر المختار، البيضاء، ليبيا.

<https://doi.org/10.54172/mjsc.v28i1.148> :DOI

الملخص

تم اختبار فاعلية مستخلصات أوراق ثلاثة أنواع من النباتات الطبية (الأكليل *Rosmarinus officinalis*، الداتورة *Datura alba*، القبار *Capparis spinosa*) والتي تم جمعها من منطقة الجبل الأخضر- ليبيا ضد نوعين من الفطريات *Botrytis cinerea*، *Fusarium oxysporum* ومقارنتها بالمبيد الفطري روفرال ونوعين من البكتريا الممرضة للنبات *Pseudomonas syringae*، *Erwinia carotovora* ومقارنتها بالمضاد الحيوي (ستربتومييسين) تحت الظروف المعملية. أظهرت النتائج أن معاملات المقارنة (المبيد الفطري روفرال و المضاد الحيوي ستربتومييسين) قد أحدثا أعلى نسبة تثبيط في نمو أنواع الفطريات والبكتريا المختبرة علي الترتيب، وأشارت نتائج المستخلصات النباتية بتركيز 1، 1.5 و 2 % وجود درجات تثبيطية متباينة ضد أنواع الفطريات والبكتريا واختلفت باختلاف نوع النبات وتركيز المستخلص ونوع الكائن المختبر، وكان للتركيز الأعلى (2%) لمستخلص الأكليل (44.03%) أكثر المستخلصات فاعلية ضد فطر *F. oxysporum* يليه القبار (40.37%) ثم الداتورة (20%)، في حين كان مستخلص الداتورة (74.63%) أكثر المستخلصات فاعلية يليه الأكليل (54.63%) ثم القبار (40.53%) ضد فطر *B. cinerea*، وأن الفطر *B. cinerea* أكثر حساسية للمستخلصات المختبرة من الفطر *F. oxysporum*، وفيما يتعلق بالبكتريا أوضحت النتائج أيضا أن مستخلص أوراق نباتي القبار والأكليل بتركيز 2 % كان اشد المستخلصات فاعلية حيث تساوي التأثير التثبيطي لهما مع تأثير المضاد الحيوي ضد كلا نوعي البكتريا، وأن ترتيب المستخلصات في الفاعلية ضد البكتريا المختبرة القبار يليه الداتورة ثم الأكليل، وأن بكتريا *E. carotovora*

تاريخ الاستلام: ابريل 22، 2013؛ تاريخ القبول: مايو 14، 2013.

© الباحث (الباحثون) هذا المقال المجاني يتم الوصول إليه من خلال رخصة المشاع الإبداعي 4.0 (CC-BY)

أكثر حساسية للمستخلصات المختبرة من بكتريا *P. syringae*، هذه الدراسة تعطي نتائج مشجعة لاستخدام هذه المستخلصات النباتية في مكافحة الفطريات والبكتريا المختبرة.

Abstract

The potential of leaf extracts of three medicinal plants; Rosemary, Datura and Capper, which were collected from the Jabal Al-Khdar region, Libya, was assessed against the two types of fungi *Botrytis cinerea* and *Fusarium oxysporum* in comparison to the fungicide Rovral as well as the two types of plant pathogenic bacteria *Erwinia carotovora* and *Pseudomonas syringae* in comparison to the antibiotic Streptomycin under laboratory conditions. Results showed that Rovral and Streptomycin with the concentrations used have had a higher percentage of growth inhibition of both types of fungi and higher diameters in zone inhibition of both types of bacteria, respectively. Varying levels of inhibition were observed in response to the tested extracts at the concentrations of 1, 1.5 and 2 %. The differences in their inhibition depend on to the type of plant, concentration of extract and the type of pathogen. The highest extract (2%) of Rosemary (% 44.03) was effective against *F. oxysporum* followed by Capper (% 40.37) and Datura (%20), whereas Datura (% 74.63) was most effective against *B. cinerea* followed by Rosemary (% 54.63) and then Capper (% 40.53). *B. cinerea* was more sensitive to the tested extracts than *F. oxysporum*. The results also revealed that the extracts of Capper and Rosemary at the concentration of 2% was most inhibitory effect against both types of bacteria which was not statistically different from that of antibiotic. The effectiveness of the extracts against tested bacteria could be arranged by the following order; Capper > Datura > Rosemary. *E. carotovora* was more sensitive to the tested extracts than *P. syringae*. This study gave encouraging results for the use of these plant extracts in the control of tested fungi and bacteria.

مفتاح الكلمات: المستخلصات النباتية ، التثبيط ، *Erwinia* ، *Botrytis cinerea* ، *Fusarium oxysporum* ، *Pseudomonas syringae* ، *carotovora*

1. المقدمة

تعتبر النباتات بأجزائها المختلفة المصدر الرئيسي للغذاء والعلف والألياف وللعديد من المنتجات الأخرى المفيدة للإنسان ، وتهاجم النباتات في مراحل نموها المختلفة بالعديد من الكائنات مثل الحشرات والبكتريا والفطريات والفيروس وآفات أخرى وتقلل من إنتاجيتها مؤدية إلى خسائر كبيرة للإنسان - وأن أكثر من 800 مليون شخص في البلدان النامية لا يملكون الغذاء الكافي حيث يفقد ما لا يقل عن 10% من الغذاء بسبب الأمراض النباتية (Strange and Scott 2005). ومن أهم الطرق المتبعة لحماية النباتات من هذه المسببات المرضية هي استخدام المبيدات والكيماويات المصنعة ولكن العديد من المبيدات المتاحة سامة ولها تأثيرات سلبية علي التربة والماء والغذاء، بالإضافة إلي ظهور سلالات مقاومة من الكائنات الممرضة ضد المبيدات (Rai and Carpinella 2006) ، لذلك كان لابد من استخدام بعض الطرق البديلة الصديقة والأمنة للبيئة للتحكم في الأمراض النباتية.

وقد أظهرت المنتجات الطبيعية حلا للمشاكل البيئية المتسبب عنها المبيدات الصناعية - وهناك اهتمام متزايد من العديد من الباحثين في استخدام النباتات الطبية لمكافحة الأمراض النباتية وفي محاولات دائمة للتعرف علي النواتج الفعالة لهذه النباتات لإحلالها محل المبيدات الصناعية (Rai and Carpinella 2006)، كذلك اتجهت الدراسات نحو استخدام المستخلصات النباتية في مكافحة الكائنات الممرضة حيث أشارت العديد من التقارير إلي تأثير المستخلصات والزيوت الطيارة للنباتات الراقية علي الفطريات والبكتريا الطبية (Ali-Shtayeh and Abu Ghdeib 1999; Ahmed 2012)، في حين كانت المعلومات المتوافرة ضد الكائنات الممرضة للنبات قليلة (El-Zemity et al. 2008; Al-Askar 2012).

لذلك تهدف هذه الدراسة إلي اختبار فاعلية مستخلصات ثلاثة نباتات طبية هي القبار، الداتورة ، الإكليل ضد نوعين من الفطريات الممرضة للنبات هما *Botrytis cinerea*، *Fusarium oxysporum* ومقارنتها بالمبيد الفطري روفرال وكذلك ضد نوعين من البكتريا الممرضة للنبات هما *Erwinia carotovora*، *syringae* *Pseudomonas* ومقارنتها بالمضاد الحيوي ستربتوميسين تحت الظروف المعملية.

2. التجارب العملية

الفطريات المستخدمة:

أستخدم في هذه الدراسة فطر *Fusarium oxysporum* والذي تم الحصول عليه من نباتات الطماطم المصابة بمرض الذبول والمزروعة في صوبات الوسيطة (Mohamed and Idris 2009) وفطر العفن الرمادي *Botrytis cinerea* والذي تم الحصول عليه من أبصال مصابة متحصل عليها من السوق المحلي البيضاء (EI- (Gali et al. 2012).

البكتريا المستخدمة:

أستخدم في هذه الدراسة بكتريا العفن الطري في البطاطس *Erwinia carotovora* subsp. *Carotovora* وبكتريا التبقع الزاوي في الخيار *syringae* pv. *Lacrymans* *Pseudomonas* والتي تم الحصول عليها من معمل أمراض النبات البكتيرية بقسم الوقاية - جامعة عمر المختار - البيضاء.

تحضير المستخلصات:

تم جمع أوراق نباتات القبار (*Capparis spinosa*) ، الداتورة (*Datura alba*) والإكليل (*Rosmarinus officinalis*) من منطقة الجبل الأخضر - ليبيا. أخذت أوراق كل نبات وغسلت بعناية بالماء المقطر، ثم جففت علي درجة حرارة الغرفة لعدة أيام، ثم طحنت الأوراق وأضيفت إليها مذيب الكلوروفورم بمعدل 50 جرام من المسحوق/ 200 مل من المذيب وتم الاستخلاص في الهزاز (نوع Shaker) لمدة 7 أيام. تم ترشيح المستخلص بقماش من الشاش ثم مرر المستخلص مرة أخرى من خلال ورق الترشيح (Whatman No.1). ترك الراشح في أطباق بتري للتجفيف وللمساعدة علي تطاير المذيب، ثم وضع المسحوق الجاف لكل مستخلص في قنينات محكمة الإغلاق داكنة اللون لاستخدامها فيما بعد في الاختبارات ضد كل من الفطريات والبكتريا (Abdel-Massih et al. 2010).

تأثير المستخلصات علي النمو الفطري:

استخدمت طريقة الغذاء المسمم Food poison technique والتي وضعها (Srivastava and Singh 2011) وبذلك حضر الوسط الغذائي (PDA) في دوارق مخروطية وبمعدل 100 مل/ دورق، وبعد تبريد الوسط وقبل تصلبه تمت إضافته المستخلصات كلا على حدة بتركيز 10 ، 15 و 20 ملليجرام/ مل مع الرج الجيد للدوارق لضمان التوزيع المتوازن مع الوسط الغذائي وتضمنت معاملة المقارنة وسطاً خال من أي مستخلص، وآخر

يحتوى على الكلورفورم بتركيز 0.05%، كذلك استخدم مبيد قياسي روفرال Rovral بثلاثة تركيزات هي 0.05 ، 0.1 و 0.2 % للمقارنة، تم صب الأوساط في أطباق بتري بمعدل ثلاثة أطباق/ معاملة ولقحت في مركز كل طبق بقرص قطره 0.5 سم من مستعمرة الفطر *F. oxysporum* أو فطر *B. cinerea* بعمر 4 أيام، وحضنت علي درجة حرارة 25 ± 2 °م ولحين وصول الفطر في أطباق معاملة المقارنة إلى حافة الطبق، تم حساب النمو الفطري للفطر بأخذ معدل قطر المستعمرة في اتجاهين متعامدين، وحساب التنشيط (%) باستخدام المعادلة التالية:

$$\% \text{ للتنشيط} = \frac{\text{معدل نمو الفطر في المقارنة} - \text{معدل نمو الفطر في المعاملة}}{\text{معدل نمو الفطر في المقارنة}} \times 100$$

تأثير المستخلصات علي نمو البكتريا:

استخدمت طريقة انتشار القرص Disc Diffusion Technique والتي وضعها (Bauer et al. 1966) وذلك تم بصب بيئة الاجار المغذي في الإطباق (ثلاثة أطباق / تركيز)، ثم تجهيز معلق بكتيري من مستعمرة عمرها 24 ساعة (10^8 cfu/ml) وأجري لها ثلاث تخفيفات (1000 مرة) ، وأخذ من التخفيف الأخير 250μ بواسطة ماصة بلاستيكية ووزع بانتظام في الإطباق. تم غمر أقراص ورق الترشيح بقطر 5 مم في المستخلصات النباتية بتركيز 1 ، 1.5 و 2 % لمدة 5 دقائق وتركت لتجف ، تم وضع أربعة أقراص من كل تركيز/ طبق، وبنفس الطريقة تم غمر أقراص في ماء مقطر معقم أو محلول كلورفورم تركيزه 0.05% كشاهد علي سطح الأطباق المعدة ، وأجريت تحت نفس الظروف العملية تجربة للمضاد الحيوي (ستربتوميسين) بثلاثة تركيزات 0.002 ، 0.004 ، و 0.006 % للمقارنة، وضعت جميع الأطباق في الحضان علي درجة حرارة 28 ± 2 °م لمدة 24 ساعة ، وقيست أقطار هالة التنشيط (مم) و متوسط هالة التنشيط في كل معاملة.

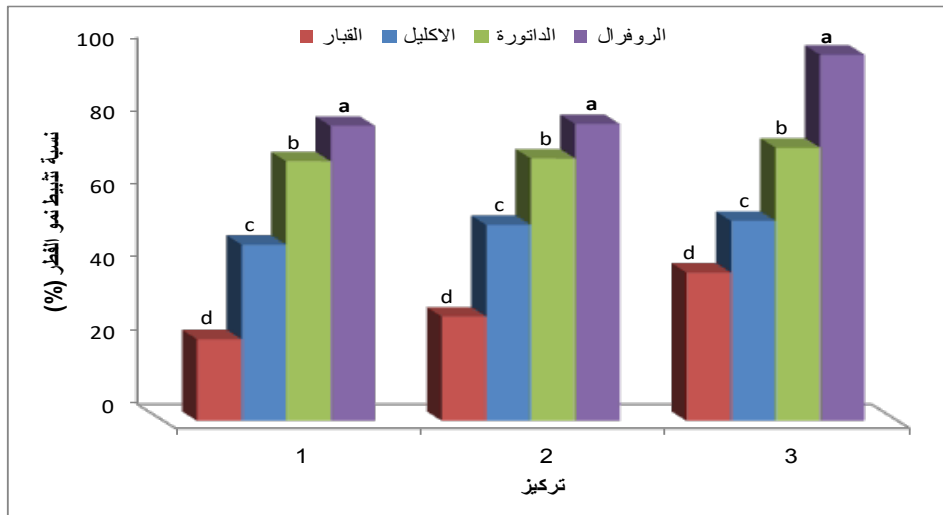
تصميم التجربة والتحليل الإحصائي:

استخدم في التجربة التصميم العشوائي الكامل (RCD) بثلاث مكررات لكل معاملة واستخدم تحليل التباين مع مقارنة المتوسطات بأقل فرق معنوي عند مستوي احتمالية 0.05 (Gomez and Gomez 1984).

3. النتائج والمناقشة

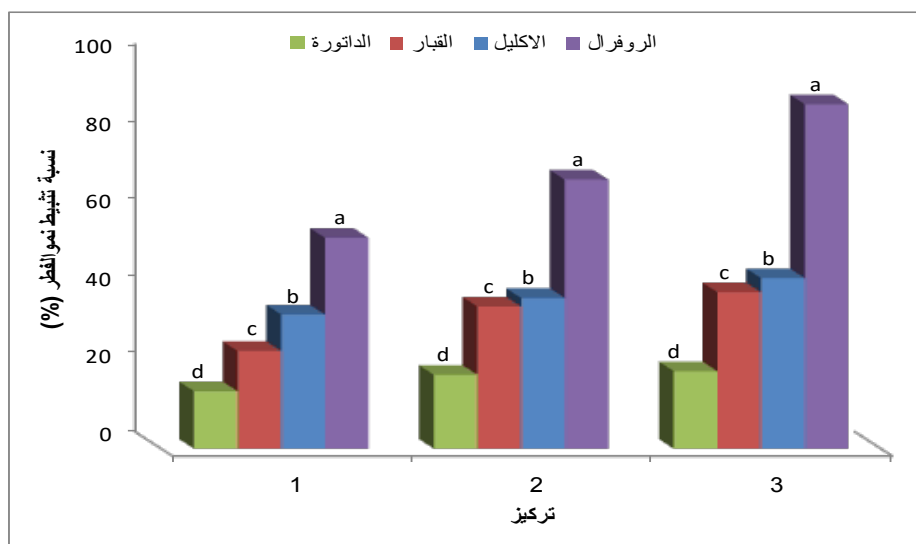
تأثير المستخلصات النباتية علي النمو الفطري:

يوضح شكل (1) تأثير مستخلصات أوراق الإكليل، الداتورة والقبّار والمبيد الفطري روفرال علي النمو القطري لفطر *B. cinerea* ، وتشير النتائج إلي أن نسبة التثبيط تزداد بزيادة التركيز في جميع المعاملات، وأن أعلى نسبة تثبيط كانت لمستخلص الداتورة إذ بلغت 70.9 ، 71.7 و 74.6 % ويفروق معنوية عن باقي المعاملات يليه مستخلص الأكليل بنسبة تثبيط 48.1 ، 53.5 و 54.6 % ثم مستخلص القبّار بنسبة قدرها 22.3 ، 28.5 و 40.6 % للتركيزات 1 ، 1.5 ، 2 % علي الترتيب مقارنة 80.57 ، 81.1 و 100 % تثبيط عند استخدام المبيد بتركيز 0.05 ، 0.1 و 0.2 % علي التوالي.



شكل 1. تأثير مستخلصات الاكليل (c)، الداتورة (b)، والقبّار (d) والمبيد Rovral (a) ضد فطر *Botrytis cinerea* التركيز الأول والثاني والثالث للمستخلصات 1، 1.5 و 2 % وللمبيد 0.05، 0.1 و 0.2 % علي الترتيب، الأعمدة المصحوبة بأحرف متشابهة لا يوجد بينهم فروق معنوية LSD 5%=3.32

أوضحت النتائج في شكل (2) أن جميع المستخلصات المختبرة قد أدت إلى تثبيط النمو القطري لفطر *F. oxysporum* معنويا حيث أعطي مستخلص نبات الأكليل أعلى قيمة تثبيط لنمو الفطر (34.6 ، 38.9 و 44.1%)، في حين أظهر مستخلص نبات الداتورة أقل نسبة تثبيط (14.8، 19.1 و 20.0%)، ويقع بينهما مستخلص نبات القبّار (25.2 ، 36.7 و 40.4%) مقارنة مع (57، 72 و 87%) عند استخدام المبيد بالتركيزات الثلاثة علي الترتيب، ويتضح أيضا من النتائج السابقة أن فطر *B. cinerea* أكثر حساسية للمستخلصات المختبرة من فطر *F. oxysporum*.



شكل 2. تأثير مستخلصات الاكليل (b)، الداتورة (d) و القبار (c) والمبيد Rovral (a) ضد فطر *Fusarium oxysporum* التركيز الأول والثاني والثالث للمستخلصات 1 ، 1.5 و 2% وللمبيد 0.05 ، 0.1 و 0.2 % علي الترتيب، الأعمدة المصحوبة بأحرف متشابهة لا يوجد بينهم فروق معنوية LSD 5%=4.16

وتتفق هذه النتائج مع النتائج المتحصل عليها (Shinde and Dhale 2011) حيث وجد أن مستخلص الكلوروفورم والكحول والماء لأوراق وسيقان وجذور نبات *D. stramonium* لها تأثير مضاد لنمو فطر *F. oxysporum* ، وقد أزداد تثبيط النمو الفطري بزيادة تركيز المستخلص ، كذلك تتفق مع (Begum et al. 2010) الذي أشار إلي أن مستخلص أوراق *Datura metel* قد أحدث تثبيطاً لنمو *F. oxysporum* بمقدار 42.57 % ، والمستخلصات المائية لأوراق كل من *D. stramonium* و *D. innoxia* بتركيز 20 % ذات قدرة تثبيطية عالية ضد فطر *F. oxysporum* (Jalander and Gachande 2012).

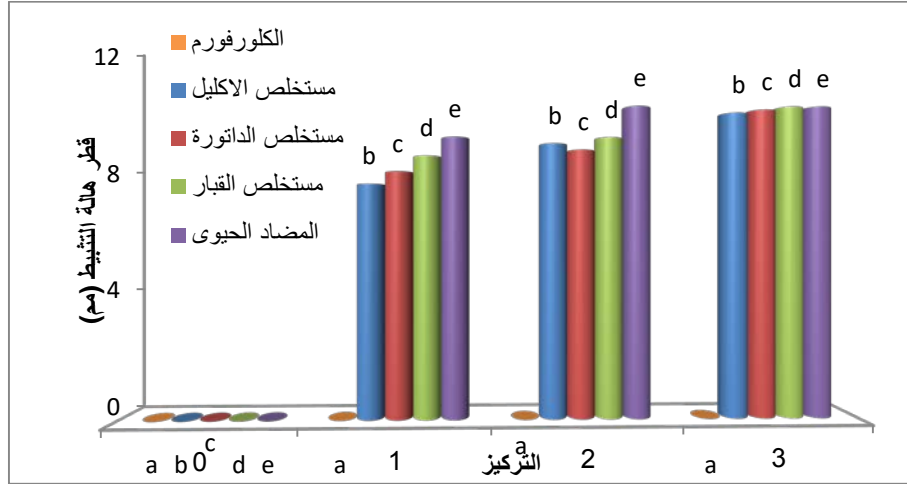
أوضحت نتائج مستخلص نبات الإكليل في هذه الدراسة توافق جيد مع نتائج مماثلة أشارت إلي أن المستخلص المائي والميثانولي لنبات الأكليل ذو مدي تثبيطي واسع ضد العديد من الفطريات من بينها فطر *F. oxysporum* (Bahraminejad et al. 2011)، ويعزي هذا إلي احتوائه علي مركبات فعالة ضد الفطريات، كما أنه لوحظ نشاط أبادي متوسط للمستخلص المائي لنبات الإكليل بتركيز 3 % ضد عزلات من فطر *B. cinerea* وان الخفض في النمو الميسيليومي كان بمقدار 63 % (Sharawi 2009). ويرجع النشاط الأبادي العالي لمستخلص الكلوروفورم لأوراق نبات الأكليل ضد الفطريات المختبرة قد يرجع إلي احتوائه علي زيوت طيارة تحتوي علي

البورنيول ، الكامفور ، الكامفين ، السينيول كما يحتوي علي فلافونيدات، حمض الروزمارنيك ، ثنائي التربينات ،
الروزميرسين (Bandara et al. 2007).

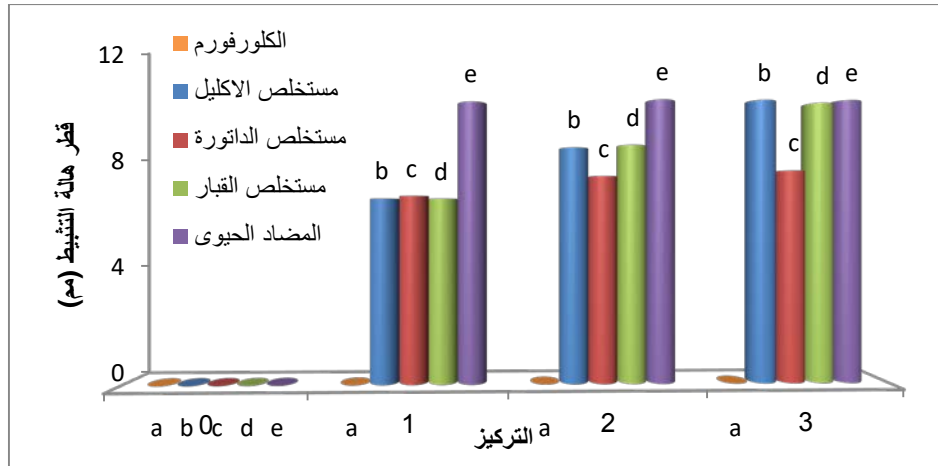
فيما يتعلق بمستخلص نبات القبار فقد أظهرت نتائج الدراسات السابقة فاعليته الشديدة ضد الفطريات التي تصيب
جلد الإنسان Dermatophytes مثل التينيا *Tinea capitis* حيث منع النمو الفطري بنسبة قدرها 94.4 %
(Ali-Shtayeh and Abu Ghdeib 1999)، كما درس (Al-Askar (2012) النشاط الأيادي للمستخلصات
الايثانولية لنبات القبار معمليا ضد فطر *F. oxysporum* بثلاثة تركيزات هي 3 ، 6 و 9 % لكل من البذور
والجذور والقشرة، ووجد الباحث أن لمستخلصات أجزاء النبات المختلفة درجات مختلفة في تثبيط النمو القطري
للفطر معنويا مقارنة بالشاهد ، وكان مستخلص الجذور أكثرها في التثبيط كما وتزداد درجة التثبيط بزيادة التركيز.

التأثير المثبط للمستخلصات النباتية علي البكتريا الممرضة للنبات:

يشير كل من الشكل (3) و (4) إلي تأثير المستخلصات النباتية والمضاد الحيوي (ستربتومييسين) علي تثبيط نمو
البكتريا *E. carotovora* و *P. syringae* ، ويوضح الشكلين أنه لا توجد فروق معنوية في أقطار هالات
التثبيط بين المعاملات والمضاد الحيوي في جميع التركيزات ، وأنه تزداد أقطار هالات التثبيط للبكتريا بزيادة تركيز
المستخلص، وأن أعلى تثبيط لبكتريا *E. carotovora* قد حدث في البيئة المضاف إليها مستخلص أوراق نبات
القبار إذ بلغت أقطار هالات التثبيط 80.0 ، 86.0 و 96.0 مم ، يليه مستخلص الداتورة بهالات تثبيط قطرها
75.0 ، 80.0 ، 96.0 مم ، ثم مستخلص الأكليل بهالات تثبيط قطرها 70.0 ، 80.0 ، 95.0 مم للتركيزات
1 ، 1.5 ، 2 % علي الترتيب، مقارنة 90.0 ، 100.0 و 100.0 مم عند استخدام المضاد الحيوي بتركيز
0.002 ، 0.004 و 0.006 % علي التوالي (شكل 3). وأيضاً كما في حالة بكتريا *E. carotovora* ، نجد
أن أعلى تثبيط للبكتريا *P. syringae* قد حدث في البيئة المضاف إليها مستخلص أوراق نبات القبار إذ بلغت
أقطار هالات التثبيط 65.0 ، 80.0 و 88.0 مم ، يليه مستخلص الداتورة بهالات تثبيط قطرها 66.0 ، 74.0
و 76.0 مم ، ثم مستخلص الأكليل بهالات تثبيط قطرها 65.0 ، 80.0 و 90.0 مم للتركيزات 1 ، 1.5 و 2
% علي الترتيب، مقارنة 99.0 ، 100.0 و 100.0 مم عند استخدام المضاد الحيوي بتركيز 0.002 ، 0.004
و 0.006 % علي الترتيب (شكل 4). وكانت بكتريا *E. carotovora* أكثر حساسية للمستخلصات المختبرة
من *P. syringae*.



شكل 3. النشاط الابادي لبعض المستخلصات النباتية والمضاد الحيوي Streptomycin ضد بكتيريا *Erwinia carotovora* التركيز الأول والثاني والثالث للمستخلصات 1، 1.5 و 2% وللمضاد الحيوي 0.002، 0.004 و 0.006% علي الترتيب، الأعمدة المصحوبة بأحرف متشابهة لا يوجد بينهم فروق معنوية. (a) الكورفورم، (b) الاكليل، (c) الداتورة، (d) القبار، (e) المضاد الحيوي.



شكل 4. النشاط الابادي لبعض المستخلصات النباتية والمضاد الحيوي Streptomycin ضد بكتيريا *Pseudomonas syringae* التركيز الأول والثاني والثالث للمستخلصات 1، 1.5 و 2% وللمضاد الحيوي 0.002، 0.004 و 0.006% علي الترتيب، الأعمدة المصحوبة بأحرف متشابهة لا يوجد بينهم فروق معنوية. (a) الكورفورم، (b) الاكليل، (c) الداتورة، (d) القبار، (e) المضاد الحيوي.

وترجع فعالية مستخلص أوراق الداتورة في تثبيط نمو البكتريا إلي احتوائه علي مواد سامة مثل القلويدات كمكون أساسي في التأثير (Wannang et al. 2009)، حيث وجد (Al-Ani et al. 2012) أن 0.2 % من المستخلص الايثانولي لأوراق *D. metel* قد ثبت 90% من نمو بكتريا *Erwinia carotovora* subsp. *atroseptica* ، وتثبيطا كاملا 100 % عند استخدام تركيز 0.5 % من نفس المستخلص. ووجد (El-Zemity et al. 2008) أن الزيت الطيار من أوراق نبات الأكليل له فاعلية عالية ضد البكتريا الممرضة للنبات *Erwinia carotovora* subsp. *Carotovora*.

ويرجع النشاط الابادي العالي لمستخلص الكلوروفورم لأوراق نبات القبار ضد نوعي البكتريا المختبرة إلي محتوياتها من المواد الكيماوية الفعالة ضد البكتريا - ومن الدراسات السابقة فيما يخص تجارب التشخيص الكيماوي المبدئي أكدت وجود قلويدات ، دهون ، بولي فينول، فلافونويد، أندول وجلوكوسينولات قد تم عزلها من مستخلص نبات القبار (Tlili et al. 2010) ، أيضا احتواء النبات علي نسبة عالية من محتوى المركبات الفينولية الكلية ، روتين ، توكوفرول، الكاروتينويدات و فيتامين ج يعتبر عامل أساسي في التأثيرات الميكروبية (Mahboubi et al. 2012).

4. الخلاصة والتوصيات

أظهرت النتائج أن معاملات المقارنة (المبيد الفطري روفرال والمضاد الحيوي سترينوميسين) قد أحدثا أعلى نسبة تثبيط في نمو أنواع الفطريات والبكتريا المختبرة، كما أشارت نتائج المستخلصات النباتية إلى وجود درجات تثبيطية متباينة ضد أنواع الفطريات والبكتريا واختلفت باختلاف نوع النبات وتركيز المستخلص ونوع الكائن المختبر، أن الاستخدام الفعال للمستخلصات النباتية كمضادات طبيعية للفطريات أو للبكتريا في المجال الزراعي لم يستغل بالقدر الكافي مقارنة بالمجالات الأخرى، لذلك لابد من المزيد من الدراسات علي المستخلصات النباتية كوسيلة رخيصة وطبيعية ولمنع نمو هذه الممرضات النباتية، وعلي الرغم من أن هذه الدراسة تحتاج إلي دراسات مستقبلية في الصوبة أو الحقل لتعزيز نتائجها إلا أن النتائج العملية المتحصل عليها مشجعة بحيث يمكن استخدام هذه المستخلصات المختبرة ضد هذه الممرضات لحماية النبات من العدوى.

المراجع

Abdel-Massih, R., Abdou, E., Baydoun, E. and Daoud, Z. (2010) Antibacterial activity of the extracts obtained from *Rosmarinus officinalis*, *Origanum majorana*, and *Trigonella foenum-graecum* on highly drug-resistant gram negative Bacilli. *Journal of Botany Article ID 464087*, 1-8.

- Ahmed, S.O. (2012) Study the effect of aqueous and alcoholic extracts of some spices on some pathogenic bacteria in different media. *Journal of Tikrit University of Agriculture Sciences*, 12, (1), 1-11.
- Al-Ani, R.A., Adhab, M.A. and Nawar, H.H. (2012) Antibacterial activity of clove, cinnamon and datura extract against *Erwinia carotovora* subsp. *atroseptica* causative agent of black stem and soft rot on potato. *Journal of Medicinal Plants Research*, 6, (10), 1891-1895.
- Al-Askar, A.A. (2012) In vitro antifungal activity of three Saudi plant extracts against some phytopathogenic fungi. *Journal of Plant Protection Research*, 52, (4), 458-462.
- Ali-Shtayeh, M.S. and Abu Ghdeib, S.I. (1999) Antifungal activity of plant extracts against dermatophytes. *Mycoses*, 42, 665-672.
- Bahraminejad, S., Abbasi, S. and Fazlali, M. (2011) In vitro antifungal activity of 63 Iranian plant species against three different plant pathogenic fungi. *African Journal of Biotechnology*, 10, (72), 16193-16201.
- Bandara, M.S., Tanino, K.K. and Acharya, S.N. (2007) Rosemary (*Rosmarinus officinalis*): a medicinal plant species. In *Advances in Medicinal Plant Research*. Acharya, S.N., Thomas, J.E. (ed.), 173-194.
- Bauer, A.W., Kirby, M.M., Sherris, J.C. and Turck, M. (1966) Antibiotic susceptibility testing by a standardized single disc method. *American Journal of Clinical Pathology*, 45, 493-496.
- Begum, M.F., Mahal, M.F. and Alam, M.S. (2010) Inhibition of spore germination and mycelial growth of three fruit rot pathogens using some chemical fungicides and botanical extracts. *Journal of Life and Earth Sciences*, 5, 23-27.
- El-Gali, Z.I., Mohamed, N.A. and Larbod, A.A. (2012) Variability in virulence of five isolates of *Botrytis cinerea* on three onion cultivars. 3, (11), 43-51.
- El-Zemity, S.R., Radwan, M.A., Mohamed, S.A. and Sherby, S.M. (2008) Antibacterial screening of some essential oils, monoterpenoids and novel N-methyl carbamates based on monoterpenoids against *Agrobacterium tumefaciens* and *Erwinia carotovora*. *Archives of Phytopathology and Plant Protection*, 41, (6), 451-461.
- Gomez, K.A. and Gomez, A.A. (1984) *Statistical Procedures for Agricultural Research*, John Wiley and Sons, NY, 2nd edition, 1-680.
- Jalander, V. and Gachande, B.D. (2012) Effect of aqueous leaf extracts of *Datura* sp. against two plant pathogenic fungi. *International Journal of Food, Agriculture and Veterinary Sciences*, 2, (3), 131-134.

- Mahboubi, A., Kamalinejad, M., Shalviri, M., Karbasi, Z., Jafariazar, Z. and Asgharian, R. (2012) Evaluation of antibacterial activity of three Iranian medicinal plants. *African Journal of Microbiological Researches*, 6, (9), 2048–2052.
- Mohamed, N. and Idris, J.A. (2009) Evaluation the effective of some plant extracts on mycelium growth and spore germination of *Fusarium oxysporum* and *Alternaria alternata*. *J. Agric. Sci. Mansoura Univ.*, 34, (3), 2297-2308.
- Rai, M. and Carpinella, M. (2006) Naturally Occurring Bioactive Compounds. *Elsevier, Amsterdam*, 1-502.
- Sharawi, S.M. (2009) Antifungal effect of selected native plant extracts on *Botrytis cinerea* the causal agent of gray mold. *M.Sc. Thesis. College of Graduate Studies and Academic Research, Hebron University, Hebron- Palestine* 1-105.
- Shinde, Vidya and Dhale, D.A. (2011) Antifungal properties of extracts of *Ocimum tenuiflorum* and *Datura stramonium* against some vegetable pathogenic fungi. *Journal of Phytology*, 3, (12), 41-44.
- Srivastava, D. and Singh, P. (2011) Antifungal potential of two common weeds against plant pathogenic fungi-*Alternaria* spp. *Asian Journal of Experimental Biological Sciences*, 2, (3), 525-528.
- Strange, R.N. and Scott, P.R. (2005) Plant diseases: a threat to global food security. *Annual Review of Phytopathology*, 43, 83–116.
- Tlili, N., Khaldi, A., Triki, S. and Munne-Bosch, S. (2010) Phenolic compounds and vitamin antioxidants of caper (*Capparis spinosa*). *Journal of Plant Foods and Human Nutrition*, 65, (3), 260–265.
- Wannang, N.N., Ndukwa, H.C. and Nnabuite, C. (2009) Evaluation of the analgesic properties of the *Datura metel* seeds aqueous extract. *Journal of Medicinal Plants Research*, 3, (4), 192-195.



مجلة المختار للعلوم
مجلد (28)، العدد (01)، السنة (2013) 82-99
جامعة عمر المختار، البيضاء، ليبيا
رقم ايداع دار الكتب: 2013\280\بنغازي

تأثير مستخلص نبات المرسين على الدم في الجرذان

فريدة حسين بوهنيرة¹، نوره إبراهيم الزاعل¹، عبد السلام موسى بوالحاج¹ وسعد الغرباوي¹

¹ قسم علم الحيوان، كلية العلوم، جامعة عمر المختار، البيضاء، ليبيا.

DOI: <https://doi.org/10.54172/mjsc.v28i1.149>

الملخص

استهدفت هذه الدراسة اختبار تأثير المستخلص الإيثانولي المائي لأوراق نبات المرسين على التغيرات الدموية في الجرذان البيضاء، حيث استخدمت جرعة بتركيز 2 جرام/كجم وأعطيت للجرذان عن طريق الفم. وشملت هذه الدراسة عدد 28 جرذ قسمت إلى مجموعتين، كل مجموعة 14 جرذ. وداخل كل مجموعة قسمت الجرذان إلى مجموعة ضابطة؛ 7 جرذان ومجموعة معاملة؛ 7 جرذان. المجموعة الأولى تم ذبحها بعد 7 أيام والمجموعة الثانية تم ذبحها بعد 14 يوم من بداية المعاملة.

بين الفحص السريري في هذه الدراسة ظهور بعض الأعراض المرضية على الجرذان المعاملة بالمستخلص تمثلت في حدوث نزف في الفم والأنف وعند الأطراف، كما لوحظ على هذه الحيوانات الهزال والتعب وفقدان الشهية للأكل، إضافة إلى حدوث انخفاض معنوي في وزن الجسم .

فيما يخص معايير الدم أدت المعاملة لمدة أسبوع إلى حدوث انخفاض معنوي في عدد كريات الدم الحمراء، حجم خلايا الدم المرصوصة، متوسط حجم كريات الدم الحمراء، متوسط تركيز الهيموجلوبين الكريي وعدد الصفائح الدموية، بينما حدث ارتفاع معنوي في عدد خلايا الدم البيضاء وعدد الخلايا للمقاوية. في حين أدت المعاملة لمدة أسبوعين إلى حدوث انخفاض معنوي في عدد كريات الدم الحمراء، حجم خلايا الدم المرصوصة، تركيز الهيموجلوبين وعدد الصفائح الدموية، بينما لوحظ ارتفاع متوسط حجم كريات الدم الحمراء، متوسط تركيز الهيموجلوبين، متوسط تركيز الهيموجلوبين الكريي، عدد خلايا الدم البيضاء وعدد الخلايا للمقاوية.

تاريخ الاستلام: مايو 15، 2012؛ تاريخ القبول: فبراير 23، 2013.
© الباحث (الباحثون) هذا المقال المجاني يتم الوصول إليه من خلال رخصة المشاع الإبداعي (CC-BY) 4.0

Abstract

The aim of this study was to test the effect of the ethanolic extract of *Myrtus* leaves on the blood picture in White Rats. The animals were given a dose of 2 g/kg orally. A total of 28 rats were divided into 2 groups; 14 rats in each group. Each group included 7 animals as a control. The first group was given the dose daily for 7 days. The second group was treated for 14 days.

Some of the animals treated with the extract showed bleeding through mouth and nose. They were lethargic, tired and lost appetite. Furthermore, the weight of these animals was significantly lower than those in the controls.

With regard to blood picture, the treatment for one week caused significant reduction in the number of red blood corpuscles, packed cell volume, mean corpuscular volume, mean corpuscular haemoglobin concentration and number of platelets, while there were a significant increase in the white blood cells and lymphocytes. However, treating the animals with the extract for two weeks caused a significant reduction in the number of red blood corpuscles, packed cell volume, heamoglobin estimation and number of blood platelets, while there was an increase in mean corpuscular volume, mean corpuscular haemoglobin, mean corpuscular haemoglobin concentration, white blood cells and the number of lymphocytes.

مفتاح الكلمات: نبات المرسين، *Myrtus*، صورة الدم، Blood Picture، الجرذان، Rats.

1. المقدمة

إن استخدام النباتات الصحراوية والأعشاب كمصدر للتداوي من الأمور التي صاحبت الإنسان منذ نشأته الأولى وتطورت مع مراحل حياته المختلفة مما دفع الكثير من الباحثين إلى التنقيب عن أثر هذه المواد على مختلف أنسجة ووظائف الجسم للوقوف على الاستعمال الصحيح وتحديد الجرعات المناسبة وتجنب الأثر الضار لهذه المواد واكتشاف مدى فائدتها أو سميتها وضررها خاصة في ظل الثورة العلمية والاتجاهات الطبية الحديثة.

واستمراراً لهذا النهج تم اختيار نبات المرسين المتواجد طبيعياً في منطقة الجبل الأخضر لهذه الدراسة، حيث ينتمي نبات المرسين المعروف علمياً باسم *Myrtus communis* إلى العائلة الآسية *Myrtaceae*، ولهذا النبات عدة أسماء شعبية فيعرف عند الفراعنة باسم ريحان القبور وفي الشام يسمى البستاني وفي اليمن يسمى هدس وفي بعض الدول يسمى شجرة السكر. يحتوي النبات على مواد أدهيدية *Aldehyds* وفينولية *Phenols* وراتنجية *Ratenges* وزيت طيارة أهمها جيرانيول *Geraniol* ومايرتول *Myrtol* وأليوكالبيتول *Aliocalpitol* وألفابنين *Alpha-pinene* والليمونين *Limonene* (القاضي 1954).

وبما أن مستخلص نبات المرسين شائع الاستخدام كعلاج لمرض السكر، ونظراً لأن مرض السكر يعتبر من أكثر الأمراض المزمنة انتشاراً ويستوجب استخدام العلاج بشكل يومي ولفترات طويلة لذا كان من اللازم معرفة تأثير المستخلص على المدى الطويل، ومن هنا تم اقتراح مشروع هذا البحث للتعرف على التغيرات الفسيولوجية الناجمة عن استخدام نبات المرسين وإضافة المزيد من المعلومات في هذا الخصوص وخاصة أن المراجع المتاحة والدراسات السابقة تعتبر قليلة وغير كافية. ويهدف هذا البحث الى:

1. دراسة تأثير المستخلص على صورة الدم وتقييمها باعتبار الدم من المؤشرات الأكثر إظهاراً لما قد يحدث من تغير وظيفي.
2. معرفة مدى ارتباط الأثر الضار للمستخلص النباتي بطول الفترة الزمنية للمعاملة.

2. مواد وطرق البحث

أولاً: حيوانات التجربة (Experimental Animals)

استخدمت في هذه الدراسة الجرذان البيضاء (White Albino Rats)، حيث تم إحضار عدد 25 أنثى كأمهات و15 ذكر كأباء من جمهورية مصر العربية لم يسبق لها أن تعرضت أو تعاملت بأي مواد كيميائية، ووضعت في أقفاص بلاستيكية (North Kent Plastic Cages Ltd, U.K.) ذات أبعاد (25×30×49 سم) ونقلت إلى المعمل الخاص بتربية الحيوانات بقسم الأحياء بكلية العلوم جامعة عمر المختار حيث تراوحت درجة حرارة المعمل بين 21-25 درجة مئوية وتراوحت فترات الإضاءة الطبيعية بين 12 ساعة ضوء و12 ساعة ظلام، وتم تغذيتها بعليقة خاصة وتم توفير الغذاء والماء لها بصورة حرة.

ثانياً: النبات المستخدم

تم استخدام أوراق نبات المرسين حيث جمع النبات من منطقة حيون بالقرب من مدينة البيضاء خلال شهر أبريل إذ يتميز النبات في هذه الفترة بنمو خضري جيد ومناسب لعملية القطف، وقد تم عزل الأوراق الطازجة الخضراء وتركت حتى الجفاف بعيداً عن أشعة الشمس ومن ثم تمت عملية الإستخلاص.

ثالثاً: تحضير المستخلص النباتي (Preparation of Plant Extract)

تم تحضير مستخلص أوراق نبات المرسين حسب طريقة (Sato et al. 1990) مع بعض التحوير وهو استخدام الإيثانول بدلاً من الميثانول وذلك كما يلي:

1. تم أخذ وزن محدد من الأوراق وغسلت بالماء الجاري أولاً ومن ثم بالماء المقطر ثم تركت قليلاً لتصفية الماء منها.
2. خلطت لكي تتجانس (Homogenized) بمعدل 1جم من الأوراق : 3 مل من محلول الإستخلاص الذي يمثل (80 مل كحول إيثيلي: 20 مل ماء مقطر، V\V) بواسطة خلاط كهربائي (Blender) لمدة نصف ساعة بدرجة حرارة الغرفة.
3. تم ترشيح المحلول الناتج بواسطة صوف زجاجي للحصول على الراشح المائي.
4. تم توزيع الراشح على أنابيب اختبار وعرض للطرز المركزي بسرعة 3500 دورة/ دقيقة لمدة 15 دقيقة.
5. تم جمع السائل العلوي وسكبه في أطباق زجاجية ثم وضع في الحضان عند 55 درجة مئوية لمدة 48 ساعة حتى جف الراشح.
6. تم تجميع المستخلص الجاف ثم سحقه حتى أصبح ناعم الملمس وتم حفظه في أنابيب مضغوطة محكمة الإغلاق لحين الاستخدام.

رابعاً: تحديد الجرعة المستخدمة

استخدمت الجرعة التي حددت سابقاً على أنها الجرعة المثالية المستخدمة لخفض مستوى السكر في الدم عند المرضى المصابين بداء السكري وهي 2 جرام من المستخلص الإيثانولي المائي لكل كيلوجرام من وزن الجسم (El-Fellah et al. 1984) ، حيث تم اختبار تأثير هذه الجرعة على الجرذان من الناحية الفسيولوجية.

خامساً: تجريب الحيوانات

أدخلت الجرذان التجريبية بعمر يتراوح ما بين 14-17 أسبوع ووزن يتراوح ما بين 200-250 جرام ، وشملت هذه التجربة عدد 28 جرد ، قسمت إلى مجموعتين وأعطيت لها جرعة بتركيز 2 جم/كجم عن طريق الفم باستخدام أنبوب المعدة (Stomach tube) حسب المدة والكيفية المحددة لكل مجموعة ، وقد تم قياس وزن الجرذان قبل وبعد عملية التجريب مع ملاحظة الحيوانات طوال فترة التجريب وتدوين أي أعراض سريرية قد تظهر عليها.

المجموعة الأولى :

تم استخدام 14 جرد وقسمت إلى مجموعة ضابطة (Control) (7جرذان) ومجموعة معاملة (7جرذان) ، وقد تم تجريعها بجرع يومية بتركيز 2 جم/كجم وتم ذبحها بعد 7 أيام من بداية المعاملة .

المجموعة الثانية :

تم استخدام 14 جرد وقسمت إلى مجموعة ضابطة (Control) (7جرذان) ومجموعة معاملة (7جرذان) ، وقد تم تجريعها بجرع يومية بتركيز 2 جم/كجم وتم ذبحها بعد 14 يوم من بداية المعاملة.

سادساً: الفحص الظاهري (Morphological Examination)

بعد تحديد وزن الجرذان في نهاية المعاملة وملاحظة ما طرأ عليها من تغيرات ظاهرية تم قتلها بطريقة الذبح وجمع الدم في أنابيب خاصة .

سابعاً: فحص الدم (Haematological Examination)

تم أخذ حوالي 2 مل من الدم بعد ذبح الحيوان في أنابيب اختبار حاوية على مضاد للتخثر وهو حامض رباعي الخليك ثنائي الأمين الإيثيلي (EDTA) Ethylene Diamine Tetra Acetic acid ثم نقلت العينات إلى معمل التحاليل بالمستشفى المركزي لقياس كلاً من :-

1- عدد كريات الدم الحمراء (Red Blood Corpuscles, RBCs)

2- حجم خلايا الدم المرصوصة (Packed Cell Volume, PCV)

3- متوسط حجم كريات الدم الحمراء (Mean Corpuscular Volume, MCV)

4- تركيز الهيموجلوبين (Haemoglobin Estimation, Hb)

5- متوسط تركيز الهيموجلوبين (Mean Corpuscular Haemoglobin, MCH)

6- متوسط تركيز الهيموجلوبين الكريبي (Mean Corpuscular Haemoglobin Concentration, MCHC)

7- عدد خلايا الدم البيضاء (White Blood Cells, WBCs)

8- عدد خلايا الدم البيضاء اللمفاوية (Lymphocytes)

9- عدد الصفائح الدموية (Total Blood Platelets Count, TBPC)

وقد تم قراءة المعايير أعلاه بواسطة جهاز العد الإلكتروني (Automatic) Coulter Counter (Haematology Analyzer) المصنع من قبل شركة (Sysmex) اليابانية (1998).

ثامناً: التحليل الإحصائي (Statistical Analysis)

أدخلت البيانات لجهاز الحاسوب حيث تم تحليلها إحصائياً باستخدام برنامج Minitab 13 وذلك عن طريق تحليل التباين باتجاه واحد (ANOVA) One way Analysis of Variance (Ott 1984).

3. النتائج

أولاً: الفحص السريري (Clinical Examination)

بعد معاملة الجرذان بمستخلص أوراق نبات المرسين بجرعة 2 جم/كجم بشكل يومي لمدة أسبوع وأُسبوعين لوحظ على هذه الجرذان أعراضاً مرضية ظاهرية تمثلت في حدوث نزف في الفم والأنف وعند الأطراف إضافة إلى إصابة الحيوانات بالهزال والتعب وفقدان الشهية للأكل.

- ملاحظة التغير في وزن الجسم

يبين الجدول 1، تأثير مستخلص نبات المرسين على وزن الجسم، حيث تبين أن معاملة الجرذان بالمستخلص أدت إلى التغير في أوزان الجرذان المعاملة كافة، فقد لوحظ حدوث انخفاض معنوي في وزن الجرذان بعد التجريع لمدة أسبوع (12.0±190.7) مقارنة بوزنها قبل التجريع (12.2±210.3) ، كما أدى التجريع لمدة أسبوعين إلى انخفاض معنوي كبير في وزن الجرذان (10.9±170.1) مقارنة بوزنها قبل التجريع (6.6±206.3).

الجدول 1. تأثير مستخلص نبات المرسين على وزن الجسم في الجرذان مقاساً بالجرام.

العينة	عدد المعاملات (N)	المتوسط \pm الانحراف القياسي S.D $\pm \bar{X}$	الفروق المعنوية عند 0.05
المجموعة الضابطة	7	12.20 \pm 210.28	a
معاملة لمدة أسبوع	7	12.00 \pm 190.71	b
المجموعة الضابطة	7	6.63 \pm 206.28	a
معاملة لمدة أسبوعين	7	10.85 \pm 170.14	c

ثانياً: فحص الدم (Haematological Examination)

يبين الجدول 2، تأثير مستخلص نبات المرسين على عدد كريات الدم الحمراء (RBCs) مقاسة بالمليون كرية لكل ملليمتر مكعب من الدم بعد معاملة الجرذان بالمستخلص لمدة أسبوع وأسبوعين . من هذا الجدول يتبين أن عدد كريات الدم الحمراء قل بشكل معنوي ($P < 0.05$) في الجرذان المعاملة لمدة أسبوع (0.4 ± 6.2) مقارنة بالعدد الموجود في جرذان المجموعة الضابطة (0.5 ± 7.4)، كما أن المعاملة لمدة أسبوعين بالمستخلص أدت إلى انخفاض معنوي كبير في عدد كريات الدم الحمراء (0.5 ± 3.9) مقارنة بالمجموعة الضابطة (0.6 ± 7.6) ومقارنة بالعدد الموجود في الجرذان المعاملة لمدة أسبوع.

من خلال بيانات الجدول 3، الذي يبين تأثير مستخلص نبات المرسين على حجم خلايا الدم المرصوصة (PCV) (مكدها الدم Haematocrite) مقاسة كنسبة مئوية في الدم لوحظ انخفاض معنوي في قيمة الـ PCV (1.1 ± 33.2) للجرذان المعاملة لمدة أسبوع مقارنة بجرذان المجموعة الضابطة (0.8 ± 45.9)، كما أن المعاملة لمدة أسبوعين أدت إلى انخفاض معنوي كبير (0.8 ± 28.6) مقارنة بالمجموعة الضابطة (4.6 ± 44.7).

يبين الجدول 4، تأثير مستخلص نبات المرسين على متوسط حجم كريات الدم الحمراء (MCV) مقاسة بالفمتولتر. من الجدول يتبين أن الجرذان المعاملة لمدة أسبوع حدث فيها انخفاض معنوي في قيمة الـ MCV (1.9 ± 53.8) مقارنة بجرذان المجموعة الضابطة (2.5 ± 61.8) ، في حين أن المعاملة لمدة أسبوعين أدت إلى زيادة معنوية كبيرة (8.4 ± 73.7) مقارنة بالمجموعة الضابطة (3.3 ± 58.8).

أظهر التحليل الإحصائي لبيانات الجدول 5، وجود فروق معنوية في تركيز الهيموجلوبين (Hb) المقاس بالجرام/100مل من الدم في الجرذان المعاملة بمستخلص نبات المرسين ، حيث أن المعاملة لمدة أسبوع أدت إلى انخفاض تركيز الهيموجلوبين بشكل معنوي (0.9 ± 11.8) مقارنة بالمجموعة الضابطة (1.4 ± 14.4) ، كما

أدت المعاملة لمدة أسبوعين إلى انخفاض معنوي كبير (0.6 ± 10.7) مقارنة بالمجموعة الضابطة (0.9 ± 15.2).

يبين الجدول 6، تأثير مستخلص نبات المرسين على متوسط تركيز الهيموجلوبين (MCH) مقاساً بالبيكوجرام . بينت النتائج أن معاملة الجرذان لمدة أسبوع لم تؤدي إلى حدوث فروق معنوية (0.4 ± 19.1) مقارنة بجرذان المجموعة الضابطة (0.9 ± 19.4). بينما المعاملة لمدة أسبوعين أدت إلى حدوث ارتفاع معنوي في قيمة MCH (2.4 ± 27.4) مقارنة بجرذان المجموعة الضابطة (0.8 ± 20.0).

يبين الجدول 7، نتائج التحليل الإحصائي لمتوسط تركيز الهيموجلوبين الكريي (MCHC) في الجرذان المعاملة بمستخلص نبات المرسين مقاساً بالجرام/100مل من الدم ، حيث بينت النتائج حدوث انخفاض معنوي في الجرذان المعاملة لمدة أسبوع (2.3 ± 31.5) مقارنة بجرذان المجموعة الضابطة (1.5 ± 35.5)، إلا أن المعاملة لمدة أسبوعين أدت إلى حدوث ارتفاع معنوي كبير في MCHC (1.0 ± 37.3) مقارنة بالمجموعة الضابطة (3.0 ± 34.2).

يبين الجدول 8، مدى تأثير مستخلص نبات المرسين على عدد خلايا الدم البيضاء (WBCs) في الجرذان مقاسة بالألف خلية لكل ملليمتر مكعب من الدم ، حيث سجل ارتفاع معنوي في عدد الخلايا بعد المعاملة لمدة أسبوع (1.5 ± 16.6) مقارنة بالمجموعة الضابطة (1.0 ± 11.9)، وارتفعت هذه القيمة ارتفاعاً كبيراً بعد المعاملة لمدة أسبوعين (6.0 ± 25.4) مقارنة بالمجموعة الضابطة (1.5 ± 11.7).

من خلال الجدول 9، أظهرت نتائج التحليل الإحصائي وجود ارتفاع معنوي في عدد الخلايا اللمفاوية Lymphocytes المقاسة بالألف خلية لكل ملليمتر مكعب من الدم في الجرذان المعاملة لمدة أسبوع بمستخلص نبات المرسين (1.9 ± 14.8) مقارنة بالمجموعة الضابطة (1.1 ± 9.8)، وقد ارتفعت هذه القيمة بشكل معنوي كبير بعد المعاملة لمدة أسبوعين (5.5 ± 23.4) مقارنة بجرذان المجموعة الضابطة (1.7 ± 9.2).

يوضح الجدول 10، تأثير مستخلص نبات المرسين على عدد الصفائح الدموية (PLT) في الجرذان مقاسة بالألف صفيحة لكل ملليمتر مكعب من الدم ، حيث أظهرت نتائج التحليل الإحصائي حدوث انخفاض معنوي في عدد الصفائح الدموية بعد المعاملة بالمستخلص لمدة أسبوع (0.1 ± 0.761) مقارنة بالمجموعة الضابطة (0.1 ± 0.957)، كما أن المعاملة لمدة أسبوعين أدت إلى انخفاض معنوي كبير (0.09 ± 0.602) مقارنة بالمجموعة الضابطة (0.05 ± 0.981).

الجدول 2. تأثير مستخلص نبات المرسين على عدد كريات الدم الحمراء (RBC) في الجرذان مفاصة بالمليون كرية / مللتر مكعب من الدم.

العينة	عدد المعاملات (N)	المتوسط \pm الإنحراف القياسي S.D $\pm \bar{X}$	الفروق المعنوية عند 0.05
المجموعة الضابطة	7	0.4802 \pm 7.364	a
معاملة لمدة أسبوع	7	0.4041 \pm 6.175	b
المجموعة الضابطة	7	0.6082 \pm 7.588	a
معاملة لمدة أسبوعين	7	0.5478 \pm 3.938	c

الجدول 3. تأثير مستخلص نبات المرسين على حجم خلايا الدم المرصوصة (PCV) في الجرذان مفاصة كنسبة مئوية.

العينة	عدد المعاملات (N)	المتوسط \pm الإنحراف القياسي S.D $\pm \bar{X}$	الفروق المعنوية عند 0.05
المجموعة الضابطة	7	0.798 \pm 45.857	a
معاملة لمدة أسبوع	7	1.126 \pm 33.214	b
المجموعة الضابطة	7	4.592 \pm 44.700	a
معاملة لمدة أسبوعين	7	0.778 \pm 28.571	c

الجدول 4. تأثير مستخلص نبات المرسين على متوسط حجم كريات الدم الحمراء (MCV) في الجرذان مفاساً بالفمترولتر لكل كرية دم حمراء .

العينة	عدد المعاملات (N)	المتوسط \pm الإنحراف القياسي S.D $\pm \bar{X}$	الفروق المعنوية عند 0.05
المجموعة الضابطة	7	2.499 \pm 61.8	a
معاملة لمدة أسبوع	7	1.876 \pm 53.8	b
المجموعة الضابطة	7	3.286 \pm 58.8	ab
معاملة لمدة أسبوعين	7	8.401 \pm 73.7	c

الجدول 5. تأثير مستخلص نبات المرسين على تركيز الهيموجلوبين (Hb) في الجرذان مقاساً بالجرام/100 مل من الدم.

الفروق المعنوية عند 0.05	المتوسط \pm الانحراف القياسي S.D $\pm \bar{X}$	عدد المعاملات (N)	العينة
a	1.401 \pm 14.357	7	المجموعة الضابطة
b	0.854 \pm 11.828	7	معاملة لمدة أسبوع
a	0.939 \pm 15.185	7	المجموعة الضابطة
c	0.568 \pm 10.671	7	معاملة لمدة أسبوعين

الجدول 6. تأثير مستخلص نبات المرسين على متوسط تركيز الهيموجلوبين (MCH) في الجرذان مقاساً بالبيكوجرام لكل كرية دم حمراء.

الفروق المعنوية عند 0.05	المتوسط \pm الانحراف القياسي S.D $\pm \bar{X}$	عدد المعاملات (N)	العينة
a	0.855 \pm 19.414	7	المجموعة الضابطة
a	0.363 \pm 19.086	7	معاملة لمدة أسبوع
a	0.849 \pm 20.014	7	المجموعة الضابطة
b	2.407 \pm 27.400	7	معاملة لمدة أسبوعين

الجدول 7. تأثير مستخلص نبات المرسين على متوسط تركيز الهيموجلوبين الكريبي (MCHC) في الجرذان مقاساً بالجرام / 100 مل من الدم.

الفروق المعنوية عند 0.05	المتوسط \pm الانحراف القياسي S.D $\pm \bar{X}$	عدد المعاملات (N)	العينة
a	1.497 \pm 35.528	7	المجموعة الضابطة
b	2.285 \pm 31.500	7	معاملة لمدة أسبوع
a	2.977 \pm 34.185	7	المجموعة الضابطة
c	1.042 \pm 37.271	7	معاملة لمدة أسبوعين

الجدول 8. تأثير مستخلص نبات المرسين على عدد خلايا الدم البيضاء (WBC) في الجرذان مقاسة بالآلاف خلية/مللتر مكعب من الدم.

العينة	عدد المعاملات (N)	المتوسط \pm الانحراف القياسي S.D \pm \bar{X}	الفروق المعنوية عند 0.05
المجموعة الضابطة	7	1.031 \pm 11.862	a
معاملة لمدة أسبوع	7	1.519 \pm 16.604	b
المجموعة الضابطة	7	1.463 \pm 11.704	a
معاملة لمدة أسبوعين	7	5.930 \pm 25.352	c

الجدول 9. تأثير مستخلص نبات المرسين على عدد الخلايا اللمفاوية Lymphocytes في الجرذان مقاسة بالألف خلية/ملتر مكعب من الدم .

العينة	عدد المعاملات (N)	المتوسط \pm الانحراف القياسي S.D \pm \bar{X}	الفروق المعنوية عند 0.05
المجموعة الضابطة	7	1.129 \pm 9.799	a
معاملة لمدة أسبوع	7	1.930 \pm 14.813	b
المجموعة الضابطة	7	1.677 \pm 9.187	a
معاملة لمدة أسبوعين	7	5.531 \pm 23.432	c

الجدول 10. تأثير مستخلص نبات المرسين على عدد الصفائح الدموية (TBPC) في الجرذان مقاسة بالألف صفيحة/ملتر مكعب من الدم .

العينة	عدد المعاملات (N)	المتوسط \pm الانحراف القياسي S.D \pm \bar{X}	الفروق المعنوية عند 0.05
المجموعة الضابطة	7	0.114 \pm 0.957	a
معاملة لمدة أسبوع	7	0.115 \pm 0.761	b
المجموعة الضابطة	7	0.055 \pm 0.981	a
معاملة لمدة أسبوعين	7	0.092 \pm 0.602	c

- الحروف المختلفة تعني وجود فروق معنوية عند مستوى احتمالية $P < 0.05$.
- الحروف المتشابهة تعني عدم وجود فروق معنوية.

4. المناقشة

نظراً لعدم احتواء المراجع المتاحة على دراسات خاصة بتأثير مستخلص نبات المرسين على صورة الدم ، فقد لجأ الباحث إلى مناقشة نتائج دراسته الحالية مع ما أجراه عدد من الباحثين السابقين على نباتات أخرى حاوية على بعض المواد الفعالة المشابهة لتلك المتواجدة طبيعياً في نبات المرسين والتي قد تعطي بدورها التأثيرات الناتجة ذاتها عند استخدام هذا النبات وقد تختلف عنها.

أولاً: الفحص السريري للحيوانات Clinical Examination

أظهرت الدراسة حدوث نزف للجرذان في عدة مناطق كالغم والأنف وعند الأطراف. والتي تتوافق مع ما ذكره (علي 2007) عن تأثير مستخلص نبات الحلبة على الجرذان والذي وجد أن المعاملة بجرعة 1 جم/كجم من مستخلص بذور الحلبة قد أدت إلى حدوث نزف في الفم والأنف وتحت العين ، ويرجح أن يكون النزف نتيجة لتثبيط قدرة الصفائح الدموية على التجمع مع بعضها البعض وبالتالي تزداد عملية النزف (Hannan et al. 2003). وتعضد دراستنا الحالية كلاً من الافتراض الأول والأخير حيث أثبت الفحص الدموي حدوث انخفاض معنوي في كل من عدد كريات الدم الحمراء، وعدد الصفائح الدموية في الجرذان المعاملة بالمستخلص. كما تجدر الإشارة إلى أن الغلافونات المتواجدة في نبات المرسين تؤدي إلى ارتخاء الأوعية الدموية عن طريق منع ارتفاع تركيز الكالسيوم داخل الخلايا، وبالتالي زيادة دوران الدم الذي بدوره يساعد على عملية النزف. ومن المعروف أن ارتفاع الكالسيوم يؤدي إلى انقباض العضلات الملساء في الأوعية الدموية (Bastianetto 2000). سجلت الدراسة الحالية إصابة الحيوانات المعاملة بالهزال والتعب وفقدان الشهية للأكل. تماثل هذه النتائج ما ذكره (العمامي 1999) عن تأثير مشروب نبات البن على الفئران حيث كانت نتيجة المعاملة حدوث الإجهاد للفئران وفقدان الشهية للأكل وزيادة معدل استهلاك الطاقة. وربما يكون السبب في ذلك هو قلة كمية الأكسجين الواصل للأنسجة وذلك نتيجة لنقص مستوى الحديد الناتج عن فقدان الشهية (الكبيسي 2002)، والمعروف أن الحديد عنصر أساسي في تكوين الهيموجلوبين الناقل للأكسجين وبالتالي فإن نقص الحديد ينتج عنه نقص الأكسجين (شيفيل 1982). ويؤكد ذلك حدوث انخفاض في تركيز الهيموجلوبين في دراستنا هذه بعد المعاملة بمستخلص نبات المرسين. وعلى النقيض من ذلك فقد أدى إعطاء عليقة غذائية مخلوطة مع مسحوق بذور الحلبة بمقدار 10-100 ملجم/300 جم من وزن الجسم يومياً إلى رفع مستوى الأيض الغذائي وزيادة رغبة الجرذان على الأكل (Petit et al. 1993).

- وزن الجسم

أشارت الدراسة الحالية إلى حدوث انخفاض معنوي في وزن الجردان بصفة عامة بعد المعاملة بالمستخلص لمدة أسبوع وانخفض أكثر بعد أسبوعين من المعاملة . وقد يعزى ذلك إلى أن فقدان الشهية للأكل يسبب نقص في كمية المواد الغذائية التي يمتصها الجسم والنتيجة هي انخفاض الوزن. في حين أن (Bracco et al. 1995) قد أعزوا ذلك إلى زيادة معدل استهلاك الطاقة والذي يؤدي بدوره إلى خفض مخزون الدهون عن طريق زيادة تركيز الأحماض الدهنية الحرة وزيادة أكسدة الدهون وبالتالي ينتج عن ذلك انخفاض في وزن الجسم. كما أن التانينات (المتواجدة طبيعياً في نبات المرسين) تثبط عملية تخليق الدهون التي يحفزها هرمون الإنسولين وبالتالي نقص الوزن والطاقة (Ong et al. 1995). وقد توصل (العمامي 1999) أيضاً إلى أن مشروب نبات البن الحاوي على مادة التانين يؤدي إلى حدوث انخفاض في وزن الجردان. وعلاوة على ذلك فقد ثبت أن التانين يكون مركبات معقدة مع البروتينات (Gartner and Hurwood 1976)، ويسبب نقص في هضم البروتينات (Mehansho et al. 1983)، ومسؤول عن تثبيط الإنزيمات الهاضمة في القناة الهضمية (Griffiths 1982). كما أن زيادة مستوى التانين ينتج عنه توسف الخلايا الظهارية (Desquamation) وتآكل في الخميلات وقصر طول الخملات في الإثني عشر، مما قد يؤدي إلى منع امتصاص المواد الغذائية (Mbatha et al. 2005). وبناءً على ما تقدم وبما أن التانين من المواد الفعالة المتواجدة طبيعياً في مستخلص نبات المرسين، فربما تكون هذه المادة هي المسؤولة عن حدوث انخفاض وزن الجردان في دراستنا الحالية وخاصة الجردان التي تعاطت المستخلص لمدة أسبوعين.

ثانياً: فحص الدم (Haematological Examination)

لوحظ في دراستنا الحالية أن معايير الدم في المجاميع الضابطة كانت جميعها ضمن المدى الطبيعي الذي ذكره (Schalm et al. 1975) وهذا يدل على أن هذه الجردان كانت سليمة ولم تتعرض لأي عوامل خارجية أو داخلية تؤثر على صورة الدم خلال فترة التجربة.

بدراسة عدد كريات الدم الحمراء (RBC) في المجموعات المعاملة بمستخلص نبات المرسين لوحظ حدوث انخفاض معنوي في عدد هذه الكريات. وتشبه هذه النتيجة إلى حد ما ما توصل إليه (علي 2007) حيث وجد أن مستخلص نبات الحلبة قد أدى إلى حدوث انخفاض نسبي في معدل كريات الدم الحمراء ولكن هذا الانخفاض لم يكن ذو دلالة احصائية. وقد يكون هذا الانخفاض في عدد هذه الكريات نتيجة لحدوث النزف وتحلل كريات الدم الحمراء ونقص مستوى الهيموجلوبين المسجل في دراستنا هذه والذي يمكن أن يؤدي إلى إصابة الحيوان ب فقر الدم وبالتالي انخفاض عدد كريات الدم الحمراء (Jain 1986). كما أشار نفس الباحث إلى أن هذا الانخفاض قد يكون ناتج عن النقص في معدل إنتاج كريات الدم الحمراء كنتيجة لتأثير نقي العظم الأحمر بسبب تركيز الجرعة. وهذا ما أكدته (المرغني 2005) في الدراسة التي قام بها لاختبار تأثير مستخلص

نبات المرسين على معامل الإنقسام لخلايا نقي العظم للفئران حيث لاحظ حدوث انخفاض نسبي في قيم معامل الإنقسام عند المعاملة بجرعة تركيزها 5 ملجم/كجم أو أعلى.

بالنسبة لحجم خلايا الدم المرصوصة (PCV) فقد سجل انخفاض معنوي في الجرذان المعاملة لمدة أسبوع وأسبوعين وهذا الإنخفاض في الـPCV مرتبط بمعدل الإنخفاض في الـRBC وبالتالي فقد فسرت هذه النتيجة للأسباب نفسها التي أدت إلى الإنخفاض في الـRBC وذلك استناداً إلى (Yousef et al. 2003).

أوضحت نتائج هذه الدراسة وجود انخفاض معنوي في متوسط حجم كريات الدم الحمراء (MCV) بعد أسبوع من المعاملة كنتيجة لنقص الحديد في الجسم (الكبيسي 2002)، في حين أن المعاملة لمدة أسبوعين أدت إلى حدوث زيادة معنوية في الـMCV. وهذا يتفق مع (العمامي 1999) حيث أدت تغذية الفئران على مشروب القهوة إلى حدوث ارتفاع معنوي في الـMCV. وقد تكون هذه الزيادة مؤشر على حدوث نوع من أنواع فقر الدم يطلق عليه (Megaloblastic anemia) الذي يتميز بكون حجم كرية الدم الحمراء مع محتوى قليل من الهيموجلوبين (Baker and Silverton 1985).

بينت نتائج دراستنا الحالية وجود انخفاض معنوي في تركيز الهيموجلوبين (Hb) بعد المعاملة بالمستخلص لمدة أسبوع وأسبوعين. هذه النتائج لا تماثل ما توصل إليه (علي 2007) في دراسته على مستخلص نبات الحلبة والذي وجد أن المعاملة بالمستخلص قد أدت إلى ارتفاع تركيز الهيموجلوبين، إلا أنها تماثل نتائج (العمامي 1999) في دراسته على مشروب نبات البن والذي لاحظ أن هناك انخفاض معنوي في تركيز الهيموجلوبين في الفئران التي غذيت على القهوة. الانخفاض في معدل الهيموجلوبين تمت ملاحظته كذلك في الجرذان المعاملة بمستخلص نبات *Turmeric* (Arun and Nalini 2002). ويحتمل أن يكون سبب انخفاض الـHb هو عدم توفر عنصر الحديد في الجسم نتيجة لفقدان الشهية، أو بسبب إعاقة امتصاص الحديد من القناة الهضمية (Deng and Tao 1998) نتيجة لإصابتها بالتهاب المعدة والأمعاء النزفي بعد تجريب المستخلص للجرذان (Coles and Embert 1986).

أشارت النتائج المتحصل عليها في هذه الدراسة إلى حدوث انخفاض في متوسط تركيز الهيموجلوبين (MCH) ومتوسط تركيز الهيموجلوبين الكريبي (MCHC) في الجرذان المعاملة لمدة أسبوع، في حين ارتفعت قيمة الـMCH و الـMCHC بعد المعاملة بالمستخلص لمدة أسبوعين. ويمكن تفسير الإنخفاض الحاصل في بداية المعاملة كنتيجة لنقص الحديد، أما الزيادة التي حصلت بعد أسبوعين فقد تكون ناتجة عن حدوث فقر الدم المتميز بكريات دم حمراء ذات حجم كبير والناتج عن نقص فيتامين B12 وحمض الفوليك (Baker and Silverton 1985) وذلك إما بسبب فقدان الشهية للأكل أو بسبب حدوث تلف في الكبد، والذي يعتبر النسيج الأساسي لتكوين حمض الفوليك (الهوري وعزالدين 1981). كما أكد (زايد ومبارك 1995) أن فقر الدم يؤثر

على كفاءة الأنسجة في القيام بوظائفها نتيجة لانخفاض كمية الأكسجين التي تصل إلى الأنسجة وبالتالي نقص كمية الطاقة المتاحة.

بدراسة عدد خلايا الدم البيضاء (WBC) في المجموعات المعاملة بالمستخلص لوحظ حدوث ارتفاع معنوي في عدد هذه الخلايا و تمثل ذلك بوضوح عندما تم قياس عدد خلايا الدم اللعابية في الدراسة الحالية . وقد تفسر هذه الزيادة على أنها نتيجة للإستجابة المناعية للجسم (شيفيل 1982)، حيث أن إعطاء المستخلص للجرذان يسبب التهاب بعض الأنسجة باعتباره مادة غريبة عن الجسم مما يؤدي إلى زيادة في إنتاج خلايا الدم البيضاء وانتشارها في الدورة الدموية ثم ارتشاحها بالأنسجة (Yousef et al. 2003)، كما أن احتواء المستخلص على جلايكوسيدات فلافينولية Flavonol glycosides يمكن أن يزيد من عدد هذه الخلايا وذلك لفعاليتها في تحسين الجهاز المناعي (Han et al. 2001). وهذه النتائج كانت مماثلة لما تحصل عليه (علي 2007) في دراسته على مستخلص نبات الحلبة الذي يحتوي كذلك على جلايكوسيدات فلافينولية حيث لاحظ زيادة عدد خلايا الدم البيضاء وإن كانت تلك الزيادة ليست ذات دلالة احصائية معنوية . كما أكد (Bin-Hafeez et al. 2003) على أن إعطاء مستخلص نبات الحلبة يؤدي إلى حدوث فعالية جيدة في زيادة الخلايا المناعية الإلتهابية. وعلى العكس من ذلك فقد أشار (Feibt et al. 2005) إلى أن المرسين له تأثير مضاد للإلتهابات وأنه يثبط الإستجابة الوظيفية لخلايا الدم البيضاء.

أوضحت النتائج وجود انخفاض معنوي في عدد الصفائح الدموية (PLT) في الجرذان المعاملة بالمستخلص. وهذا الإنخفاض قد يكون ناتج عن خلل في نقي العظم والذي يعيق بدوره عملية تكوين ونضج الصفائح الدموية (Coles and Embert 1986) وهذا الخلل قد يكون ناتج عن تركيز الجرعة المستخدمة، كما أن عمليات النزف وعدم قدرة تجمع الصفائح الدموية قد تؤدي إلى انخفاض عددها عن المستوى الطبيعي (Hannan et al. 2003).

5. الخلاصة والتوصيات

من خلال الدراسة الحالية التي تضمنت ادراسة تأثير الجرعة المخفضة لسكر الدم (2 جم/كجم) للمستخلص الإيثانولي المائي لأوراق نبات المرسين على صورة الدم نجد من الضروري الإشارة إلى أهم الاستنتاجات والتوصيات التالية :

1. إن الجرعة المحددة لمستخلص نبات المرسين (2 جم/كجم) والمستخدم لتخفيض مستوى السكر في الدم لها تأثيرات ضارة على المستوى الوظيفي.
2. المستخلص قد لا يسبب أضرار فسيولوجية عند تراكيز أقل من 2 جم/كجم.

3. إيجاد طرق دقيقة لتحديد تركيز الجرعات المثالية للنباتات الطبية والمستخدمه في علاج الأمراض المزمنة.
4. إمكانية استخدام نبات المرسين أو مستخلصاته المنقاه كمواد طبيعية وقائية وعلاجية إذا ما استخدم بجرع محدوده ومدروسة علمياً.
5. الحذر من الأضرار الناجمة عن الإستعمال المفرط للنبات بجرعات عالية والإستخدامات طويلة الأمد.
6. ضرورة إجراء المزيد من الدراسات عن نبات المرسين والنباتات الطبية الأخرى من نواحي عديدة، وتحديد مدى إمكانية استخدامها في الطب البديل.
7. يجب أن يكون استخدام النباتات الطبية تحت إشراف طبي وخاصة أن هذه النباتات قد تحدث تداخلات دوائية عند استعمال بعض الأدوية الأخرى وخاصة الأدوية المخفضة لمستوى السكر.

المراجع

- العمامي، عطية علي أحمد (1999) تحليل بعض مكونات نوى التمر وتقييمه حيواً كمشروب ساخن (قنوي). أطروحة ماجستير. قسم علوم الأغذية. كلية الزراعة. جامعة الفاتح.
- القاضي، عبدالله عبدالحكيم (1954) استعمالات بعض النباتات في الطب الشعبي الليبي. الجزء الثالث، دار الحكمة للطباعة والنشر والتوزيع، ليبيا، 107-109.
- الكبيسي، خالد (2002) الكيمياء الحيوية، العلوم الطبية المساعدة. الطبعة الأولى، دار وائل للنشر والتوزيع، عمان، الأردن.
- شيفيل، نورمان (1982) أمراض الخلية. ترجمة: غياث صالح محمود 1987، الطبعة الأولى، مطبوعات جامعة الموصل، العراق.
- علي، رابحة عيسى (2007) تأثير التغذية بالحلبة في بطانة الرحم وبعض المعايير الفسيولوجية لإناث الجرذان. أطروحة ماجستير، قسم علم الحيوان، جامعة عمر المختار، ليبيا.
- المرغني، فتحية عتيق (2005) دراسة بعض التأثيرات البيولوجية لمستخلص نبات المرسين *Myrtus communis L* Myrtaceae، على كروموسومات نقي العظم للفئران والقمم النامية لجذور نبات البصل. أطروحة ماجستير، قسم علم الحيوان، جامعة عمر المختار، ليبيا.
- الهوري، محمد فتحي وعزالدين، فؤاد وهبي (1981) الكيمياء السريرية. الجزء النظري الأول، منشورات مكتبة المعارف الحديثة، المعهد الطبي الفني، بغداد.

زايد، عبدالله عبدالرحمن ومبارك، عبدالرحمن خوجلي (1995) علم وظائف الأعضاء العام. الطبعة الأولى، منشورات جامعة عمر المختار، البيضاء - ليبيا.

Arun, N. and Nalini, N. (2002) Efficiency of *Turmeric* on blood sugar and polyol pathway in diabetic albino rats. *Plant Foods Hum Nutr.*, 57, (1), 41-52.

Baker, F. J. and Silverton, R. E. (1985) Introduction to medical laboratory technology. *Butterworths, London.*, 6th edition, 303-347.

Bastianetto, S. (2000) Biological activities of the components of *Ginkgo biloba*. *J. Neurochemistry.*, 74, 2268-2277.

Bin-Hafeez, B., Haque, R., Parvez, S., Pandey, S., Sayeed, I. and Raisuddin, S. (2003) Immunomodulatory effects of fenugreek (*Trigonella foenum-graecum* L) extract in mice. *Int. Immunopharmacol.*, 32, 257-265.

Bracco, D., Ferrara, J. M., Arnaud, M. J., Jequier, E. and Schutz, Y. (1995) Effects of caffeine on energy metabolism, heart rate and methylxanthine metabolism in lean and obese women. *Am. J. Physiol.*, 269, (4part1), E671-E678.

Coles, D. V. M. and Embert, H. (1986) Veterinary clinical pathology. *W.B. Saunders Company*, 4th edition.

Deng, Z. Y. and Tao, B. Y. (1998) Effect of green tea and black tea on blood glucose, triglycerides and antioxidants in aged rats. *J. Agricult Food Chem.*, 46, 3875-3878.

El-Fellah, M. S., Akhter, M. H. and Khan, M. T. (1984) Anti-hyperglycaemic effect of an extract of *Myrtus communis* in streptozotocin-induced diabetes in mice. *J. Ethnopharmacol.*, 11, (3), 275-281.

Feibt, C., Franke, L., Appendino, G. and Werz, O. (2005) Identification of molecular targets of the oligomeric nonprenylated acylphloroglucinols from *Myrtus communis* and their implication as anti-inflammatory compounds. *J. Pharmacology and Experimental Therapeutics.*, 315, 389-396.

Gartner, R. J. W. and Hurwood, I. S. (1976) The tannin and oxalic acid content of *Acacia aneura* (mulga) and their possible effects on sulphur and calcium availability. *Australian Veterinary Journal.*, 52, 194-195.

Griffiths, D. (1982) The phytate content and iron binding capacity of various field bean (*Vicia faba*) preparations and extracts. *J. Science and Food in Agriculture.*, 33, 847-851.

Han, Y., Nishibes-Noguchi, Y. and Jin, Z. (2001) Flavonol glycosides from the stems of *Trigonella foenum-graecum*. *Phytochemistry.*, 58, (4), 577-580.

Hannan, J. M., Rokeya, B., Farugue, O., Nahar., Mosihuzzaman, M., Aza-Khan, A. K. and Ali, L. (2003) Effect of soluble dietary fiber fraction of *Trigonella foenum-graecum* on glycemic, insulinemic, lipidemic and platelet aggregation status of type-2 diabetic model rats. *J. Ethnopharmacol.*, 88, 73-77.

Jain, N. C. (1986) Schalm's veterinary hematology. *Lea & Febiger, Philadelphia, 4th edition*, 35-44.

Mbatha, K. R., Downs, C. T. and Nsahlai, I. V. (2005) The effects of graded levels of dietary tannin on the epithelial tissue of the gastro-intestinal tract and liver and kidney masses of Boer goats. *Med. J.*, 74, (3), 3209.

Mehansho, H., Hagerman, A., Clements, S., Butler, L., Rogler, J. C. and Carlson, D. M. (1983) Modulation of proline-rich protein biosynthesis in rat parotid gland by sorghums with high tannin levels. *Proc. Nat. Acad. Sci., USA*, 80, 3948.

Ong, K. C., Khoo, H. E. and Das, N. P. (1995) Tannic acid inhibits insulin-stimulated lipogenesis in rat adipose tissue and insulin receptor function in vitro. *Experientia.*, 51, (6), 577-584.

Ott, L. (1984) An introduction to statistical methods and Data Analysis. *Duxburg Press, Boston, USA, 2nd edition*.

Petit, P., Sauvaire, Y., Ponsin, G., Manteghetti, M., Fave, A. and Ribes, G. (1993) Effect of fenugreek seed extract on feeding behaviour in the rat : metabolic-endocrine correlates. *Pharmacol. Biochem. Benav.*, 45, (2), 369-374.

Sato, T., Onse, Y., Nagase, H. and Kito, H. (1990) Mechanism of antimutagenicity of aquatic plant extracts against benzo(a) pyrene in the Samonella assay. *Mut. Res.*, 241, 283-290.

Schalm, O. W., Jain, N. C. and Carroll, E. J. (1975) Veterinary hematology. *Lea & Febiger, Philadelphia, 3rd edition*, 239-241.

Yousef, M. I., El-Demerdash, F. M., Kamel, K. I. and Al-Salhen, K. S. (2003) Changes in some hematological and biochemical indices of rabbits induced by Isoflavones and cypermethrin. *Toxicol.*, 189, 223-234.