

Université Kasdi Merbah – Ouargla
Faculté des Sciences appliquée
Département : Génie Civil et hydraulique
Ref :



جامعة قاصدي مرباح ورقلة
كلية العلوم التطبيقية
قسم: الهندسة المدنية والري
المرجع:

اطروحة مقدمة لنيل شهادة

**الدكتوراه العلوم في : الهندسة مدنية
التخصص: تهيئة و منشآت الري**

**العنوان
توزيع وتحليل أيونات الفلورور في المياه الصالحة للشرب وأهم الأغذية
المستهلكة في الجنوب الجزائري: منطقة ورقلة نموذجا**

من اعداد
باوية قيس

اعضاء لجنة المناقشة :

جامعة قاصدي مرباح ورقلة	استاد التعليم العالي	رئيس	سعيد مختار
جامعة قاصدي مرباح ورقلة	استاد التعليم العالي	مشرف	مصطفى عمار
جامعة قاصدي مرباح ورقلة	استاد التعليم العالي	ممتحنا	بوطوطاو جمال
جامعة الشهيد حمه لخضر الوادي	استاد التعليم العالي	ممتحنا	العائز تهامي
جامعة غرداية	استاد التعليم العالي	ممتحنا	دادة موسى بلخير

تشكرات

من باب رد الفضل لأهله وعملا بقوله صلي الله عليه وسلم "من لم يشكر الناس لم يشكر الله"
الحمد و الشكر لله عز وجل الذي وفقني في انجاز هذا البحث .

و أتقدم بالشكر إلى من أكنأ له فائق التقدير و الاحترام، والذي لم يبخل بعبائه العلمي ونصحه
وتوجيهه و صبره و قبوله الإشراف على هذا البحث الأستاذ الفاضل مصطفى عمار مدير مخبر
هندسة المياه و البيئة في المناطق الصحراوية.

كما نتوجه بالشكر إلى الأستاذ الفاضل سعيدي مختار على رئاسة اللجنة المناقشة.

كما اتقدم بالشكر إلى الأستاذ الفاضل بوطاوطاو جمال على قبوله مناقشة هذا البحث.

كما اتقدم بالشكر إلى الأستاذ الفاضل العائز التهامي على عناء سفره و قبوله مناقشة هذا البحث.

كما اتقدم بالشكر إلى الأستاذ الفاضل دادة موسى بلخير على عناء سفره و قبوله مناقشة هذا

البحث.

شكر خاص إلى مدير مخبر استغلال و تميمين الموارد الطبيعية في المناطق الجافة الأستاذ الفاضل

كريكر عبد الواحد على مساعدته في هذا البحث.

و زملائي في مخبر الكيمياء التحليلية و خاصتا الأستاذ طبشوش أحمد

و عمال مخبر تحليل المياه بالجزائرية للمياه وحدة ورقة

و عمال مخبر البحث و التطور (CRD) بحاسي مسعود

وفي الأخير نشكر كل من ساهم من قريب أو من بعيد في إتمام هذا البحث.

الإهداء

أهدي ثمرة هذا العمل الى :
اللذان وصى الله بهما إحسانا والذي رحمه الله و
أمي حفظها الله،
و إلى الذين تفر بهم الأعين زوجتي و أولادي الأوفياء
و إلى الذين تشد بهم الأزار إخواني و أخواتي
الأعزاء

الفهرس

01 قائمة الجداول
02 قائمة الاشكال
05 ملخص
06 المقدمة
08 الفصل الاول : خصائص منطقة ورقلة
08 1. الخصائص الجغرافية
08 2. الخصائص الهيدروجيولوجيا
10 3. ايون الفليورور في مياه الجنوب الشرقي
12 الفصل الثاني : عموميات حول عنصر الفليورور
12 1. أهم العناصر المنحلة في الماء
13 2. العناصر غير المرغوب فيها
16 3. العناصر السامة
19 4. الخصائص الفيزوكيميائية للفليورور
19 1.4. الخصائص الفيزيائية
20 2.4. الخصائص الكيميائية
22 3.4. مصادر الفليورور
22 1.3.4. المصادر الطبيعية
23 2.3.4. المصادر البشرية
23 5. آثار الفليورور
24 1.5. آثاره على الأسنان
26 2.5. آثاره على العظام
26 3.5. استنشاق غار الفليورور
27 4.5. آثار الفليور على الأغشية المخاطية المعوية
28 الفصل الثالث : الطرق الفيزيو كيميائية لتخفيض تركيز الفليورور في المياه
28 1. المعالجة بالترسيب
28 1.1. الترسيب باستعمال أملاح الكالسيوم
28 2.1. المعالجة بالتخثير و التجميع

29 3.1 تقنية نالقوندا (Nalgonda)
29 4.1 التبادل الأيوني
30 2. المعالجة بالامتزاز
30 1.2 الإمتزاز على الكربون المنشط
31 2.2 الإمتزاز على الألومين المنشط
31 3. تقنية الأغشية (Membranes)
31 1.3 التناضح العكسي (Osmose Inverse)
32 2.3 الترشيح المتناهي (Nanofiltration)
32 3.3 التشرذ الكهربائي (Electrodialyse)
33 4. التقطير (Distillation)
35 الفصل الرابع : أجهزة و طرق
35 1. تحضير العينات
35 1.1. مياه الآبار
35 2.1. التمر
36 3.1. الخضر و الفواكه و الحبوب
37 4.1. الشاي
38 5.1. تحضير الفحم النشط
39 2. أجهزة القياس و آليات المعايرة
39 1.2. معايرة شوارد الفليورور
41 2.2. معايرة شوارد الحديد
41 3.2. معايرة شوارد الكالسيوم و المغنيزيوم
43 4.2. معايرة شوارد الالمنيوم
44 5.2. قياس الدليل الهروجيني و الناقلية الكهربائية
45 الفصل الخامس : نتائج و تحاليل
45 1. تركيز الفليورور في مياه الشرب
49 1.1. التركيز الملائم للفليورور في مياه الشرب
50 2. تركيز الفليورور في أهم الأغذية المستهلكة في المنطقة
50 1.2. تركيز الفليورور في أهم الخضر المستهلكة
51 2.2. تركيز الفليورور في أهم الفواكه المستهلكة
52 3.2. تركيز الفليورور في أهم الحبوب المستهلكة

53 4.2 تركيز الفلورور في الشاي
54 3. تقدير حصة الفلورور المستهلكة يوميا
54 1.3 النظام الغذائي في ولاية ورقلة
56 4. طرق المعالجة (تخفيض تركيز الفلورور)
57 1.4 المعالجة بطريقة الجير ($Ca(OH)_2$)
61 2.4 المعالجة بطريقة أملاح كلوريد الكالسيوم ($CaCl_2$)
70 3.4 المعالجة بطريقة كبريتات الألمنيوم ($Al_2(SO_4)_3$)
76 4.4 المعالجة بطريقة أملاح كبريتات الحديد الثلاثي ($Fe_2(SO_4)_3$)
82 5.4 المعالجة بطريقة الفحم الفعال (Charbon actif)
84 6.4 المعالجة بطريقة التناضح العكسي (Osmose Inverse)
86 5. تكلفة طرق تخفيض ايون الفلورور
88 الخاتمة
90 المراجع

قائمة الجداول

- جدول 1. نسب الإصابة بالتسمم بالفليورور في الجنوب الشرقي..... 10
- جدول 2. تركيز الفليورور المسموح به بدلالة درجة الحرارة المتوسطة السنوية 14
- جدول 3. تركيز الفليورور المسموح به بدلالة درجة الحرارة المتوسطة السنوية في ماء 15
- جدول 4. تراكيز العناصر الكيميائية المسموح بها في مياه الشرب 18
- جدول 5. أهم الخصائص الفيزيائية في عنصر الفليورور 19
- جدول 6. الخصائص الفيزيائية لبعض مركبات الفليورور 20
- جدول 7. نسب الفليورور لمختلف الأعمار حسب الولايات المتحدة الأمريكية 24
- جدول 8. آثار عنصر الفليورور في جسم الإنسان 25
- جدول 9. مقارنة بين طرائق التقطير 31
- جدول 10. أهم العناصر الكيميائية التي تم معايرتها في نواة التمر 38
- جدول 11. الخصائص الفيزيوكيميائية لمياه بئر بلدية عمر و مخادمة 3 48
- جدول 12. التركيز الملائم للفليورور في مياه الشرب بمنطقة ورقلة 49
- جدول 13. تركيز الفليورور في تربة ورقلة 52
- جدول 14. تركيز أيون الفليورور في مختلف أنواع الشاي الأخضر 53
- جدول 15. نتائج الاستبيان حول أهم الأغذية و السوائل المستهلكة في ولاية ورقلة 54
- جدول 16. الاستهلاك المتوسط اليومي للبالغ من الفليورور 56
- جدول 17. أهم خصائص الجير المستعمل 57
- جدول 18. نتائج معالجة مياه بئر بلدية عمر بطريقة الجير 57
- جدول 19. نتائج معالجة مياه بئر مخادمة 3 بطريقة الجير 58
- جدول 20. نتائج معالجة مياه بئر بلدية عمر بطريقة كلوريد الكالسيوم 64
- جدول 21. نتائج معالجة مياه بئر مخادمة 3 بطريقة كلوريد الكالسيوم 65
- جدول 22. نتائج معالجة مياه بئر بلدية عمر بطريقة كبريتات الألمنيوم 71
- جدول 23. نتائج معالجة مياه بئر مخادمة 3 بطريقة كبريتات الألمنيوم 71
- جدول 24. نتائج معالجة مياه بئر بلدية عمر بطريقة كبريتات الحديد الثلاثي ($Fe_2(SO_4)_3$) 77
- جدول 25. نتائج معالجة مياه بئر مخادمة 3 بطريقة كبريتات الحديد الثلاثي ($Fe_2(SO_4)_3$) 77
- جدول 26. تغيرات تركيز ايون الفليورور بدلالة الفحم الفعال على شكل مرشح 83
- جدول 27. تكلفة تخفيض الفليورور في مياه بئر بلدية عمر 87

قائمة الاشكال

- شكل 1 . توزيع المخزون المائي لولاية ورقلة 09
- شكل 2. آلية تسوس الأسنان 24
- شكل 3. عينة عن تتسم الأسنان بالفليورور في الجنوب الجزائري 25
- شكل 4. آلية تسمم العظام بالفليورور 26
- شكل 5. حالة الفليورور العظام 27
- شكل 6. مبدأ التناضح العكسي 32
- شكل 7. مراحل التثرد الكهربائي 33
- شكل 8. مبدأ التقطير 33
- شكل 9. تمر بدون نواة 36
- شكل 10. فحم التمر 36
- شكل 11. الخضر مفحمة 37
- شكل 12. عينات الحبوب و الخضر في الفرن 37
- شكل 13. عينة من الشاي للتحليل 37
- شكل 14. نواة التمر 38
- شكل 15. نواة التمر متفحمة 38
- شكل 16. جهاز مطياف الاشعة فوق البنفسجية 39
- شكل 17. ضبط الجهاز لعنصر الفليورور 40
- شكل 18. عينة الماء مع الكاشف 40
- شكل 19. المنحنى الخاص بالحديد المخزن في الجهاز 41
- شكل 20. ضبط الجهاز لعنصر الكالسيوم 42
- شكل 21. ضبط الجهاز لعنصر المغنيزيوم 42
- شكل 22. ضبط الجهاز لعنصر الالمنيوم 43
- شكل 23. جهاز قياس الدليل الهروجيني 44
- شكل 24. جهاز قياس الناقلية الكهربائية 44
- شكل 25. تركيز الفليورور في مياه آبار طبقة ميوبليوسان 46
- شكل 26. تركيز عنصر الفليورور في مياه آبار طبقة سينونيان 46
- شكل 27. تركيز ايون الفليورور في مياه آبار طبقة الأليان 47
- شكل 28. تركيز ايون الفليورور في أهم الخضروات المستهلكة 50
- شكل 29. تركيز ايون الفليورور في أهم الفواكه المستهلكة 51

- شكل 30. تركيز ايون الفليورور في أهم انواع التمور 52
- شكل 31. تركيز الفليورور في أهم الحبوب المستهلكة لمنطقة ورقلة 53
- شكل 32. تطور تركيز ايون الكالسيوم و المغنيزيوم و الفليورور لمياه بئر بلدة عمر بدلالة الجير 59
- شكل 33. تطور تركيز ايون الكالسيوم و المغنيزيوم و الفليورور لمياه بئر مخادمة 3 بدلالة الجير 59
- شكل 34. تغيرات الناقلية الكهربائية بدلالة الزمن بإضافة الجير لمياه بئر بلدة عمر 60
- شكل 35. تغيرات الناقلية الكهربائية بدلالة الزمن بإضافة الجير لمياه بئر مخادمة 3 61
- شكل 36. تغيرات الدليل الهيدروجيني بدلالة الزمن بإضافة الجير لمياه بئر بلدة عمر 62
- شكل 37. تغيرات الناقلية الكهربائية بدلالة الزمن بإضافة الجير لمياه بئر مخادمة 62
- شكل 38. تأثير درجة حرارة المياه على تخفيض الفليورور بإستعمال الجير 63
- شكل 39. تأثير الدليل الهيدروجيني للمياه على تخفيض الفليورور بإستعمال الجير 64
- شكل 40. تطور تركيز ايون الكالسيوم و الفليورور لمياه بئر بلدة عمر بدلالة كلوريد الكالسيوم 65
- شكل 41. تطور تركيز ايون الكالسيوم و الفليورور لمياه بئر مخادمة 3 بدلالة كلوريد الكالسيوم 66
- شكل 42. تغيرات الناقلية الكهربائية بدلالة الزمن بإضافة كلوريد الكالسيوم لمياه بئر بلدة عمر 67
- شكل 43. تغيرات الناقلية الكهربائية بدلالة الزمن بإضافة كلوريد الكالسيوم لمياه بئر مخادمة 3 68
- شكل 44. تغيرات الدليل الهيدروجيني بدلالة الزمن بإضافة كلوريد الكالسيوم لمياه بئر بلدة عمر 68
- شكل 45. تغيرات الناقلية الكهربائية بدلالة الزمن بإضافة كلوريد الكالسيوم لمياه بئر مخادمة 69
- شكل 46. تأثير درجة حرارة المياه على تخفيض الفليورور بإستعمال كلوريد الكالسيوم 69
- شكل 47. تأثير الدليل الهيدروجيني للمياه على تخفيض الفليورور بإستعمال كلوريد الكالسيوم 70
- شكل 48. تطور تركيز ايونات الكالسيوم و الفليورور لمياه بئر بلدة عمر بدلالة كبريتات الالمنيوم 71
- شكل 49. تطور تركيز ايون الكالسيوم و الفليورور لمياه بئر مخادمة 3 بدلالة كبريتات الالمنيوم 72
- شكل 50. تغيرات الناقلية الكهربائية بدلالة الزمن بإضافة كبريتات الالمنيوم لمياه بئر بلدة عمر 73
- شكل 51. تغيرات الناقلية الكهربائية بدلالة الزمن بإضافة كبريتات الالمنيوم لمياه بئر مخادمة 3 73
- شكل 52. تغيرات الدليل الهيدروجيني بدلالة الزمن بإضافة كبريتات الالمنيوم لمياه بئر بلدة عمر 74
- شكل 53. تغيرات الناقلية الكهربائية بدلالة الزمن بإضافة كبريتات الالمنيوم لمياه بئر مخادمة 3 74
- شكل 54. تأثير درجة حرارة المياه على تخفيض الفليورور بإستعمال كبريتات الالمنيوم 75
- شكل 55. تأثير الدليل الهيدروجيني للمياه على تخفيض الفليورور بإستعمال كبريتات الالمنيوم 76
- شكل 56. تطور تركيز الكالسيوم و الفليورور لمياه بئر بلدة عمر بدلالة كبريتات الحديد الثلاثي 77
- شكل 57. تطور تركيز الكالسيوم و الفليورور لمياه بئر مخادمة 3 بدلالة كبريتات الحديد الثلاثي 78
- شكل 58. تغيرات الناقلية الكهربائية بدلالة الزمن بإضافة كبريتات الحديد لمياه بئر بلدة عمر 79
- شكل 59. تغيرات الناقلية الكهربائية بدلالة الزمن بإضافة كبريتات الحديد لمياه بئر مخادمة 3 79
- شكل 60. تغيرات الدليل الهيدروجيني بدلالة الزمن بإضافة كبريتات الحديد لمياه بئر بلدة عمر 80

- شكل 61. تغيرات الناقلية الكهربائية بدلالة الزمن بإضافة كبريتات الحديد لمياه بئر مخادمة 3
- شكل 62. تأثير درجة حرارة المياه على تخفيض الفلورور بإستعمال كبريتات الحديد الثلاثي
- شكل 63. تأثير الدليل الهيدروجيني على تخفيض الفلورور بإستعمال كبريتات الحديد الثلاثي
- شكل 64. تغيرات تركيز الفلورور بدلالة الفحم الفعال
- شكل 65. رسم نمذجي لوحدة التناضح العكسي
- شكل 66. محطة تحلية مياه بورقلة بطريقة التناضح العكسي
- شكل 67. تغيرات تركيز ايون الفلورور في محطة التحلية بالتناضح العكسي

ملخص

تهدف هذه الدراسة إلى تحديد تركيز عنصر الفلورور في الماء، حيث يفوق تركيز ايون الفلورور القيمة المسموح بها من طرف المنظمة العالمية للصحة (1,5 مع/ل)، في كل آبار طبقة ميوبليوسان، بينما في طبقة السينونيان، أكثر من 40 % من الآبار يفوق تركيز الفلورور القيمة الموصى بها. أما آبار طبقة الألبيان، تتميز بإنخفاض تركيز عنصر الفلورور عن القيمة الموصى بها من طرف المنظمة العالمية للصحة (1,5 مغ /ل). يعتبر الشاي و المواد الغذائية الأكثر استهلاكاً (تمر، عجائن، خضر وفواكه)، من مصادر عنصر الفلورور في المنطقة، حيث يساهم التمر بـ 70 % و الشاي بـ 5 % في زيادة نسبة الفلورور التي يتعاطها الفرد البالغ يومياً (1,5 - 4 مغ /يوم). إن إصابة الأسنان بالتسوس، جراء زيادة تركيز ايون الفلورور في الجنوب الجزائري، تعد بمثابة وباء صامت ينتشر بين السكان. طبقت بعض الطرق الفيزيوكيميائية للتخفيض تركيز الفلورور في المياه الصالحة للشرب، حيث ينخفض تركيز ايون الفلورور في مياه بئر بلدة عمر، بأكثر من 56 %، من 2,01 الى 0,88 مع/ل. نسجل أكبر مردود بالمعالجة الفيزيائية (88,11 %)، حيث انخفض تركيز ايون الفلورور في محطة التنقية بالتناضح العكسي من 1,01 إلى 0,12 مع/ل.

Abstract

The stumbles of this study was to determine the teneur fluoride in water, the results indicate that 100 % of the water wells of self-Pliocene tablecloth had excessive levels of fluoride ($> 1,5 \text{ mg.L}^{-1}$), it is therefore regions where dental caries is the most common pathology, and more than 40% of the wells of the Senonian web. These are the waters of the Albian tablecloth with values below the recommended standard ($> 1.5 \text{ mg L}^{-1}$). Although tea and the main foods consumed (dates, dried vegetables, Potatoes, ...), are of significant sources of fluoride, these are the dates and the tea that contribute to over 74% in total daily intake. Tea 5% and dates to more than 70%. For these three sources, the taken daily fluoride ingested by adults exceeds the recommended dose (1,5 to 4 mg J^{-1}). South of Algeria, dental fluorosis is a "silent" epidemic among the population. The reverse osmosis defluoridation has shown that from one liter of water of 1.01 mg L^{-1} fluoride content has been reduced to $0,12 \text{ mg L}^{-1}$, a return over 88%. For defluoridation lime, the yield is 56,2 %, from a liter of water of 2.01 mg L^{-1} fluoride content has been reduced to 0.88 mg L^{-1} .

Résumé

Le but de cette étude est de déterminer la teneur en fluorure dans l'eau, les résultats indiquent que 100 % des puits d'eau de la nappe Moi-pliocène ont eu les niveaux excessifs en fluorure ($> 1,5 \text{ mg.L}^{-1}$), c'est par conséquent les régions dont la carie dentaire est la pathologie la plus répandue, et plus de 40 % des puits de la nappe Sénonien. Ce sont les eaux de la nappe Albien qui présentent des teneurs inférieures à la norme recommandée ($> 1,5 \text{ mg.L}^{-1}$). Bien que le thé et les principaux aliments consommés (dattes, les légumes secs, pomme de terres, ...), soient des sources non négligeable en fluorure, ce sont les dattes et le thé qui contribuent à plus de 74 % en apport total journalier. Le thé à 5 % et les dattes à plus de 70%. Pour ces trois sources, la pris quotidienne en fluorure ingéré par un adulte dépasse, la dose recommandée (1,5 - 4 mg. J^{-1}). Au sud de l'Algérie, la fluorose dentaire constitue, une épidémie "silencieuse" parmi la population.. La défluoruration à l'osmose inverse montre qu'à partir d'un litre d'eau de $1,01 \text{ mg.L}^{-1}$ de fluorure, la teneur a pu être ramenée à $0,12 \text{ mg.L}^{-1}$, soit un rendement de plus 88 %. Pour la défluoruration à la chaux, le rendement est de 56,2 %, à partir d'un litre d'eau de $2,01 \text{ mg.L}^{-1}$ de fluorure, la teneur a pu être ramenée à $0,88 \text{ mg.L}^{-1}$.

المقدمة

في الجنوب الجزائري، المياه الجوفية هي المصدر الوحيد لتزويد السكان بالمياه الصالحة للشرب. إلا أن تركيزها في أغلب الأملاح المعدنية (K^+ , Na^+ , Fe^{2+} , Mg^{2+} , Ca^{2+} , Cl^- , SO_4^{2-} , F^-) تحد من صلاحيتها للشرب، مما يستوجب معالجتها إلى الحد المسموح به، وفق مواصفات المنظمة العالمية للصحة (OMS) أو معايير السوق الأوروبية المشتركة (CE) أو الوطنية.

إذا كان وجود عنصر الفلورور، المحور الأساسي لهذا البحث، في المياه من العناصر الضرورية لنمو وتماسك نسيج العظام والأسنان [06]، والحماية من تسوس [01]، فإن الزيادة أو النقصان في تركيزه على الحد المستوي المسموح به (1,5 مغ/لتر)، له تأثيرات غير مرغوب فيها [14]. أثبت الكثير من البحوث [31]، خلال العشريّة الماضية، على أن تركيز عنصر الفلورور في الجسم، لا يسبب فقط آثار على العظام والأسنان، بل قد يؤدي إلى خطر التسهم [88]، الذي من أخف أشكاله المعتدلة ظهور شرائح على السن، ويقع قائمة وخطوط على الأسنان [88].

إذا كان تركيز الفلورور في المياه، يتناسب عكسيا مع تسوس الأسنان [01]، فإن فلورة المياه الفقيرة من الفلورور، أثبتت نجاعتها كحل جزئي [28]. الكثير من الدول كالولايات المتحدة الأمريكية [50]، والبرازيل [02]، تبنت فلورة المياه الصالحة للشرب. حتى و ان كان مهم ونافع باعتبار تسهمه الحاد هو نسبيا نادرا، فإن الاستهلاك المفرط للفلورور أكبر من المستوى المرغوب فيه (1,5 مغ/لتر)، يؤدي إلى فليوروز (Fluorose) الأسنان والهيكل العظمي [57]. من جهة أخرى، فإن التسهم الحاد للفلورور يؤدي كنتيجة ومحصلة إلى تغير في تركيبة "ADN"، والشلل [83] ومضاعفات عصبية [41]، وتكون الحصيات في المسالك البولية [68]، والى نقص في نسبة الكلس في الجسم لدى المصابين [61]، والزيادة في كثافة العظام، وحالات تشوه [57]. حتى وان لم تثبت علاقة مباشرة بين الفلورور والسرطان [31]، بعض التجارب التي أجريت في اليابان [77] والولايات المتحدة [78] وطايوان [92]، أثبتت بصرحة على أن عدة أنواع من السرطان مرتبطة بالفلورور.

فليوروز (الأسنان والعظام) هو المرض الأكثر شيوعا في العالم [09]، مصنف ثالث الأمراض في العالم [09]. حيث تعد القارة الإفريقية من بين أكثر الدول تضررا، أين تم تشخيص العديد من التجمعات السكنية تعاني من تسوس متأصل في العظام بسبب زيادة تركيز ايون الفليوروز [90]. ويستمر كمشكل للصحة العمومية في الكثير من الدول في طور النمو [34]. في الجنوب الجزائري، نعيش فليوروز "صامت" لدى المواطنين، والذي تم الإشارة إليه في الكثير من البحوث والتحقيقات الوبائية [62] [63]، بالإضافة إلى تركيز الفليوروز المتعلق باستهلاك بعض المواد الغذائية الأساسية (الشاي، الخضر، الفواكه، . . .) [47]، مما يتطلب التكفل بهذا المرض الصامت وإيجاد حلول مناسبة.

من منظور عدم معرفة ونقص في المعلومات المتعلقة بكل مصادر الفليوروز، هذه الدراسة التي من أهدافها الأساسية، تقييم توزيع تركيز الفليوروز في المياه الجوفية المستغلة في المنطقة (ميوبليوسان، سينونيان، الألبان)، وفي المواد الغذائية (تمر، شاي، عجائن، خضر وفواكه) الأكثر استهلاكاً في منطقة ورقلة، بهدف تقديم حوصلة ، ولو جزئية لكمية الفليوروز المستهلكة يوميا للفرد الواحد. وفي الأخير دراسة إمكانية تطبيق بعض الطرق في تخفيض تركيز ايون الفليوروز في المياه المستهلكة، والبحث عن حل على المدى القريب.

قسمت هذه الدراسة إلى خمسة فصول :

- ✓ الفصل الأول : يبين أهم الخصائص الهيدروولوجية والهيدروجيولوجية لولاية ورقلة.
- ✓ الفصل الثاني : يبين توزيع أيون الفليوروز ، وآثاره على صحة الإنسان.
- ✓ الفصل الثالث : يلخص أهم الطرق الفيزيوكيميائية لمعالجة الفليوروز في المياه المستهلكة
- ✓ الفصل الرابع : يبرز أهم الطرق والوسائل المتبعة في إنجاز البحث.
- ✓ الفصل الخامس : يخلص أهم النتائج المتحصل عليها، مع تقدير نسبة عنصر الفليوروز المستهلكة يوميا.

الفصل الأول: معلومات عامة عن منطقة ورقلة

1. الخصائص الجغرافية

حوض ورقلة (140000 هكتار)، يقع بين خطي طول 05° و $20'$ شرقاً ودائرة عرض 31° و $57'$ شمالاً، وبارتفاع قدره 128 م على مستوى سطح البحر. يتميز مناخ جاف (أكبر من 43° م صيفاً)، وتساقطات ضعيفة (42 مم/سنة 2014) ومنتذبذة [58] وتبخر شديد. العجز في مصادر المياه بالمنطقة يغطي باستغلال المياه الجوفية الحثية (fossile) المصنفة بأكبر المخزونات المائية في العالم [81]، المتداخل القاري (طبقة الألبان) والمركب النهائي (طبقة الميولبوسان وطبقة السينونيان وطبقة التيرونيان). درجة الحرارة الوسطى السنوية للجو التي تم قياسها خلال العشريون (20) سنة الماضية تقدر بـ 23° م، القصوى المطلقة تصل إلى 45° م في شهر أوت. الرطوبة النسبية الوسطى الشهرية تتأرجح بين 25 % في شهر جويلية إلى 64 % في شهر ديسمبر. الرياح السائدة هي شمالية شرقية وجنوبية شرقية، بسرعة تفوق 20 م/ثا [58].

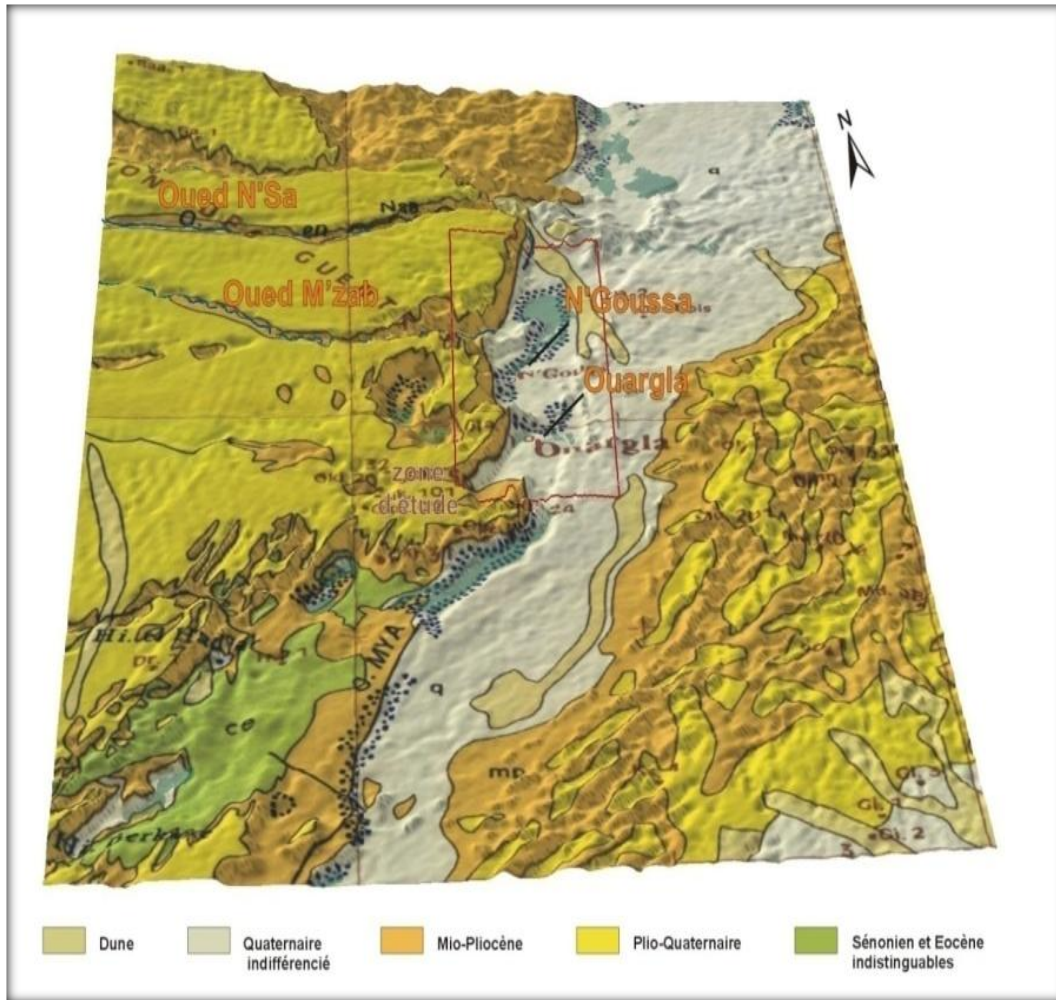
2. الخصائص الهيدروجيولوجية

تتميز منطقة ورقلة بخمس طبقات جيولوجية ذات مخزون مائي هائل (شكل 1) :

- طبقة الميولبوسان (Miopliocèn)
- طبقة السينونيان (Sénonien)
- طبقة التيرونيان (Turonien)
- طبقة الألبان (Albien)
- طبقة الجيراسيك (Jurassique)

وهي من أهم المخزون المائي في العالم [81] بسعة نظرية تقدر بـ 60000 مليار م³ [39].

طبقة المركب النهائي (طبقة الميوليبوسان وطبقة السينونيان وطبقة التيرونيان)، يتراوح عمقها بين 60 و 500 م، وهي ذات ملوحة تتراوح بين 1,8 إلى 6,4 غ/ل. يقدر عدد آبارها المستغلة للتزويد بالمياه الصالحة للشرب بولاية ورقلة بـ 57 بئرا [21]. أما طبقة المتداخل القاري (Nappe Albienne)، فهي على عمق يفوق 1300 م [21] وتستغل آبارها الثمانية (08) للتزويد بالمياه الصالحة للشرب، بتدفق يتراوح بين 100 و 120 لتر/ثا، وبدرجة حرارة تصل على رأس البئر إلى 60 م°، مما يساعد على ترسيب أملاح الكالسيوم ($CaCO_3$) وأملاح المغنيزيوم ($Mg(OH)_2$) [95].



الشكل 1. توزيع المخزون المائي بولاية ورقلة [21]

3. أيون الفلورور في مياه الجنوب الشرقي

مقارنة بالمياه السطحية (أنهار وبحيرات)، المياه الجوفية تميل لاحتواء تركيز أعلى من أيون الفلورور [85]، ويعود ذلك إلى الخصائص الفيزيوكيميائية والجيولوجية والمناخية. إذا كان إرتفاع تركيز الفلورور في المياه الجوفية أو السطحية مشكلة عالمية، فان منظمة الأمم المتحدة للطفولة (اليونيسيف)، صنفت مياه 27 دولة من بينها الجزائر [42]، التي تحوي على تركيز من أيونات الفلورور يفوق 1,5 مغ/ل، خاصة الجنوب الشرقي (الجدول 1).

الجدول 1. نسب الإصابة بالتسمم بالفلورور في الجنوب الشرقي [03]

النسبة %	المنطقة
45	المغير
44	ورقلة
36	جامعة
20	الوادي
18	تقرت

من الجدول 1، نسجل أن سكان مدينتي المغير و ورقلة، هما الأكثر عرضة لمرض فليوروز الأسنان، ويرجع ذلك [03] ليس فقط إلى استهلاك المياه، ولكن أيضا إلى النمط الغذائي للسكان (تناول الشاي والتمر) المميز للمنطقة.

أغلب مياه هذه الطبقات يتجاوز تركيزها من الفلورور معايير المنظمة العالمية للصحة (1,5 مغ/ل). إن استهلاك هذه المياه لمدة طويلة يسبب مضاعفات صحية، ابتداء من مرض فليوروز الأسنان [01] [06] والعظام [57] إلى التسمم الحاد، كالنوبات العصبية [41] وتكوين حصيات على مستوى المسالك البولية [68] ونقص في الكالسيوم [61]. حتى وان لم تكن هناك علاقة مباشرة بين مرض السرطان والفلورور [31]، فان البحوث التي أجريت في اليابان [77] والولايات المتحدة الأمريكية [78] و طيوان [92]، بينت على أن عدة أنواع من السرطانات مرتبطة مباشرة بالفلورور المستهلك. لكن بالمقابل، فان نقص الفلورور في المياه (أقل من 1,2 مغ/ل)، قد يؤدي إلى تسوس الأسنان وهشاشة العظام.

فليوروز الأسنان والعظام هو الأكثر انتشارا في العالم [31]، مصنف كالثالث مشكل في العالم. يبقى كمشكل للصحة العمومية في الكثير من الدول في طور النمو [34]، والقارة الإفريقية تعتبر من بين المناطق الأكثر عرضة [90]. في الجنوب الجزائري، يصف الفليوروز بالمرض "الصامت" عند السكان، وقد تم التطرق إليه في عدة بحوث سابقة [62] [63].

الفصل الثاني : عموميات حول عنصر الفليورور

دراسة عنصر الفليورور وآثاره على الصحة العمومية، يستوجب أولاً معرفة الخصائص الفيزيوكيميائية للمياه.

1. أهم العناصر المنحلة في الماء

الماء مذيب جيد للكثير من المواد (غازية، سائلة، صلبة). المياه الطبيعية، سواء جوفية كانت أو سطحية، تأخذ خصائص الطبقات الجيولوجية المتواجدة عليها. من أهم العناصر الكيميائية الموجودة في المياه الطبيعية نذكر :

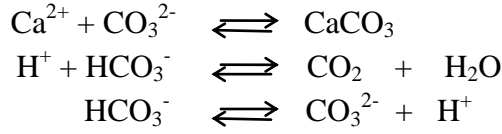
1.1. الكالسيوم (Ca^{2+})

يرتبط تواجد بنوعية الصخور (جبسية أو كلسية) التي مرت بها المياه. عموماً يتراوح تركيز الكالسيوم في المياه بين 2 و 8 مغ/ل، وقد يصل في المناطق الكلسية إلى 120 مغ/ل [101]. نذكر أن التركيز المسموح به في مياه الشرب هو 200 مغ/ل. من آثار عدم التقيد بهذه المعايير هو الإصابة بأمراض الأوعية [101].

2.1. المغنيزيوم (Mg^{2+})

كما في الكالسيوم، يرجع وجوده في المياه إلى انحلال الصخور الكربونية، غير أن تركيزه عادة أقل من تركيز الكالسيوم. حدد التركيز المسموح به في مياه الشرب حسب معايير المنظمة العالمية للصحة (OMS) بـ 150 مغ/ل (جدول 4).

تتواجد شوارد الكالسيوم والمغنيزيوم في المياه على شكل بيكربونات الكالسيوم ($Ca(HCO_3)_2$) والمغنيزيوم ($Mg(HCO_3)_2$) المنحلة. يتعلق تركيز الكربونات (CO_3^{2-}) والبيكربونات (HCO_3^-) في المياه بخاصية التوازن القائم بين الوسط المائي والطورين الصلب والغازي المحيطين، كما تبينه العلاقات التالية [60] [07] :



3.1. البوتاسيوم (K⁺)

يتواجد في جميع أنواع المياه الطبيعية، وهو من أهم مكونات تركيبة القشرة الأرضية، حيث يمثل ما نسبته 2,59% [101]. نسبته في المياه السطحية هي أقل من شوارد الصوديوم، ويعود ذلك إلى تخزينه الجيد في التربة. التركيز المسموح به في مياه الشرب حسب منظمة الاتحاد الأوروبي (CE) هو 12 مغ/ل.

4.1. الصوديوم (Na⁺)

تشكل شوارده نسبة 2,83% من تركيز القشرة الأرضية، ويمتاز بدرجة انحلالية عالية في الماء، لذا فهو يتواجد في جميع أنواع المياه السطحية والجوفية. حدد التركيز المسموح به في المياه الصالحة للشرب، حسب المنظمة العالمية للصحة (OMS) بـ 100 مغ/ل.

5.1. الكلورور (Cl⁻)

يتواجد عنصر الكلورور في جميع أنواع المياه الطبيعية وبتراكيز متفاوتة. حددت المنظمة العالمية للصحة (OMS) التركيز المسموح به في مياه الشرب بـ 200 مغ/ل.

2. العناصر غير المرغوب فيها

هذه العناصر، إن وجدت يجب أن يكون تركيزها ضعيف جدا في مياه الشرب، ووجودها هو مؤشر على التلوث ومن أهمها نذكر :

1.2. الفلورور (F⁻)

أكثر العناصر كهرو سلبية والأقل انتشارا في الطبيعة. يصادف بحالة فلزات الفلورسبار (CaF₂)، الفلور أبانيتت (Ca₁₀F₂(PO₄)₆) والكربوليت (Na₃AlF₆).

الفليور، غاز في درجة الحرارة العادية، خفيف الصفرة، شديد الفعالية. تعتمد الدول والمنظمات لتحديد كمية الفليورور في المياه الصالحة للشرب على صيرورة النظام الغذائي، درجة الحرارة، الرطوبة، كمية الماء المستهلكة [96]. حددت المنظمة العالمية للصحة تركيز الفليورور بدلالة درجة الحرارة السنوية المتوسطة للجو والماء بين 0,8 و 1,5 مغ/ل (الجدول 2 و 3).

جدول 2. تركيز الفليورور المسموح به بدلالة درجة الحرارة المتوسطة السنوية للماء [60].

تركيز الفليورور المسموح به (مغ/ل)			درجة الحرارة المتوسطة السنوية في الماء (°م)
القيمة القصوى	القيمة الدنيا	القيمة المثلى	
1,640	1,000	1,074	10
1,548	0,956	1,024	10,55
1,465	0,916	0,979	1,11
1,393	0,888	0,940	11,67
1,329	0,848	0,905	12,22
1,270	0,821	0,873	12,78
1,218	0,796	0,844	13,33
1,170	0,773	0,819	13,89
1,127	0,752	0,795	14,45
1,088	0,733	0,774	15
1,048	0,714	0,752	15,55
1,015	0,698	0,734	16,11
0,983	0,682	0,716	16,67
0,953	0,667	0,700	17,22
0,925	0,654	0,685	17,78
0,897	0,629	0,670	18,33
0,874	0,629	0,657	18,89
0,850	0,618	0,644	19,45
0,280	0,600	0,632	20
0,807	0,597	0,621	20,55
/	0,587	0,610	21,11
0,800	/	/	21,6 - 27,7
0,700	/	/	28,3 - 32,2

جدول 3. تركيز الفلورور المسموح به بدلالة درجة حرارة المتوسط السنوية للجو [59].

درجة الحرارة المتوسطة السنوية	تركيز الفلورور المسموح بها (مغ/ل)	
	القيمة القصوى	القيمة الدنيا
12 - 10	1,7	0,9
14,6 - 12,1	1,5	0,8
17,6 - 14,7	1,3	0,7
24,4 - 17,7	1,2	0,7
26,2 - 21,5	1	0,7
32 - 26,3	0,8	0,6

2.2. الحديد (Fe^{2+})

يعتبر الحديد عنصرا هام لجسم الإنسان، وعليه يجب إستهلاك ما بين 1 و 2 ملغ يوميا، أما زيادة تركيزه في الماء يؤدي إلى تغير لون الماء مع ظهور ترسبات على التجهيزات [101]. يرجع تواجد الحديد في المياه الصالحة للشرب إلى انحلال المركبات الحديدية. في الشروط العادية للمياه السطحية (pH = 5,5 à 5,8) يكون الحديد على شكل Fe^{2+} ، غير أنه بفعل خاصيته السريعة للتأكسد فقد يتحول إلى Fe^{3+} ويترسب على شكل هيدروكسيد الحديد الثلاثي ($Fe(OH)_3$).

3.2. المنغنيز (Mn^{2+})

نتيجة انحلال الصخور، تحتوي المياه الطبيعية على أملاح المنغنيز. من المنظور البيئي، يعتبر المنغنيز عنصرا ساما للأسماك عند التركيز 1200 مغ/ل من مركب $MnCl_2$ أو كبريتات المنغنيز (2400 مغ/ل). أما البرمنغنات، رغم سموميتها العالية، إلا أنها من حسن الحظ غير ثابتة في الوسط المائي [98].

4.2. الفوسفات (PO_4^{3-})

الفوسفات مادة مغذية للنبات، غير أن ارتفاع تركيزه إلى أكثر من 60 مغ/ل يؤدي إلى تغيير في بنية بعض النباتات، أما ارتفاع في مياه الشرب فيؤدي إلى حالة تقيؤ وإسهال عند الإنسان [101]. المصدر الطبيعي للفوسفات يعود إلى تفكك المواد الحية، ذوبان الأملاح الفوسفاتية، الأسمدة، المنظفات، الصناعات الكيميائية. يتواجد الفوسفات في الماء بأشكال مختلفة، حسب درجة الـ pH. المياه الطبيعية (pH = 5,5 - 8,5)، تحتوي على شوارد الفوسفات أحادية (HPO_4^{2-}) وثنائية الهيدروجين (H_2PO_4^-) [95].

5.2. النترات (NO_3^-)

من أهم مصادرها، تحلل المواد العضوية و مياه الصرف الزراعي والصحي. إن للنترات أعراض خطيرة على صحة الأطفال الرضع، حيث استهلاك المياه ذات تركيز أعلى من 46 مغ/ل، يسبب الاختناق نتيجة تحول النترات إلى نترات داخل الجهاز الهضمي [99].

6.2. النترت (NO_2^-)

تمثل شوارد النترت مرحلة انتقالية بين النترات وشوارد الأمينيوم (NH_4^+) ضمن عملية الأكسدة والإرجاع. بيئياً، يعتبر تواجد NO_2^- في المياه السطحية مضر بالأسماك، إذ 50 مغ/ل منه كافية لقتل الأسماك خلال 15 يوماً [101]. أما في مياه الشرب، فتواجده يسبب حالة انخفاض في الضغط الدموي عند الكبار ونقص الأوكسجين في الدم عند الأطفال الرضع.

3. العناصر السامة

وجودها في الماء ضار بالصحة، لذا يجب الحرص على أن لا تزيد نسبتها على القيم المبينة في الجدول 3 وإن أمكن انعدامها. من أهمها نذكر :

1.3. الرصاص (Pb^{2+})

عنصر سام للإنسان، حيث استهلاك واحد ملي غرام منه يوميا لفترة طويلة يؤدي إلى الموت المفاجئ [98]. حددت نسبته في المياه الصالحة للشرب، حسب المنظمة العالمية للصحة (OMS) بـ 0,01 مغ/ل. بالإضافة إلى مركبات الذبال المنحلة، تعتبر التربة المصدر الطبيعي للرصاص في المياه السطحية، إلا أن مصدره الأساسي يرجع إلى مياه الصرف الصناعي (صناعة المتفجرات، صناعة الأصبغة، صناعة رباي إثيل الرصاص $(Pb(C_2H_5)_4)$).

2.3. الكروم (Cr^{2+})

يتواجد في المياه السطحية بسبب النفايات الصناعية، وتختلف صيغته في المياه باختلاف مصادرها. هناك الشوارد البسيطة (Cr^{3+} , Cr^{6+}) والمعقدة (CrO_2^{2-} , CrO_4^{2-} , $Cr_2O_7^{2-}$, CrO_3^{3-})، ونظرا لسميته فقد حدد تركيزه في المياه الصالحة للشرب بـ 0,05 مغ/ل (جدول 4).

3.3. الكاديوم (Cd^{2+})

تواجده في المياه السطحية راجع إلى فضلات المصانع (التعدين، الأصبغة...)، وله تأثيرات خطيرة على الإنسان والحيوانات المائية، حيث تكفي جرعة بـ 0,4 غ لقتل الإنسان [101].

جدول 4. تراكيز العناصر الكيميائية المسموح بها في مياه الشرب [60].

النظام الجزائري	النظام العالمي (OMS)	الوحدات المستعملة	الخاصية أو العنصر
8,5 - 6,5	8,5 - 6,5	/	الدليل الهيدروجيني
2800	1250	$\mu\text{S/cm}$	الناقلية
50	20	$^{\circ}\text{F}$	القساوة
200	200	مغ/ل	Ca^{2+} الكالسيوم
150	150		Mg^{2+} المنغنيز
200	-		Na^{+} الصوديوم
20	12		K^{+} البوتاسيوم
0,5	0,2		Al^{3+} الألمنيوم
400	500		SO_4^{2-} الكبريتات
500	250		Cl^{-} الكلورور
50	44		NO_3^{-} النترات
0,1	-		NO_2^{-} النتريت
0,5	-		NH_4^{+} الأمينيوم
0,1	-		Br^{2+} البروم
0,05	0,05		Cr^{2+} الكروم
1,5	2		Cu^{2+} النحاس
1,5	1,5		F^{-} الفلبيورور
0,3	0,1		Fe^{2+} الحديد
0,001	0,006		Hg^{2+} الزئبق
0,5	-		PO_4^{3-} الفوسفات
0,05	0,01		Pb^{2+} الرصاص
5	3		Zn^{2+} الزنك
0,5	0,4		Mn^{2+} المنغنيز
0,01	0,003	Cd^{2+} الكاديوم	

4. الخصائص الفيزيوكيميائية للفليورور

1.4. الخصائص الفيزيائية

أكتشف سنة 1886 من قبل "Henri Moissan" [67]. يرمز له بـ F^- ، ويمتاز بصغر حجم الذرة حيث يبلغ نصف قطرها $1,36 \text{ \AA}$ [65]. ينتمي إلى عائلة الهالوجينات ومن خصائصه أنه يؤكسد جميع المعادن باستثناء الذهب والبلاتين والإيريديوم [66]، وهو أكثر العناصر كهروسلبية (4,0 حسب سلم باولينغ) ويؤكسد عند الدرجة "1-" [96].

يوجد في الطبيعة بنسبة 0,02% [25] [96]، وبنظير واحد فقط (^{19}F)، أما نظائره الاصطناعية فهي قليلة الثبات وذات الأعداد الكتلية من 16 إلى 21 [96]. سام عن طريق الاستنشاق والابتلاع ويشكل في الشروط العادية غاز أصفر قابل للاشتعال. أهم خصائصه الفيزيائية مبينة في الجدول 5 التالي:

الجدول 5. أهم الخصائص الفيزيائية للفليورور [96]

الخاصية	القيمة
العدد الذري	9
درجة الانصهار ($^{\circ}C$)	-223
درجة الغليان ($^{\circ}C$)	-187
نصف قطر الشاردة ($^{\circ}A$)	1,36
كمون التثرد (eV)	17,42
كمون الإرجاع (V)	2,87

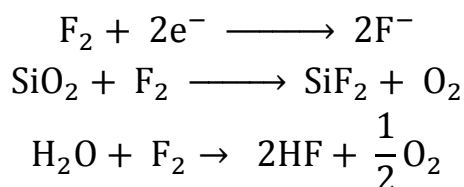
الفلورسبار (CaF_2)، الأكثر انتشاراً ومن أهم الفلزات التي تحتوي على نسبة عالية (49%) من أيون الفليورور، بينما مركب الكربوليت (Na_3AlF_6) هو الأكثر استعمالاً، ومركب فلور أباتيت ($Ca_{10}F_2(PO_4)_6$) هو المصدر الرئيسي للفوسفات المستخدم كسماد. أهم الخصائص الفيزيائية لبعض مركبات الفليورور مبينة في الجدول 6.

الجدول 6. الخصائص الفيزيائية لبعض مركبات الفلورور [100].

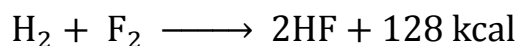
المركب	درجة الانصهار (°م)	درجة التبخر (°م)	الكثافة (غ/مل)	الذوبانية 1غ/100غ من ماء (18°م)
NaF	995	1704	2,79	4,22
KF	856	1502	2,48	92,3
MgF ₂	1263	2227	-	1,3 × 10 ⁻⁵
CaF ₂	1418	2500	3,18	1,8 × 10 ⁻³
LiF	848,11	1693	2,64	0,13

2.4. الخصائص الكيميائية

الفعالية الكيميائية للفلورور تعود إلى جزيئاته ذات طاقة التفكك المنخفضة وألفته الإلكترونية الكبيرة، إلى جانب ذلك تتميز الرابطة الكيميائية في معظم مركباته بالثبات، وبسبب الفعالية الكيميائية الكبيرة لا يمكن تحضير الفلور في الحالة الحرة من المحاليل أو أكسدة مركباته بالمؤكسدات المألوفة، وإنما ينحصر تحضيره من الأوساط اللامائية بالتحليل الكهربائي، ولهذا يستعمل عادة المزيج (KF-HF) اللامائي، وتحليله كهربائياً ينتج الفلورور. يعتبر الفلورور أقوى المؤكسدات، ففي جو الفلور يحرق المركبات الثابتة مثل الزجاج (بشكل قطن) والماء كالاتي [96]:



يؤلف الفلور مع الهيدروجين مزيجاً ينفجر بعنف، كما يؤدي تعرض الجلد له للإصابة بحروق بطيئة الشفاء:

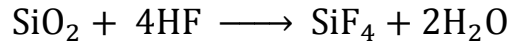


يدعى المحلول المائي لغاز فلور الهيدروجين بحمض فلور الماء، ويتميز عن باقي هاليدات الهيدروجين : أولاً بضعفه كحمض (ثابت التشرد $10 \times 6,7 \times 10^{-4}$)، وثانياً بحله للزجاج، كما تعتبر درجة غليان فلور الهيدروجين السائل (19,5 م°) أعلى من درجة غليان أي هاليد هيدروجين آخر بسبب الرابطة الهيدروجينية، وتبقى هذه الرابطة حتى في الطور الغازي.

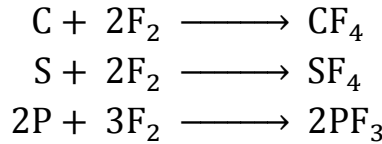
يحضر فليور الهيدروجين عادة بتفاعل حمض الكبريت مع فلوريد الكالسيوم (فلورسبار) في وعاء رصاصي، كما يستحصل كنتاج ثانوي في تفاعل حجر الفوسفات (الفلور أباتيت) مع حمض الكبريت [100] :



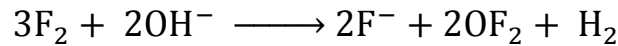
كما يتفاعل حمض فلوريد الهيدروجين مع ثنائي أكسيد السيليكون كآلاتي :



يعتبر الفليور الوحيد بين الهالوجينات الذي يتفاعل مع الكربون وكما يتفاعل مع الكبريت والفسفور وفق المعادلات التالية :



يشكل الفليور مع الأكسجين، ثنائي فليور ثنائي الأكسجين (O_2F_2)، وهو سائل أحمر ينتج عند حصول انفراغ كهربائي في مزيج من الفليور والأكسجين في درجة - 100 م°، كما يشكل ثنائي فليور الأكسجين (OF_2) وهو غاز أقل فعالية من الفليور، و يتفاعل ببطء مع الماء مشكلا (HF)، ويتشكل بإمرار الفليور بسرعة في محلول ماءات الصوديوم الممد :



بدأت استعمالات الفليور الواسعة منذ فترة قريبة في فصل نظائر اليورانيوم، أما في الوقت الحاضر فإنه يستعمل في صناعة البوليميرات. كما يستعمل الفليور السائل وبعض مركباته وقودا للمركبات الفضائية [96].

3.4. مصادر الفليورور

1.3.4. المصادر الطبيعية

يوجد الفليورور في القشرة الأرضية بنسبة 0,02%، وأهم فلزاته فلوريد الكالسيوم (CaF_2) والكريوليت (Na_3AlF_6)، والفلورباتيت ($\text{Ca}_{10}\text{F}_2(\text{PO}_4)_6$) [96].

من أهم مصادره الطبيعية في المياه الجوفية، طبيعة الصخور، وتتراوح نسبتها بين 100 و 1000 مغ/ل في كيلوغرام من الصخور [26]. كما تعتبر البراكين، والنظم الحرارية المائية والأشجار المحترقة في الغابات من أهم مصادر الفلوريدات في الجو [71]. من الناحية الجيولوجية يتضح تمركز معظم المياه الغنية بالفليورور في المناطق البركانية والأحواض الرسوبية [71]. حددت منظمة الأمم المتحدة للطفولة 27 دولة (وهي السنغال، إثيوبيا، أوغندا، كينيا، المغرب، ليبيا، الجزائر، تنزانيا، الأرجنتين، استراليا، بنغلاديش، الصين، مصر، الهند، إيران، العراق، اليابان، الأردن، المكسيك، نيوزيلندا، باكستان، فلسطين، سوريا، تايلاند، تركيا، الإمارات العربية)، تحتوي مياهها على تركيز الفليورور يفوق 1,5 مغ/ل.

نشير إلى وجود ما يقارب 600 بركان نائر ترمي حممها على السطح، مخلفة في الهواء أغلب الغازات. حسب المنظمة العالمية للصحة، ما يقارب 8600 كيلو طن من فليور الهيدروجين (HF) تطرحه البراكين في الجو بشكل رئيسي بالإضافة إلى بعض المركبات الأخرى (NH_4F , SiF_4 , K_2SiF_6 , Na_2SiF_6 , KF , NaF , MgF_2 , CaF_2).

كما أن هيدروديناميكية المياه الجوفية، تلعب دورا هاما في توزيع الفليورور. فقلة الأمطار، ينتج عنها وقت أطول في نقل وحركية المياه الجوفية و إلى زيادة ملحوظة في نسبة المواد الذائبة عند التدفق البطيء للمياه الجوفية. تتميز عادة المناطق الجافة بتراكيز عالية من الفليورور نتيجة عملية التبخر. فالمياه الجوفية تميل لاحتواء نسب أعلى من المياه السطحية [85].

2.3.4. المصادر البشرية (التلوث)

إن مصادر الفلورور في المياه الجوفية، يمكن أن يأتي من الأنشطة البشرية، كاستخدام المكثف للأسمدة الفوسفاتية في الزراعة (فلور أباتيت)، مبيد الحشرات أو مبيد الأعشاب التي تحتوي على الفلوريدات (الكريوليت، فلورسيليكات) [49]، عادة ينتج عنها تلوث المياه الجوفية والترية التي خضعت للعلاج. صناعة الصلب والألمنيوم والزجاج والطوب والبلاط هي أيضا مصادر محتملة للتلوث بالفلورور، بالإضافة إلى الصرف الصحي، والإنبعاثات الغازية من ناحية أخرى مثل HF أو SiF_4 [96].

يحضر الصلب بالفرن الكهربائي أو فرن الأوكسجين، وفي هذه العملية يستخدم فلورسبار من أجل زيادة تدفق السيولة. قدرت الإنبعاثات الغازية من فليور الهيدروجين الناتجة من منشآت الحديد والصلب سنة 1993 بحوالي 10 طن [96]. يتم تعدين الألمنيوم عن طريق التحليل الكهربائي للإلومين (Al_2O_3) المنصهر والمذاب في الكريوليت مما ينتج عنه انبعاث غاز الفليور والهيدروكربونات، وتبلغ كمية الفلوريدات المنبعثة غازيا أو على شكل مركب من 20 إلى 35 كغ في 1 طن من الألمنيوم المحضر [96].

يتواجد الفلورور في الكثير من المنتجات، كالأدوية، مستحضرات التجميل، الملح، الهلام، معاجين الأسنان، غسول الفم، العلكة وغيرها، التي يمتصها الجهاز الهضمي وترتبط بالعظام والأسنان.

5. آثار الفلورور

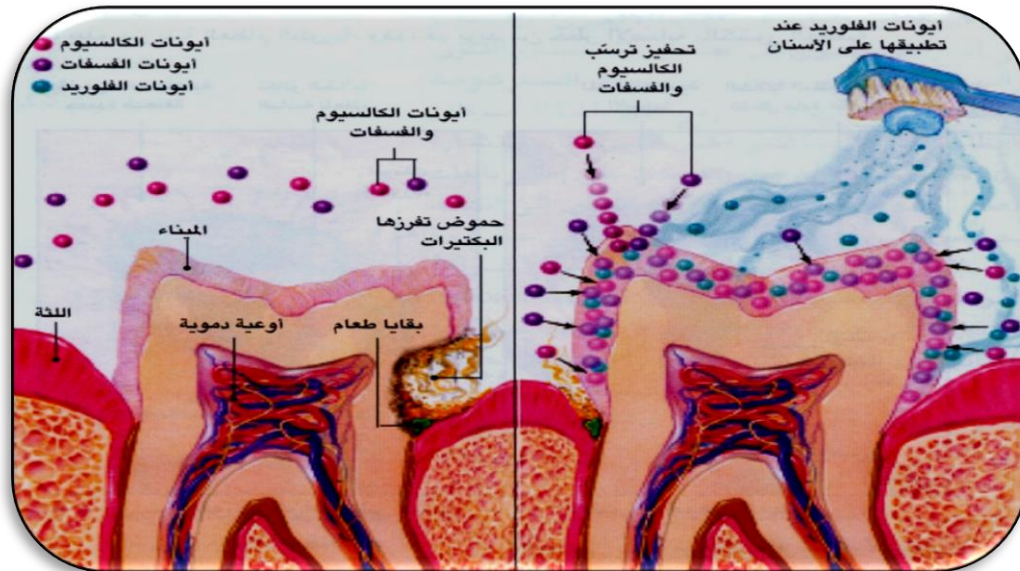
في المياه الصالحة للشرب، حددت المنظمة العالمية للصحة تركيز مرجعي للفلورور بـ 1,5 ملغ/لتر. هذا الأخير يعتبر مرجعي، إلا أنه ونظرا للظروف المناخية وطبيعة الغذاء المستهلك يجب أن يكون لكل بلد معيارها [47]. يبين الجدول 7، بعض المقادير لمختلف الأعمار.

الجدول 7. نسب الفلورور لمختلف الأعمار حسب معايير الولايات المتحدة الأمريكية [47]

العمر	الكمية التي يحتاجها الجسم يوميا (مغ)
أقل من سنة	0,1 - 0,5
1 - 3 سنوات	0,5 - 1,5
4 - 6 سنوات	1 - 2,5
الأطفال الأكبر من 7 سنوات	1,5 - 2,5
البالغون	1,5 - 4

1.5. آثاره على الأسنان

يعتبر الفلورور عنصرا ضروريا لبناء الجسم، ويجب إستهلاك ما بين 1,5 و 4 ملغ يوميا. فالتطبيق الموضعي للفلورور على الأسنان تأثيرين، الأول تحل أيونات الفلورور محل بعض من مجموعات الهيدروكسيد الأباتيت مكونة بذلك بلورات الفلورأباتيت، الأكثر مقاومة للحموضة التي تفرزها البكتيريا المذيبة لميناء الأسنان. وأما التأثير الثاني، فهو تحفيز الفلورور الموجود في سطح الأسنان على ترسيب الكالسيوم والفوسفات (شكل 2)، وبذلك يساعد على إعادة معدنة الميناء المتضرر ومحاربة نخر الأسنان [24].



شكل 2. آلية تسوس الأسنان

أما الاستهلاك المفرط للفليورور في المياه (أكبر من 1,5 مغ/لتر)، بإمكانه أن يسبب اضطراب في نمو الأسنان الدائمة للأطفال، وإصابتها بالفليوروز (Fluorose). أخف أشكاله ظهور شرائح على السن، أما الحالات الأكثر شدة، فتتمثل في ظهور حفر وبقع قاتمة وخطوط على سطح الأسنان (شكل 3).



الشكل 3. عينة عن تتسم الأسنان بالفليورور

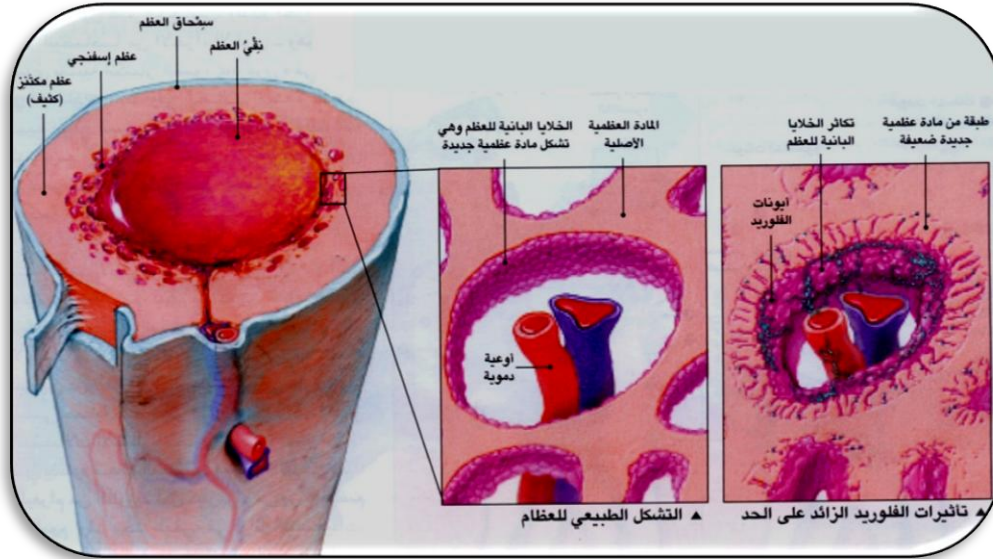
بالإضافة إلى إصابة العظام والأسنان، قد يؤدي التسمم الحاد بالفليورور إلى مضاعفات عصبية [41]، تكون الحجر في المسالك البولية [68]، نقص نسبة الكالسيوم في الجسم [61]، والسرطان. يبين جدول 8 أهم آثار ايون الفليورور على صحة الإنسان.

الجدول 8. آثار عنصر الفليورور في جسم الإنسان [69]

الآثار	الكمية (مغ/لتر)
نقص الفليورور	أقل من 0,5
الجرعة المثلى لمنع التسوس	1,5 ÷ 0,5
خطر التسمم على ميناء الأسنان	4 ÷ 1,5
خطر التسمم على العظام (الأم العظام والمفاصل مصحوبة بنشوه)	أكبر من 4

2.5. آثاره على العظام

تتكون العظام بشكل رئيسي من هيدروكسيد اباتيت الكالسيوم البلوري $(Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2)$ ، ومع استهلاك كمية معتبرة من الفلورور (أكبر من 4 مغ/لتر)، وبشكل متواصل، تستبدل أيونات الفلور بالهيدروكسيد، مما يحفز تكاثر الخلايا البانية للعظم وزيادة حجم العظام (شكل 4) [05] [86]، الذي ينقص من قوة العظم ويصبح عرضة للإصابة بالكسور، تعرف هذه الظاهرة بالتكلس المفرط.



شكل 4. آلية تسمم العظام بالفلورور

3.5. استنشاق غاز الفلور

الفلورور ومشتقاته، تنتزع على نطاق واسع في الطبيعة ويتراكيز مختلفة. تركيزه في الهواء يكون عموماً أقل من 1 مغ/م³، لكن نتيجة التلوث الصناعي من احتراق الفحم، صناعة الألمنيوم، الحديد والصلب، والنشاط البركاني، يؤدي إلى تلوث الهواء بالفلورور [62].

من آثار استنشاق غاز فلورور الهيدروجين على الصحة، هو تهيج الأنف، وتتمثل في تقرحات بالقصبات الهوائية ونزيف رئوي [96]، والى تهيج العين. أهم الآثار الصحية المزمنة تتمثل في تتسم الهيكل العظمي (شكل 5).



شكل 5. حالة الفليورور العظام

4.5. آثار الفليورور على الأغشية المخاطية المعوية

تفاعل الفليورور مع الحمض (HCl) في المعدة يتحول إلى حامض له القدرة العالية للتآكل، قد تدمر المعدة والأمعاء (الغشاء المخاطي) مع فقدان الزغيبات الدقيقة المسؤولة عن امتصاص المواد الغذائية، مما يسبب آلام حادة في البطن والإسهال مع ظهور الدم في البراز [98].

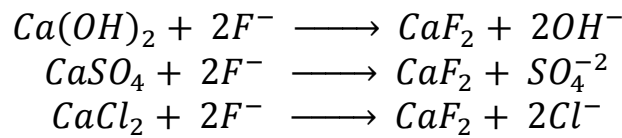
الفصل الثالث: الطرق الفيزيوكيميائية لتخفيض تركيز الفلورور في المياه

الفلورور من العناصر السامة عندما يتجاوز تركيزه المسموح به (1,5 مغ/ل)، كما أن له تأثيرات مختلفة على صحة الإنسان [52] [43]. عدة طرق (الترسيب، الإمتزاز والأغشية) تم تطويرها لمعالجة المياه الغنية بالفلورور، إلا أن تكلفتها المرتفعة تحد من تطبيقها في الكثير الدول في طور النمو. اختيار التقنية المناسبة ونجاحها اقتصاديا يعتمد بصفة مباشرة على الخصائص الفيزيوكيميائية للمياه المراد معالجتها.

1. المعالجة بالترسيب (Traitement par précipitation)

1.1. الترسيب باستعمال أملاح الكالسيوم

تعتمد هذه التقنية على تشكيل مركبات غير قابلة للذوبان، ويتم ترسيبها بعد عملية التخثير (Coagulation). تستخدم عادة أملاح الكالسيوم ($CaCl_2$, $CaSO_4$, $Ca(OH)_2$) في ترسيب عنصر الفلورور على شكل فلورسبار (CaF_2) الغير قابل للذوبان في الماء [53]، وفق التفاعلات التالية :



2.1. المعالجة بالتخثير والتجميع

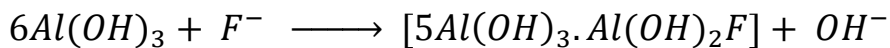
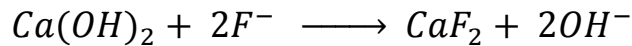
تهدف الطريقة إلى إزالة المواد الغروية بجعلها غير مستقرة في الوسط المائي، كما تتميز مركباتها بوجود طبقة مزدوجة من الشحنات السالبة والموجبة المحيطة بالجزيء الغروي. إن الطبقة الأيونية الخارجية للجزيء تسبب حركة جزئية نحو القطب المعاكس لها بالإشارة، وكلما زاد عدد الأيونات الخارجية زادت قوة الدفع الكهربائية وبالتالي المحلول الغروي يصبح أكثر ثباتا، ولإنقاص ثبات المحلول يجب تخفيض قوتها بإضافة المواد المخثرة. تحتوي المياه المراد معالجتها على مواد غروية أو أيونات ذات شحنة سالبة، ولجعلها غير مستقرة نظيف المواد المخثرة، نذكر منها:

- كبريتات الألمنيوم : $Al_2(SO_4)_3, 18H_2O$
- كبريتات الحديد الثلاثي : $Fe_2(SO_4)_3, 9H_2O$
- كلوريد الحديد الثلاثي : $FeCl_3, 6H_2O$
- كبريتات الحديد الثنائي : $FeSO_4, 7H_2O$
- ألومنيات الصوديوم : $NaAlO_2$

كمرحلة ثانية، بعد المزج البطيء للمادة المخثرة، تجمع (floculation) الندف المتشكلة أثناء التخثير لحصول على ندف أكبر يسهل ترسيبها. نجاح العملية يعتمد على نوع وتركيز المعوقات الغروية المراد إزالتها، وعلى نوع المادة المخثرة وعملية المزج المناسبة لضمان عدم تفكك الندف المشكلة. نسجل أن درجات الحرارة المنخفضة تعيق الترسيب بسبب لزوجة للماء، ولتفادي ذلك، تضاف مواد ناعمة ذات وزن نوعي كبير لزيادة وزن الندف المشكل، كالغضار أو الحجر الكلسي أو مسحوق الكربون المنشط [96]. لضمان درجة حموضة مناسبة للماء المعالج عند استعمال كبريتات الألمنيوم، يتطلب إضافة الجير أو كربونات الصوديوم.

3.1. تقنية نالغوندا (Nalgonda)

تعتمد هذه التقنية على عمليتي التخثر والتليد، باستعمال الجير كمحلة أولى لترسيب أيون الفلورور على شكل فلورسبار (CaF_2)، ثم كبريتات الألمنيوم من أجل عملية التخثير. عملية التفاعل تؤدي إلى تشكيل راسب من هيدروكسيد الألمنيوم: $(Al(OH)_3)$ ، $(Al(OH)_2F)$ ، $5Al(OH)_3$ كالتالي :

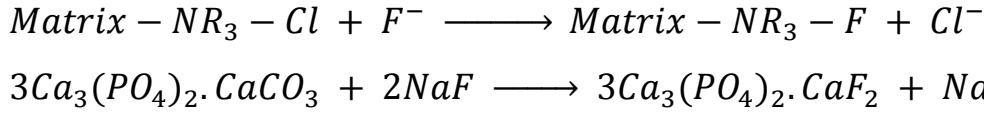


تطبيق هذه الطريقة يتطلب مراعاة بعض الخصائص للمياه المعالجة، كنسبة الفلورور التي يجب أن تتراوح بين 1,5 إلى 20 مغ/ل، والقساوة أكبر من 250 مغ/ل.

4.1. التبادل الأيوني

المبادلات الشاردية تتميز جزيئاتها الحبيبية بعدم الذوبانية في الماء والعديد من المركبات العضوية. تحمل في بنيتها الجزيئية جذر حمضي (H^+) أو قاعدي (OH^-)، قابلة للتبادل مع الشوارد

الموجبة أو السالبة، دون حدوث تغير ظاهري في خصائصها الفيزيائية [97]. لإزالة أيون الفلورور تستخدم راتنجات اصطناعية أو فوسفات الكالسيوم الثلاثي ($Ca_3(PO_4)_2$, $CaCO_3$) كما تبينه التفاعلات التالية:



2. المعالجة بالامتزاز

طريقة يتم من خلالها تثبيت جزيئات غازية أو سائلة على مسامات مواد صلبة (الألومين المنشط، الطين، الزيوليت، الفحم المنشط، ... الخ).

يتميز عنصر الفلورور بالامتزاز مع مختلف المركبات غير العضوية، مثل الألومين المنشط، والكربون المنشط، والجير الغني بالمغنسيوم، بالإضافة إلى الأباتيت ($3Ca_3(PO_4)_2$, $CaCO_3$) الذي يتم فيه استبدال الكربونات بأيون الفلورور ليعطي مركبا قليل الذوبان من فلوروأباتيت [97].

1.2. الإمتزاز على الكربون المنشط

الكربون المنشط (Charbon actif)، مادة اصطناعية من ألياف الكربون، يحضر انطلاقا من عدد كبير من المواد النباتية، الحيوانية أو المعدنية، الغنية بالكربون (الخشب، قشور جوز الهند، معادن الكربون، نواة التمر وغيرها). يتم تحضيره في درجة حرارة تتراوح بين 100 و 170 م°، ثم التفحيم في جو هامد، تحت درجة حرارة تصل إلى 500 م°. ولزيادة حجم المسامات وتوسيعها، تنشط المادة العضوية بطريقة فيزيائية بوضعها في فرن درجة حرارته مرتفعة (750 - 1000 م°) وبوجود مؤكسد (الهواء، بخار الماء وثاني أكسيد الكربون)، أو كيميائية بغسل المادة المفحمة بحمض الفوسفور (H_3PO_4) أو كلور الزنك ($ZnCl_2$) أو هيدروكسيد البوتاسيوم (KOH).

يستعمل الفحم المنشط لإزالة الرائحة، اللون، البكتيريا، المركبات السامة في المياه، الغازات. كما يتمتع بقدرة عالية على إمتزاز المواد العضوية المنحلة في الماء [97]. يوجد الفحم المنشط على شكل مسحوق بأبعاد تتراوح بين (0,01 - 0,05 مم) أو على شكل حبيبات ذات أبعاد تتراوح بين (0,5 - 6 مم).

2.2. الإمتزاز على الألومين المنشط

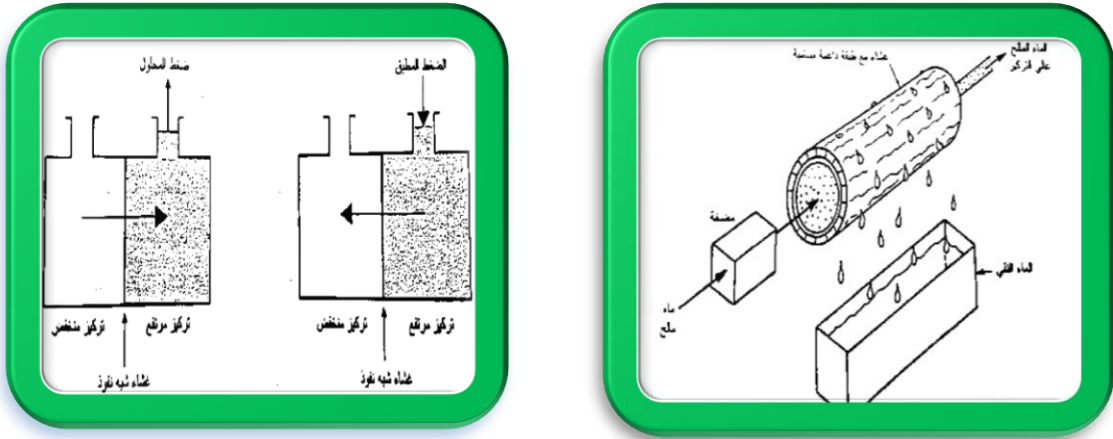
يعتبر الإمتزاز على الألومين المنشط من الطرق الأكثر استعمالاً، خاصة في محطات التحلية، كونها ذات فعالية في إزالة عنصر الفلورور. يتم ترشيح الماء على الألومين (Al_2O_3)، ويلعب الدليل الهيدروجيني ($5 < pH < 6$) دوراً هاماً في الحصول على نتائج جيدة. نشير أنه في حالة تجاوز الدليل الهيدروجيني الدرجة 7، يصبح كل من عنصر السيليس والهيدروكسيد أقوى منافس لأيونات الفلورور في تبادل على الألومين المنشط، أما في حالة الدليل الهيدروجيني أقل من 5، ينحل الألومين المنشط في الوسط الحامضي ويصبح أقل فعالية [65].

3. تقنية الأغشية (Membranes)

تعتمد التقنية على وجود قوة دافعة للماء أو الملح للانتقال عبر غشاء شبه نفوذ، يسمح بمرور إحدى المكونات مع ترك العنصر الآخر (الماء أو الملح). تنقسم تقنيات التحلية بالأغشية إلى عدة طرق أهمها طريقتي التناضح العكسي والترشيح المتناهي، حيث تظهر الطريقتين القدرة على فصل الملح عن الماء بكفاءة.

1.3. التناضح العكسي (Osmose Inverse)

التناضح العكسي، هو الانتقال العكسي للماء العذب من المحلول الأكثر تركيزاً إلى المحلول الأقل تركيزاً. عند وضع سائلين بتركيزين مختلفين مفصولين بغشاء، فإننا نلاحظ انتقال جزيئات السائل عبر مسامات الغشاء إلى الحيز ذي التركيز المرتفع (ظاهرة الحلول)، ويعود ذلك إلى نزعة المحاليل في كمونها الكيميائي. عملياً الماء الأقل تركيزاً يمتلك كموناً كيميائياً أعلى مولداً ما يسمى بالضغط الحلولي [51]، وتستمر إلى أن نحصل على توازن في الكمون الكيميائي ويدعى بالضغط الأسموزي. بتطبيق ضغط أعلى من الضغط الأسموزي (شكل 6) على المحلول الملحي، تتم عملية فصل الماء العذب عن محلول ملحي. كمية الطاقة الدنيا اللازمة لإزالة ملوحة ماء البحر وإنتاج 1 م³ من الماء العذب في درجة حرارة 25 م⁰، تقدر بـ 0,7 كيلو واط ساعي [97].



الشكل 6. مبدأ التناضح العكسي

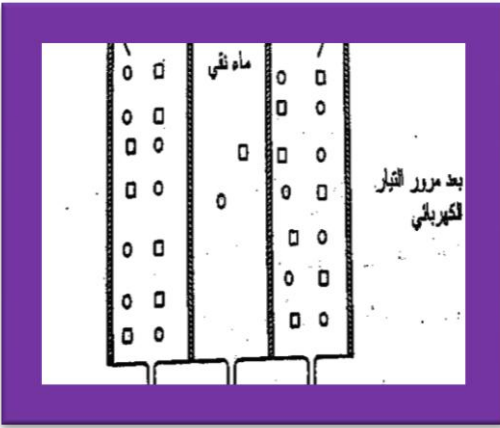
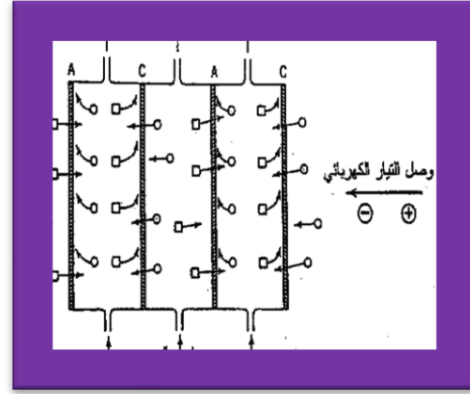
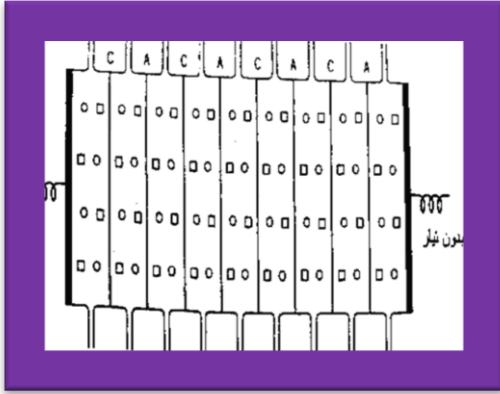
2.3. الترشيح المتناهي (Nanofiltration)

إن الاختلاف الرئيسي بين أغشية التصفية هو أبعاد المسامات التي يتألف منها الغشاء. هذه الأخيرة تحدد أبعاد الجزيئات والشوارد التي يمكن أن تمر عبرها. فأغشية التصفية الدقيقة (Microfiltration) تسمح بمرور جزيئات أصغر تتراوح بين 1,5 و 0,15 ميكرون، أما أغشية التصفية العالية الدقة (Nanofiltration) تسمح بمرور جزيئات قطرها لا يتجاوز 10.5×10^{-2} و 10.5×10^{-3} ميكرون. أما أغشية التناضح العكسي (Osmose Inverse) فهي تسمح بمرور جزيئات وشوارد قطرها يتراوح بين 10×10^{-3} و 10×10^{-4} ميكرون [97].

الترشيح المتناهي يستخدم تحت ضغط أقل ويستهلك طاقة أقل بحوالي خمس مرات الطاقة المطبقة على التناضح العكسي. يتم خلال التصفية فصل الشوارد المنحلة، بالإضافة إلى المواد الصلبة العالقة. نسبة منع مرور الايونات في الترشيح عالي الدقة تصل إلى 75%، بينما ترتفع هذه النسبة إلى 99,5% في التناضح العكسي [80].

3.3. التشرذ الكهربائي (Electrodialyse)

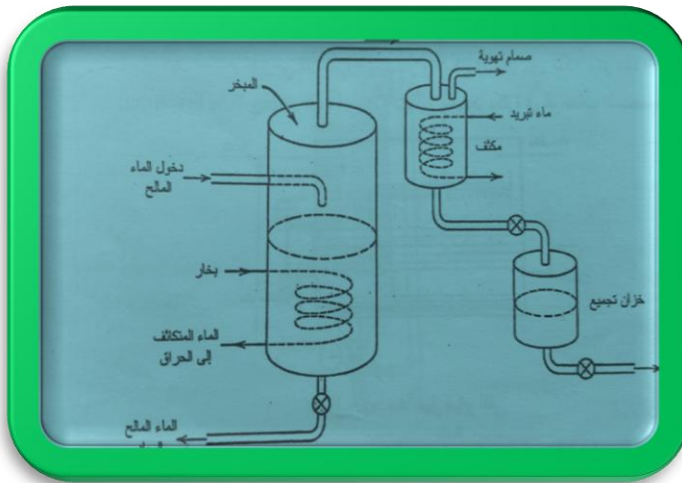
الشوارد الذائبة والمشحونة كهربائياً، يتم سحبها من الماء المالح بواسطة القوة الكهربائية، هذه الأخيرة تتناسب طردياً مع درجة ملوحة [97]. تتألف وحدة التحلية من عدة خلايا، مفصولة عن بعضها بشكل متبادل بأغشية، بعضها يمرر الشوارد الموجبة (Cations)، والأخرى تمرر الشوارد السالبة (Anions). تحت تأثير حقل كهربائي، تتحرك الشوارد الموجبة من اليمين إلى اليسار، بينما الشوارد السالبة تتحرك في الاتجاه المعاكس (شكل 7).



شكل 7. مراحل التشرذ الكهربائي

4. التقطير (Distillation)

هي الطريقة الأكثر تطورا في تحلية المياه، حيث أكثر من نصف المياه المحلاة في العالم يتم إنتاجها على طرائق التقطير [97]. تعتمد الطريقة على التسخين المستمر للمياه المالحة، حيث بعد عملية التبخير يتم تكثيف البخار والحصول على ماء عذب (شكل 8).



شكل 8. مبدأ طريقة التقطير

تتميز التحلية المتعددة التأثير (MED) بكفاءة أعلى من التقطير الوميضي (MSF-BR) والوميضي بالمرور المباشر (MSF-OT)، كما هو مبين في جدول 9، بسبب عامل النقل الحراري المرتفع الممكن الوصول إليه نتيجة لتبخر طبقة رقيقة من الماء المالح على سطح الأنبوب الخارجي للمبادل، ولتكثيف البخار على سطح الأنبوب الداخلي للمبادل، مما يقلل من استهلاك الحرارة اللازمة للحصول على كمية معينة من الماء.

الجدول 9. مقارنة بين طرائق التقطير [97].

متعددة التأثير	الوميضي بالمرور المباشر	التقطير الوميضي	أنواع التقطير
غليان و تبخر 25	تبخر ووميضي 2	تبخر ووميضي 10	طريقة توليد البخار المردود
اقتصادي جدا 0,02-0,03 كغ/م ³	غير اقتصادي 0,02-0,03 كغ/م ³	غير اقتصادي 0,01-0,02 كغ/م ³	إمكانية الربط مع مضخة حرارية استهلاك المضافات لمنع الترسب
1,5 كيلو واط/م ³ منخفضة جدا	3,5 كيلو واط/م ³ مرتفعة	4 كيلو واط/م ³ مرتفعة جدا	استطاعة المضخات اللازمة كافة الأنابيب و الصمامات
أخفض غير ممكن	أخفض ممكن	عالية ممكن	مقاومة التعفن إمكانية استخدام فرشاة مطاطية للتنظيف
متوسطة أخفض	مرتفعة أخفض	مرتفعة جدا مرتفعة	كافة الوحدة بنفس الاستطاعة كلفة الصيانة
قليل	متوسط	متوسط	خطر التآكل

الفصل الرابع: أجهزة وطرق

يتواجد ايون الفليورور في الماء بنسب متفاوتة، حسب الطبيعة الجيولوجية للمياه الجوفية وطبيعة صخور والأحواض الساكنة. هناك عدة آليات وأجهزة لتحديد تركيزه في المياه الجوفية و السطحية، وكذا أهم المواد الغذائية المستهلكة بمنطقة الدراسة.

1. تحضير العينات

1.1. مياه الآبار

مياه سبعة وعشرون (27) بئراً، تم انتقائها من عدة بلديات بولاية ورقلة، تم أخذها في قارورات زجاجية أو البلاستيكية مغسولة عدة مرات بمياه البئر المعني بالدراسة، ثم غلقها بإحكام بعد ملئها.

2.1. التمر

تم انتقاء عدة أنواع من التمور (دقلة نور، دقلة بيضاء، تامجهورت، تاكرموست، غرس) الأكثر استهلاكاً بمدينة ورقلة. بعد نزع النواة (الشكل 9)، توضع العينة في فرن درجة حرارته 500 م⁰ لمدة 120 دقيقة. هذه الأخيرة مناسبة لأكسدة المادة العضوية، ولا تؤدي إلى تبخر الفليورور المحددة بأكثر من 550 م⁰ [11] [18] [84]. عدت بحوث [72] [79]، اعتمدت خاصية التفحيم (calcination) لمعرفة تركيز الفليورور في الحبوب والفلفل الأسود. بعد التفحيم، يطحن فحم التمر المتحصل عليه إلى مسحوق متجانس (الشكل 10).



الشكل 10. فحم التمر



الشكل 9. تمر بدون نواة

لمعرفة تركيز الفليورور، تأخذ 5 غ من مسحوق التمر، وبعد إضافة 3 ملم من حمض الكلور المركز، تترك العينة للتفاعل. بعد 24 ساعة، نضيف 100 ملل من الماء المقطر (خالي من أيون الفليورور) وترشح العينة للمعايرة.

3.1. الخضر والفواكه والحبوب

تحديد مصادر الفليورور في الأغذية والسوائل المستهلكة، ذو أهمية كبيرة لمعرفة كمية الفليورور المستهلكة يوميا وكذا في اختيار سبل الوقاية من التأثيرات الغير مرغوب فيها. لتحضير عينات أهم الخضر (بطاطس، قرع، بصل، جزر)، والحبوب الأكثر استهلاكاً بالمنطقة (حمص، عدس، فاصوليا، شعير، قمح)، تم إتباع نفس طريقة تحضير التمر (شكل 11 و 12). أما الفواكه (البرتقال، التفاح، البطيخ، الموز) فلقد تم استخلاص العصير للتحليل.



شكل 12. عينات الحبوب والخضر في الفرن



شكل 11. خضر مفحمة

4.1. الشاي

الشاي، خاصة الأخضر، من المشروبات الأكثر استهلاكاً في الجنوب الجزائري. حسب الاستبيان، يتم استهلاك من كوبين إلى ثلاثة أو أكثر يومياً. لمعرفة تركيز الفلورور في أنواع الشاي، تم تحضير المشروب بإستعمال الماء المقطر الخالي من الفلورور (شكل 13).



الشكل 13. عينة من الشاي للتحليل

5.1. تحضير الفحم النشط

لتحضير الفحم النشط من علف (نواة) التمر، تغسل النواة بماء الحنفية عدة مرات، ثم بالماء المقطر (شكل 14)، ثم تفحيمه في فرن درجة حرارته 500 م⁰ للمدة ساعتين (شكل 15).



الشكل 15. نواة التمر متفحمة



الشكل 14. نواة التمر

التركيبية الكيميائية لنواة التمر (جدول 10)، تم معايرتها على مستوى مخبر ميكانيزمات التحول الجيولوجي (Laboratoire des Mécanismes de Transfert en Géologie) بتولوز - فرنسا. أيونات "Chromatographie ionique à phase liquide"، تم معايرتها بجهاز "CI⁻, NO₃⁻, SO₄²⁻, PO₄³⁻"، أيونات "Na⁺, K⁺, Ca²⁺, Mg²⁺"، تم معايرتها بجهاز الامتصاص الذري "Absorption atomique". أما المعادن الثقيلة (Cu²⁺, Zn²⁺, Ni²⁺, Cd²⁺, Pb²⁺) فلقد تم معايرتها بجهاز "LCP-MS".

جدول 10. أهم العناصر الكيميائية التي تم معايرتها في نواة التمر

العناصر الكيميائية	التركيز [ppb]
Ca ²⁺	0,46
Mg ²⁺	1,38
Na ⁺	0,28
K ⁺	0,28
Cl ⁻	0,018
NO ₃ ⁻	0,034
SO ₄ ²⁻	0,962
SiO ₂	0,0313
Cu ²⁺	0,013
Zn ²⁺	0,0097
Ni ²⁺	0,0005
Cd ²⁺	1,24.10 ⁻⁶
Pb ²⁺	5,124.10 ⁻⁵

من الجدول 10 نستنتج أنه من بين العناصر الموجبة (Na^+ , K^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+})، عنصر المغنيزيوم هو الأكثر تركيزاً (1,38 ppb) في نواة التمر، الكالسيوم يحتل المرتبة الثانية من حيث التركيز (0,46 ppb)، متبوعاً بالصوديوم والبوتاسيوم بتركيز يقدر بـ 0,28 ppb. المعادن الأخرى، الثقيلة خاصة، هي الأقل تركيزاً. أما بخصوص الأيونات (Cl^- , NO_3^- , SO_4^{2-} , PO_4^{3-})، الكبريتات (SO_4^{2-}) هي الأكثر تركيزاً (0,96 ppb)، بينما الكلورور فهو يمثل أقل العناصر تركيزاً في نواة التمر (0,018 ppb).

2. أجهزة القياس وآليات المعايرة

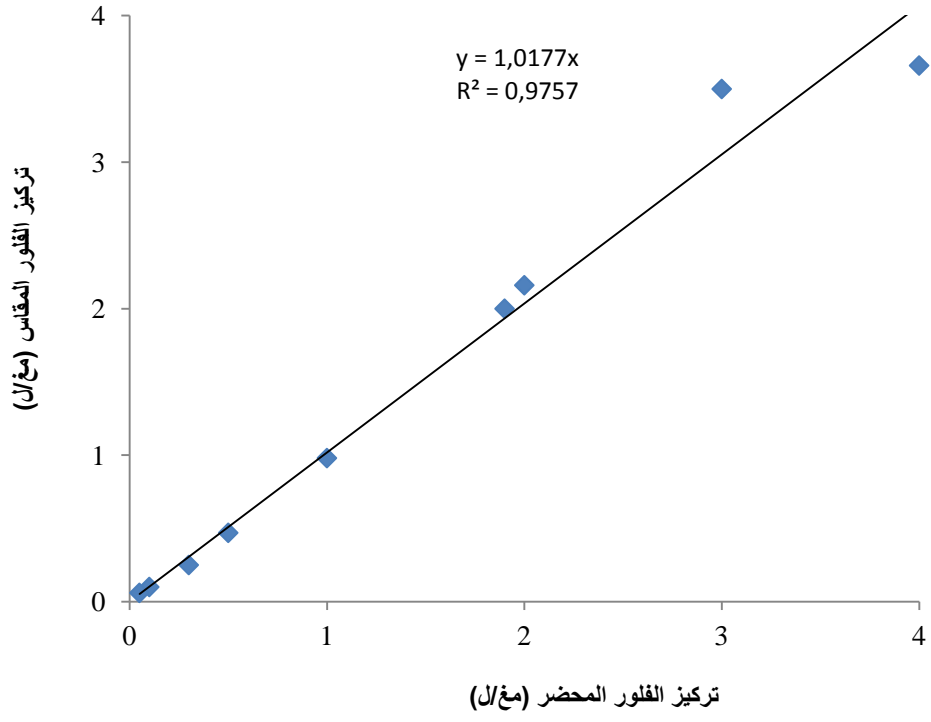
1.2. معايرة شوارز الفليورور

تم بطريقة مطياف الأشعة فوق البنفسجية (Spectrophotomètre DR 2800) (شكل 16).



الشكل 16. جهاز مطياف الأشعة فوق البنفسجية

بعد ضبط الجهاز (شكل 17)، يعدل صفر الجهاز بملء الأنبوب بالماء المقطر (10 ملل)، ثم نضيف 2 ملل من الكاشف "SPADNS"، ذو اللون الأحمر الذي يظهر عند مزج العينة مشكلاً معقداً مع أيونات الفليورور (شكل 18). بعد الرج توضع الأنبوبة في الجهاز، ثم نشغل الجهاز مؤقتاً لمدة دقيقة. بعد رنين الجهاز، نضغط على رمز الصفر، ثم نملأ أنبوبة ثانية بمياه العينة المراد معايرتها (10 ملل) مع إضافة 2 ملل من الكاشف (SPADNS)، بعد الرج توضع العينة في الجهاز، ثم تقرأ النتيجة على الشاشة (مغ/ل).



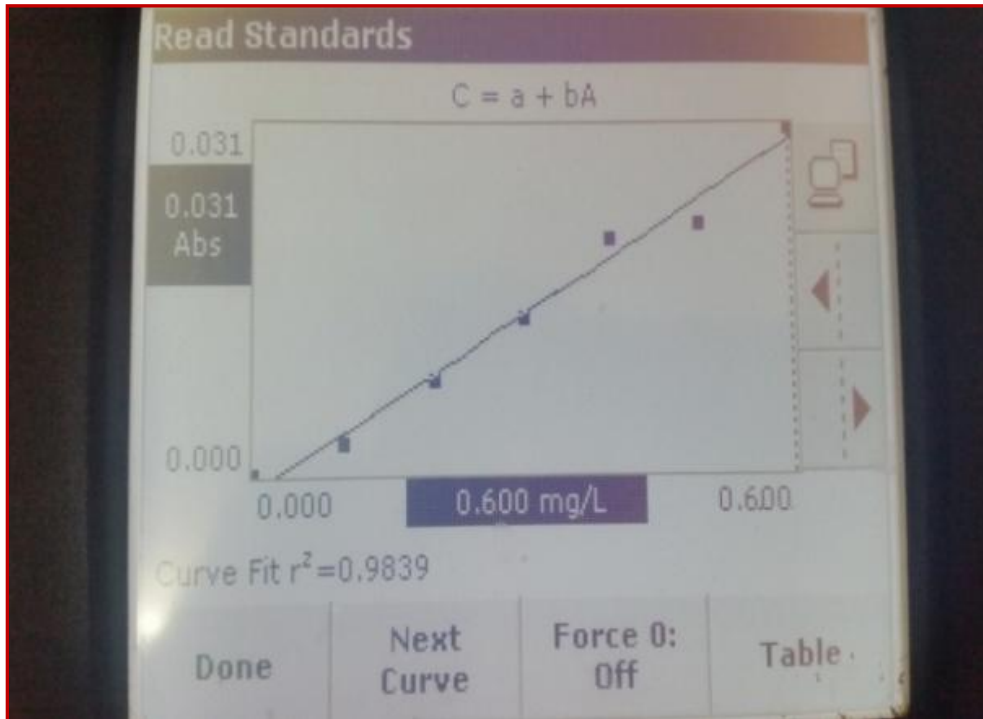
الشكل 17. ضبط الجهاز لعنصر الفلور



الشكل 18. عينة الماء مع الكاشف

2.2. معايرة شوارد الحديد

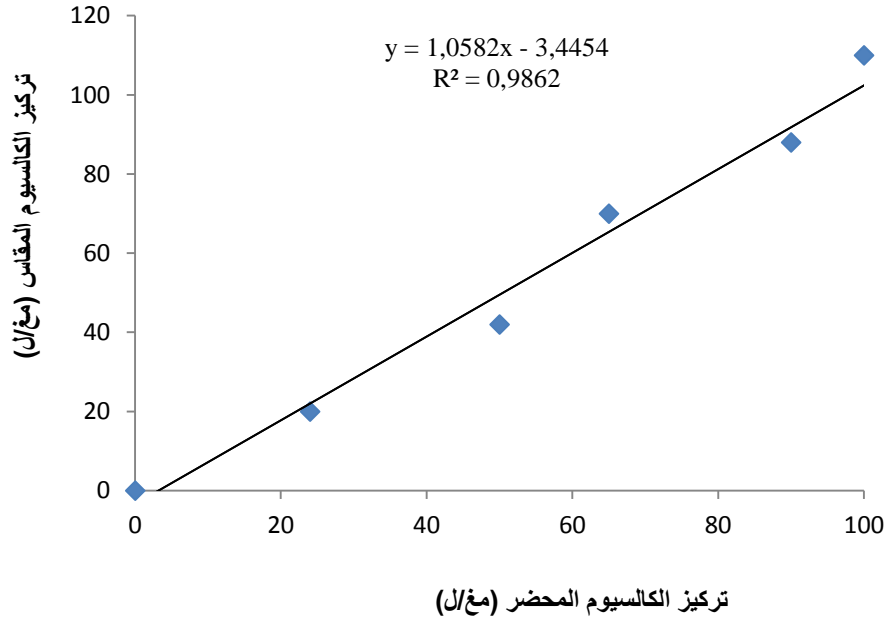
بعد ضبط جهاز مطياف الأشعة فوق البنفسجية لعنصر الحديد (شكل 19)، يعدل صفر الجهاز بوضع أنبوبة (25 ملل) من الماء المقطر، ثم يضغط على الصفر. بعد إضافة كيس من الجليل النوعي الخاص بالحديد الثنائي إلى العينة المراد معايرتها (25 ملل)، يشغل الجهاز مؤقتاً لمدة ثلاثة دقائق، ثم توضع العينة في الجهاز، ويضغط على تعليمة (Read) لقراءة تركيز الحديد على الشاشة.



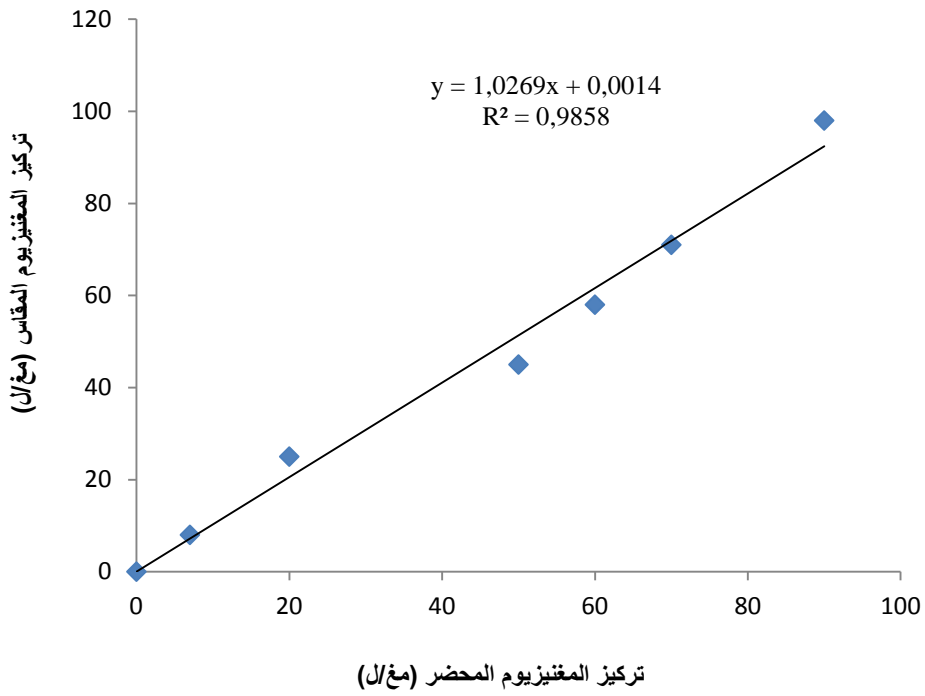
الشكل 19. المنحنى الخاص بالحديد المخزن في الجهاز

3.2. معايرة شوارد الكالسيوم والمغنيزيوم

بعد ضبط جهاز مطياف الأشعة فوق البنفسجية لعنصري الكالسيوم (شكل 20) والمغنيزيوم (شكل 21)، نضيف 1 ملل من الكاشف و 1 ملل من المحلول القاعدي في العينة المراد معايرتها (100 ملل). بعد تحضير ثلاثة أنابيب (10 ملل)، نضيف في الأولى قطرة من مركب "EDTA"، وفي الثانية قطرة من الكاشف "EGTA"، توضع العينة الأولى في الجهاز ويضغط على الصفر، ثم نضع الأنبوبة الثانية فيسجل الجهاز تركيز المغنيزيوم (mg/l de CaCO_3). في الأخير توضع العينة الثالثة فيشير الجهاز إلى تركيز الكالسيوم (mg/l de CaCO_3).



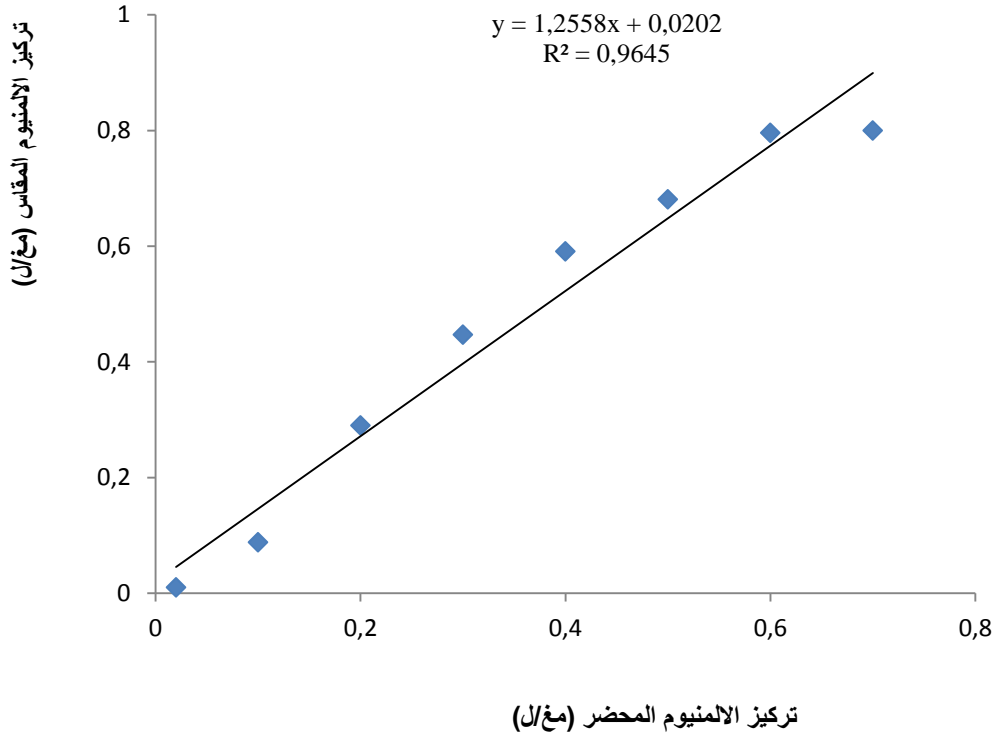
الشكل 20. ضبط الجهاز لعنصر الكالسيوم



الشكل 21. ضبط الجهاز لعنصر المغنيزيوم

4.2. معايرة شوارد الألمنيوم

بعد ضبط جهاز مطياف الأشعة فوق البنفسجية (شكل 22)، نضيف مع الرج كبسولة من الحمض (Acide ascorbique)، وكبسولة من مركب الألمنيوم (Réactif aluminan Alu Ver 3) في 50 ملل من العينة المراد معايرتها. تؤخذ عينة بحجم 25 ملل، ثم يضاف إليها كبسولة ثالثة من مزيل اللون (Décolorante Bleaching). بعد تشغيل الجهاز مؤقتا (3 دقائق، 30 ثانية، 15 دقيقة)، توضع أولا العينة المحضرة ويضغط على الصفر، ثم نضع 25 ملل المتبقية من عينة في الجهاز لقراءة تركيز الألمنيوم.



الشكل 22. ضبط الجهاز لعنصر الألمنيوم

5.2. قياس الدليل الهيدروجيني والناقلية الكهربائية

لمتابعة تطور الدليل الهيدروجيني (pH)، وفق أزمنة مختلفة للعينات المدروسة، تم استعمال جهاز من نوع "AD 110" (شكل 23). بعد غسل مسرى الجهاز بالماء المقطر والتجفيف بورق الترشيح، يضبط الجهاز بمحاليل قياسية (9، 7، 4 pH). أما جهاز قياس الناقلية الكهربائية من نوع "HANNA HI 8733"، يضبط بمحاليل مرفقة مع الجهاز (شكل 24).



الشكل 24. جهاز قياس الناقلية الكهربائية



الشكل 23. جهاز قياس الدليل الهيدروجيني

الفصل الخامس: نتائج وتحاليل

الفلورور من العناصر المفيد للصحة (تقوية الأسنان ومقاومة التسوس)، إلا أن تناوله بكميات تفوق التركيز المسموح به (1,5 مغ/ل) يؤدي إلى أعراض مرض الفلوروز (Fluorose). مناطق الجنوب الجزائري، خاصة الشرقية منها (ورقلة، تقرت، الوادي،) من بين المناطق الأكثر عرضة لهذا المرض. النمط الغذائي، شرب الشاي وأكل التمر خاصة، واستهلاك مياه غنية بالفلورور هي من أهم العوامل المساهمة في انتشار هذا المرض "الصامت".

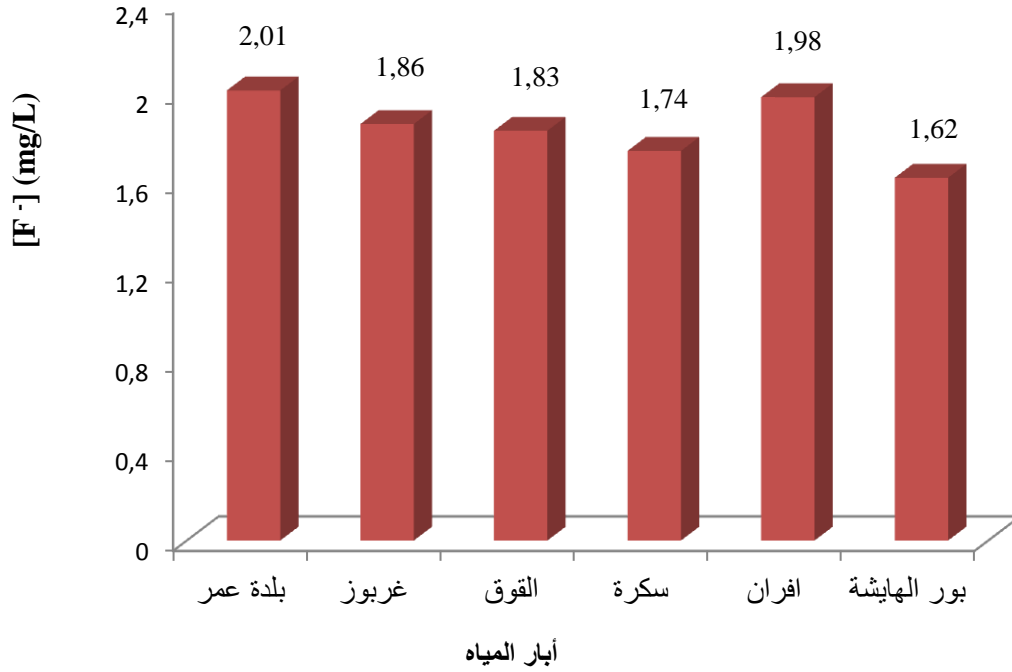
1. تركيز الفلورور في مياه الشرب

المياه المدروسة، تم تعبئتها من سبعة وعشرون (27) بئرا، ستة (06) منها تستغل من طبقة الميوليبوسان (شكل 25)، وأربعة عشرة (14) من طبقة السينونيان (شكل 26)، وسبعة (07) آبار من طبقة الألبان (شكل 27).

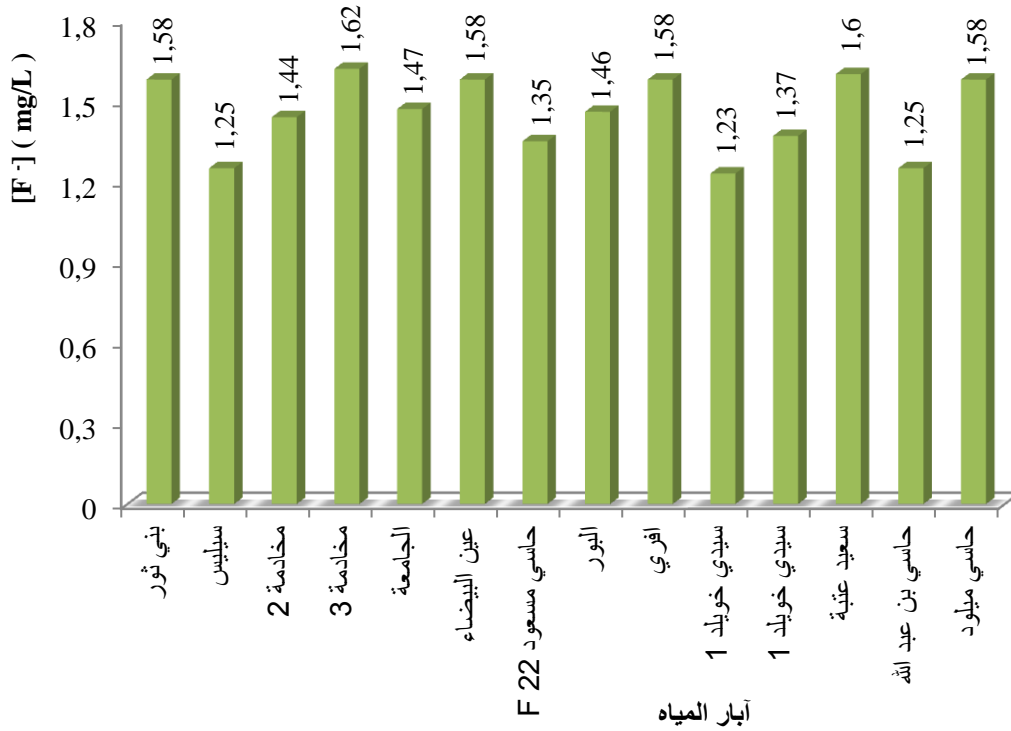
تركيز الفلورور في مياه هذه الآبار، يتأرجح بين 0,7 و 2 مغ/ل. هي تراكيز طبيعية، ناتجة احتمالا من خاصية الذوبانية للفلورور الخاص بالتركيبية الجيولوجية للخزانات الجوفية. الكثير من الأبحاث، بينت بأن التركيز الطبيعي للفلورور في المياه يتغير بنسب كبيرة بدلالة البيئة الجيولوجية لمصدر المياه، بسرعة جريان المياه في الخزانات الجوفية [76]، بذوبانية مركبات الفلورور [30]، بالقدرة الكيميائية للمياه على ذوبان الفلورور [46]، بدرجة حرارة التفاعل بين المياه والصخور [64]، و إلى طبيعة الصخور المكونة للخزان المائي [40] وعمق المياه المستغلة [12].

مياه آبار طبقتي الميوليبوسان (شكل 25) والسينونيان (شكل 26)، الأكثر استغلالا في المنطقة، هي التي تحتوى على أعلى تركيز. بينت نتائج تحاليل المياه على أن 60% من الآبار المستغلة، يفوق تركيزها من أيون الفلورور معايير المنظمة العالمية للصحة (1,5 مغ/ل). كما نسجل أن كل مياه آبار طبقة الميوليبوسان (شكل 25)، يفوق تركيزها من أيون الفلورور معايير المنظمة العالمية للصحة، بينما أكثر من 42% من مياه آبار طبقة السينونيان (شكل 26)، يزيد تركيزها من الفلورور

على التركيز المسموح به. علما أن نسبة تفوق 57%، بتركيز يفوق 1,5 مغ/ل من أيون الفلورور، قد تم تسجيلها سابقا بالمنطقة [22] [73] [45] [47] [94].

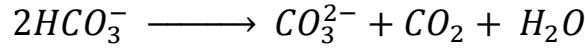


شكل 25. تغيرات تركيز الفلورور في مياه آبار طبقة ميوبليوسان

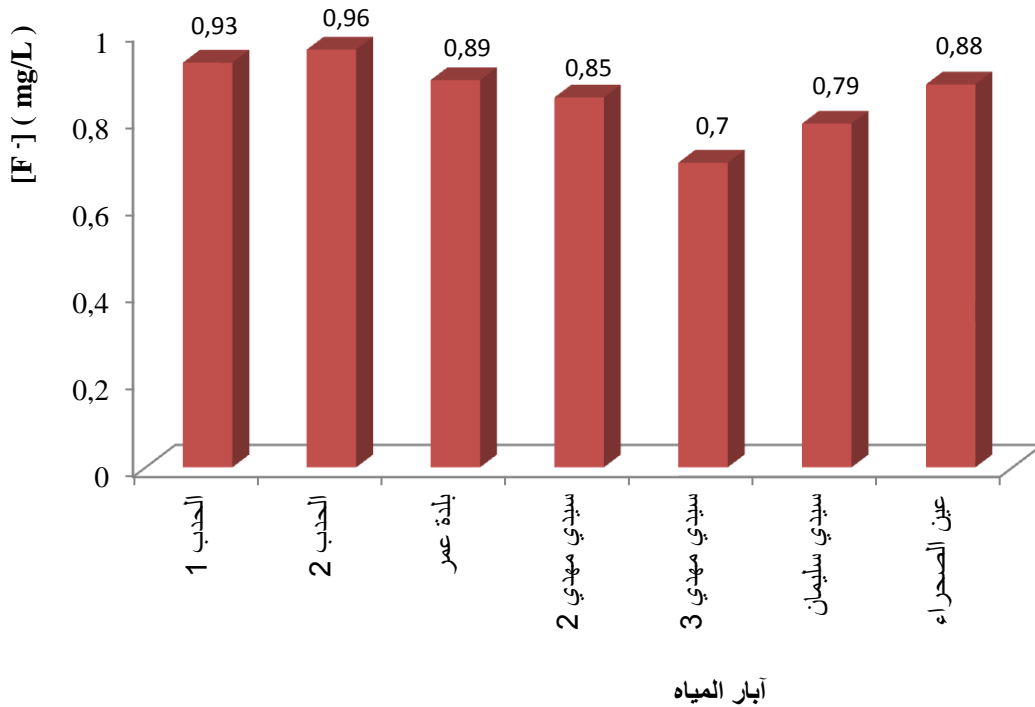
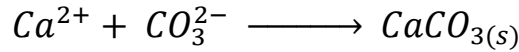


شكل 26. تركيز عنصر الفلورور في مياه آبار طبقة سينونيان

بينما مياه آبار طبقة الألبان (شكل 27)، فإن تركيزها من أيون الفلورور أقل من التركيز المسموح به (1,5 مغ/ل). نرجع ذلك إلى تأثير درجة حرارة المياه وترسب أيون الفلورور مع الكربونات. في درجة حرارة مياه طبقة الألبان (55 إلى 60 م°)، تتحول البيكربونات (HCO_3^-) إلى كربونات (CO_3^{2-})، وفق التفاعل التالي:



أما أيون الفلورور (F^-)، فيترسب بواسطة ادمصاصه على سطح جزيئات كربونات الكالسيوم ($CaCO_3$) الذي من خصائصه أن الشحنة السائدة لسطحه موجبة، وبالتالي ادمصاصه لأيون الفلورور وترسبه وفق التفاعل التالي:



شكل 27. تركيز عنصر الفلورور في مياه آبار طبقة الألبان

نشير أن السكان الذين يتزودون من مياه طبقة الألبان الفقيرة من الفلورور (أقل من 1 مغ/ل)، بأن الفلورور الذي توفره الأغذية المستهلكة، الشاي خاصة كافي لتغطية العجز وحماية الأسنان من التسوس. يعتبر الشاي توفير موضعي (livraison localisée) للفلورور بالنسبة لتجفيف الفم [74]، حيث بينت البحوث أن نسبة 34% من فلورور الموجود في الشاي يستفيد منها تجفيف الفم (Cavité buccale).

بينما الفليورور الذي توفره الأغذية المستهلكة، خاصة التمر والبطاطا، تؤمن احتياجات الأغشية العظمية. من جهة أخرى، خاصة في فصل الصيف، فإن السكان الذين يتزودون من مياه طبقة "الميويلبوسان" والتي تركيزها يفوق التركيز المسموح به، فإن معالجة المياه يصبح أكثر من ضروري. أهم الخصائص الفيزيوكيميائية (جدول 11) لمياه بئر بلدية عمر والمخادمة 3، تبين أنه باستثناء عنصري الحديد والمغنيزيوم، فإن تركيز أهم العناصر الكيميائية لهذه المياه يفوق تركيزها معايير النظام الجزائري. عسرة المياه جد مرتفعة، فهي في بئر بلدية عمر (188,3 °F) أكبر من ثلاثة (3) مرات المعيار الوطني والدولي (50 °F).

جدول 11. الخصائص الفيزيوكيميائية لمياه بئر بلدية عمر والمخادمة 3

العناصر	الوحدة المستعملة	بئر بلدية عمر	بئر مخادمة 3	معايير النظام الجزائري
Ca ²⁺	مغ/ل	529,05	244,48	200
Mg ²⁺		134,5	119,09	150
Na ⁺		741	532	200
Fe ²⁺		0,1	0,09	0,3
K ⁺		31	30	20
F ⁻		2,01	1,62	1,5
Cl ⁻		1014,3	665,5	500
HCO ₃ ⁻		518,5	127,63	-
SO ₄ ²⁻		1475	1350	400
عسرة المياه		(°F)	188,3	110,74
الملوحة	%	3	1,9	-
pH	-	7,5	7,1	8,5 - 6,5
CE	mS/Cm	4,61	3,58	2,8
Température	°C	20,4	27	25
تدفق البئر	لتر/ثانية	-	26	-

1.1 التركيز الملائم (dose optimale) للفلورور في مياه الشرب

الاستهلاك المستمر والمنظم لمياه عالية التركيز من الفلورور تؤدي إلى خطورة مرض الفلوروز [59] [93]. نقدر [37]، على أن التركيز اليومي الذي يفوق 8 مغ من الفلورور عند البالغ هو مضر، وان توفيرا أدنى من 0,1 مغ/كغ من الوزن الجسماني [27] يمكن أن يثير عند الرضع حالات بسيطة من الفلوروز.

إذا كان في المناطق المعتدلة [23]، التركيز الحدي من الفلورور الذي يؤدي إلى أضرار هو من 1,4 إلى 1,6 مغ/ل، ففي المناطق الحارة، فان المنظمة العالمية للصحة تنصح وتوصي بتركيز ملائم من الفلورور يكون أقل من 1 مغ/ل في مياه الشرب. مع ذلك، وبالأخذ بعين الاعتبار قساوة المناخ، وخاصة التعرق لدى الإنسان المؤديين إلى الاستهلاك الكبير للمياه، وبالنتيجة إلى تركيز (accumulation) ايون الفلورور في الجسم، وبالنظر إلى كمية الفلورور التي توفرها الأغذية المستهلكة والسمومية الكبيرة للفلورور، خاصة لمرضى السكري [13] أكثر عددا بمنطقة الدراسة، يبدو أن تطبيق هذه الجرعة الوسطى غير ملائم في منطقة الدراسة، حتى بالنسبة للسكان المزودون بمياه فقيرة من الفلورور. إن حساب وتحديد التركيز المرجعي الملائم، هو أكثر من ضروري. هذا الأخير يتم حسابه وفق علاقة [29]، التي تعطي التركيز الملائم (D) بدلالة درجة الحرارة العليا الوسطى للجو (T_m en °F):

$$D (mg/l) = \frac{0,34}{-0,038 + 0,0062 \times T_m}$$

بالنسبة لدرجة حرارة وسطى سنوية قدرها $22,7^{\circ}\text{C}$ ($72,86^{\circ}\text{F}$)، تم تسجيلها خلال العشرون سنة الماضية (1994 - 2014)، فان التركيز الملائم للفلورور، للمياه الصالحة للشرب في منطقة ورقلة، هو 0,8 مغ/ل (الجدول 12) :

جدول 12. التركيز الملائم (مغ/ل) للفلورور للمياه الصالحة للشرب بمنطقة ورقلة

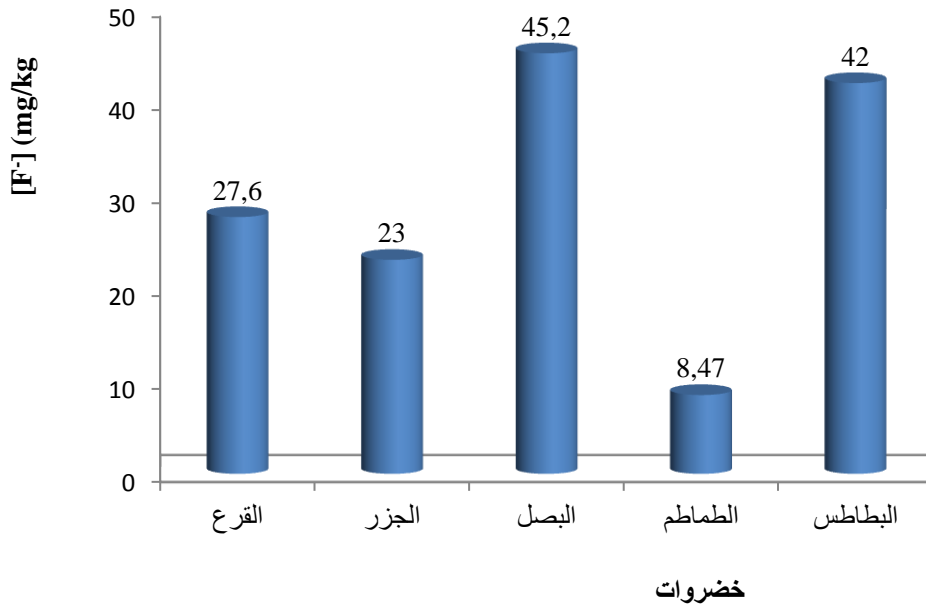
الشهر	جانفي	فيفري	مارس	أفريل	ماي	جوان	جويلية	أوي	سبتمبر	أكتوبر	نوفمبر	ديسمبر	المعدل
$T^{\circ}\text{C}$	11,1	13,7	17,2	21,1	26,2	32,0	34,9	34,9	30,0	23,7	16,1	12,0	22,7
$T^{\circ}\text{F}$	51,85	56,66	62,96	69,98	79,16	89,6	94,82	94,82	86,0	74,66	60,98	53,59	72,86
Dose	1,2	1,1	1,0	0,9	0,8	0,7	0,6	0,6	0,7	0,8	1,0	1,2	0,8

2. تركيز الفليورور في أهم الأغذية المستهلكة في المنطقة

عمليا، المادة المدروسة هي من أهم المواد المستهلكة بالمنطقة، والتي تتكون أساسا من الخضر (قرع، جزر، بصل، بطاطس، طماطم) والفواكه (التمر، البطيخ، البرتقال، الموز، التفاح) والحبوب (شعير، قمح، عدس، فاصوليا، حمص ...) والشاي.

1.2. تركيز الفليورور في أهم الخضر المستهلكة

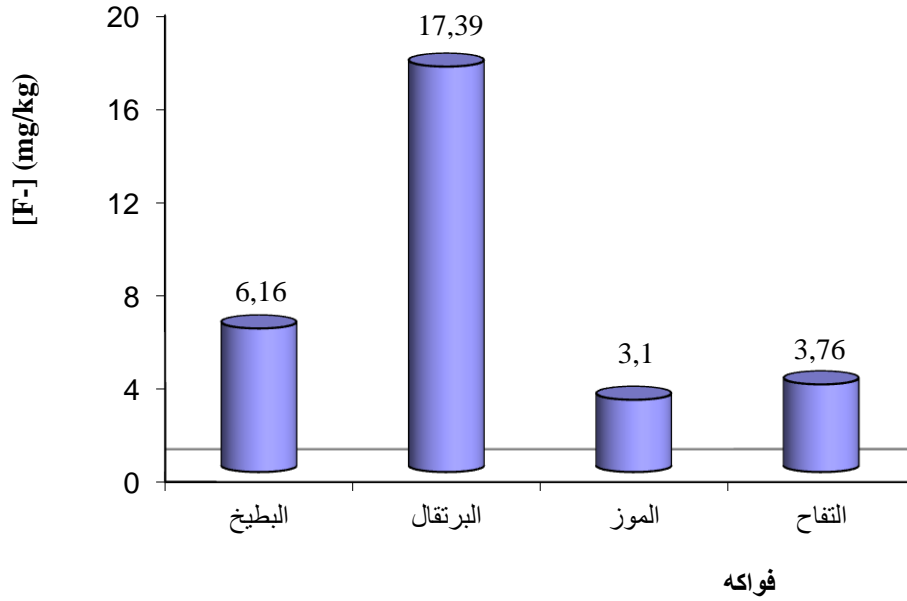
أهم الخضر المستهلكة في مدينة ورقلة (قرع، جزر، بصل، بطاطس، طماطم) والتي تم دراستها، تم انتقائها لاحتوائها على عدة فيتامينات (فيتامين أ، فيتامين ج، فيتامين ب 1، فيتامين ب 2، فيتامين ب 6، فيتامين د، فيتامين و)، و معادن (الحديد، المغنيزيوم ...) ونسبة عالية من المياه [98]، وتحتوي على تراكيز مختلفة من الفليورور (شكل 28). الأكثر تركيزا (أكثر من 45 مغ/كغ) تم تسجيلها في البصل، بينما الأقل تركيزا (أقل من 8,5 مغ/كغ) سجلت في الطماطم.



شكل 28. تركيز ايون الفليورور في أهم الخضروات المستهلكة بمنطقة ورقلة

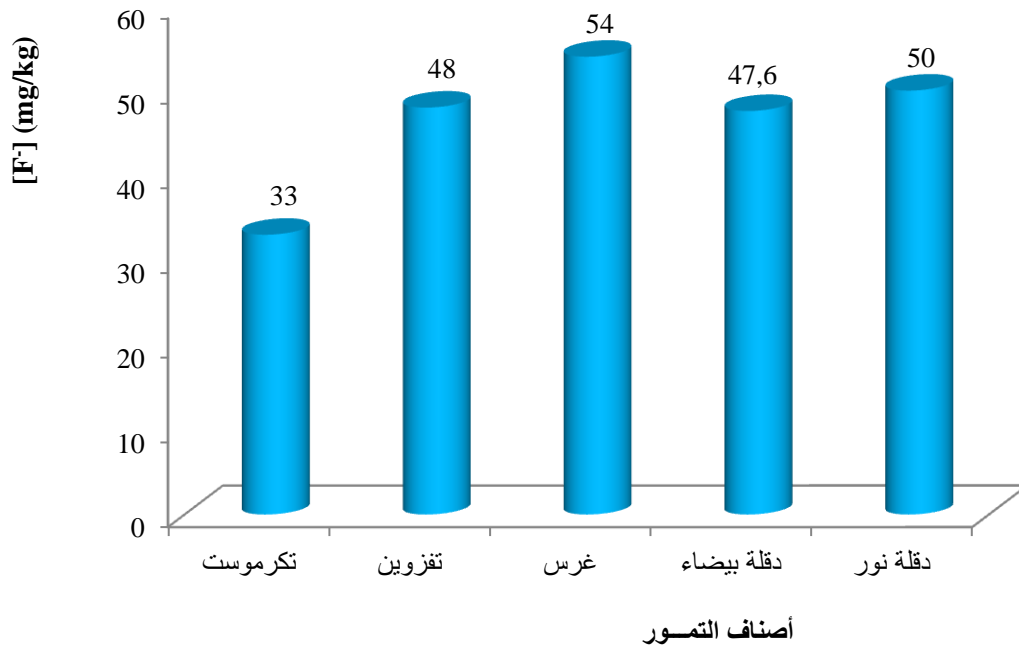
2.2. تركيز الفليورور في أهم الفواكه المستهلكة

بالنسبة لأهم الفواكه (التمر، البطيخ، البرتقال، الموز، التفاح) المستهلكة، تم دراستها لأهميتها الغذائية ولكثرة استهلاكها بالمنطقة. تركيزها من الفليورور يتراوح بين 3,1 مغ/كغ في فاكهة الموز إلى 17,4 مغ/كغ في فاكهة البرتقال (شكل 29).



شكل 29. تركيز ايون الفليورور في أهم الفواكه المستهلكة

أما بالنسبة للتمر، أهم المنتجات الزراعية بالمنطقة، ومن أساسيات النمط الغذائي لسكان الجنوب لغناه بالعناصر المغذية (فيتامينات، معادن)، فإن كمية الفليورور التي تحتويها أهم أصناف التمور (الغرس، دقلة نور، دقلة بيضاء، تكرموست وتقزوين) (شكل 30)، تتغير من 33 إلى 54 مغ/كغ. الأكثر تركيزا (54 مغ/كغ) تم تسجيله في فصيلة الغرس، والأقل تركيزا (33 مغ/كغ) في صنف تكرموست. من هذا البحث، نستنتج أن أيون الفليورور من أهم المعادن التي تمتصها أشجار النخيل من مياه السقي وتربة المنطقة (جدول 13). الفليورور الذي يوجد في التربة يمكن أن يمتص على مستوى النبات المزروعة على هذه التربة [36] [19] [56].



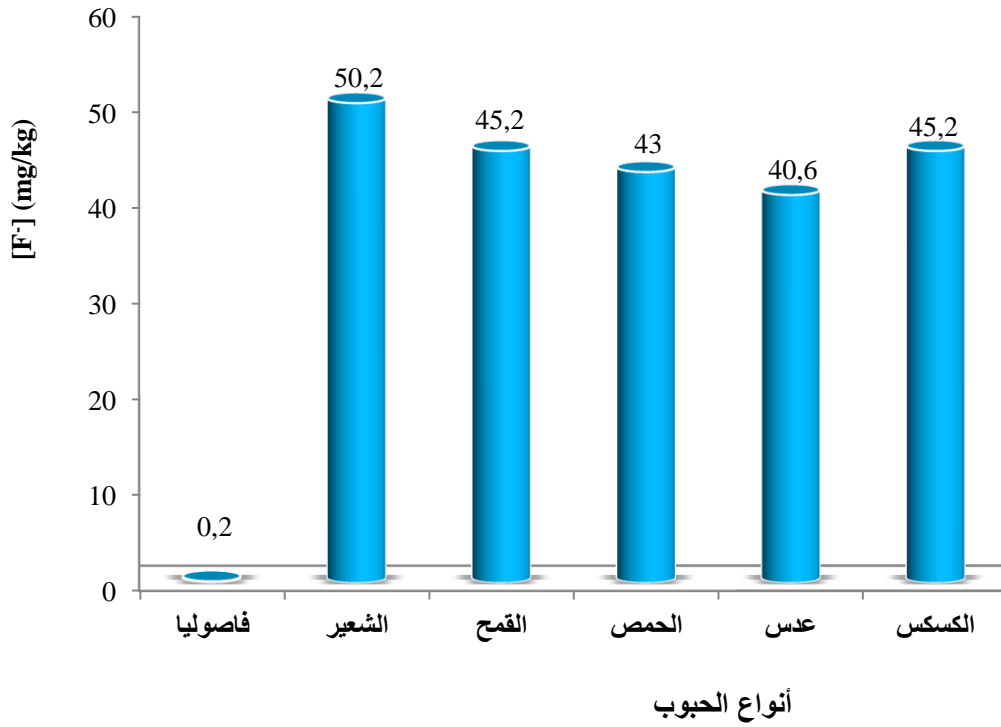
شكل 30. تركيز ايون الفلورور في أهم أنواع التمور

جدول 13. تركيز الفلورور في تربة ورقلة [45]

تركيز الفلورور (مغ/ل)		عمق التربة (م)
التربة غير المسقية	التربة المسقية	
1,01	1,31	على السطح
1,76	1,60	0,5
2,18	1,83	1

3.2. تركيز الفلورور في أهم الحبوب المستهلكة

تعد الحبوب من مصدر النشويات والتوازن الغذائي للجسم. في أهم الحبوب المستهلكة في ولاية ورقلة (شعير، قمح، عدس، فاصوليا، حمص ...)، تم تسجيل ألى تركيز للفلورور في الشعير (50 مغ/كغ)، بينما أقل تركيز (0,2 مغ/كغ) تم تسجيله في حبوب الفاصوليا (شكل 31). بالنسبة للسكان المزودون بالمياه الفقيرة بالفلورور، ينصح باستهلاك حبوب الفاصوليا.



شكل 31. تركيز الفلورور في أهم الحبوب المستهلكة لمنطقة ورقلة

4.2. تركيز الفلورور في الشاي

الشاي، الأخضر خصوصا، مشروب سكان الجنوب بامتياز، يتم تناوله من مرتين إلى ثلاثة في اليوم. أوراقه غنية بعنصر الفلورور والتي يسهل تحريره أثناء الغليان، بتراكيز تختلف، بالتسلسل حسب نوعية الشاي والجرعة (جدول 14).

جدول 14. تركيز أيون الفلورور في مختلف أنواع الشاي الأخضر [47].

نوعية الشاي	ماء مقطر			ماء الحنفية		
	الجرعة 1	الجرعة 2	الجرعة 3	الجرعة 1	الجرعة 2	الجرعة 3
chunmée 41022	1,08	0,41	0,33	2,21	1,15	0,93
chunmée A9380	1,47	1,07	0,58	2,38	1,52	0,95
chunmée 9371	1,70	1,24	0,82	2,80	1,82	1,39
Safinet E'sahra 061166	1,73	1,26	0,92	2,88	1,95	1,44
Floria 41022	1,69	1,22	0,86	2,46	1,63	0,95
Roide Sahara 41022	0,53	0,36	0,31	1,82	1,21	0,76

لمعرفة تركيز الفلورور في الشاي، تم تحضير المشروب بإستعمال الماء المقطر، تم تسجيل تركيز يتراوح بين 2,1 مغ/ل في التحضيرة الأولى إلى 0,86 مغ/ل في التحضيرة الثالثة. حتى وان كان تركيزه يتناقص مع تحضير الشاي، فان البالغ الذي لا يستهلكه إلا مرة واحدة في اليوم، يتناول إجمالاً 4,11 مغ/ل. دون الأخذ بعين الاعتبار تركيز الفلورور في المواد الغذائية المستهلكة بالمنطقة، فان الاستهلاك اليومي للشاي يمكن أن يطور مرض الفلوروز (Fluorose) لدى الأشخاص الذين يستهلكونه بكمية كبيرة [87]. في الصين، بينت البحوث [16]، أن للشاي آثار سلبية على صحة الإنسان، بل أكثر خطورة مقارنة باستهلاك الماء.

3. تقدير حصيلة الفلورور المستهلكة يوميا

1.3. النظام الغذائي في ولاية ورقلة

لمعرفة النمط الغذائي لسكان ولاية ورقلة، وضعت مجموعة من الأسئلة على شكل استبان، تم من خلاله تسجيل (جدول 15)، أن استهلاك سكان المنطقة من مياه الحنفية يفوق 29%، واستهلاك التمر من 50 إلى 100 غ يقدر بأكثر من 89%، بينما استهلاك الشاي بأكثر من كأسين يفوق 65%.

الجدول 15. نتائج الاستبيان حول أهم الأغذية والسوائل المستهلكة في ولاية ورقلة

نسب أهم الأغذية و السوائل المستهلكة			
نوع الماء	حنفية		معدني
	محلولة	معدني	محلولة
التمر	29,09 %	12,72 %	58,18 %
	50 غ	100 غ	أكثر
الشاي	57,3 %	32,58 %	10,11 %
	كأس	كأسين	ثلاثة كؤوس
خضر	34,02 %	30,92 %	12,36 %
	لا	نعم	لا
فواكه	96,96 %	03,03 %	لا
	نعم	لا	لا
حبوب	98,5 %	01,49 %	لا
	نعم	لا	لا
	84,5 %	15,49 %	لا

عمليا من الصعب تقييم حصيلة مدققة لكمية الفليورور المستهلكة يوميا، وذلك لتعدد مصادره الطبيعية. الفليورور موجود في كل الأغذية وبتراكيز متفاوتة في الحبوب [33]، الحوت [54]، الملح [55]، الشاي [47] [17]، التمر [47]، المشروبات [35]، هي الأغذية الأكثر غنا بالفليورور.

بالاعتماد على الاستهلاك اليومي الوسطي لأهم الأغذية المستهلكة، المجموع اليومي للفليورور بالملغرام/اليوم المستهلك من قبل شخص بالغ (Adulte)، تم حسابها وفق العلاقة التالية [32]:

$$Consommation\ totale\ quotidienne = \sum_i C_i I_i$$

i : يمثل استهلاك مصدر الغذاء (غرام/اليوم أو لتر/اليوم)

C : يمثل تركيز الفليورور في مصدر الغذاء (مغ/لتر أو مغ/غرام)

من الجدول 16، نستنتج أن كمية الفليورور المستهلكة يوميا والتي مصدرها المياه الصالحة للشرب، تتغير مع الفصل، من 1,14 مغ/يوم في الشتاء، إلى 5,36 مغ/يوم في الصيف، مع تركيز وسطي قدره ب 3,25 مغ/يوم، أما بالنسبة للشاي فهو 0,6 مغ/يوم. أقل كمية مستهلكة تم تسجيلها من استهلاك التفاح والموز (0,4 مغ/يوم). البطاطس، والتمر أكثر الفواكه استهلاكاً بالمنطقة، سجلت أكبر كمية من الفليورور المستهلك، فهي على التوالي، 12,6 مغ/يوم و 8,7 مغ/يوم. إن الشخص البالغ من سكان المنطقة، يستهلك يوميا بين 39,77 مغ إلى 44 مغ من الفليورور. نسجل أن أكثر من 61% من كمية الفليورور المستهلك يوميا، مصدرها استهلاك البطاطس والتمر والماء. إذا تم إسقاط هذه النتائج على الوزن المتوسط (60 كغ) لبالغ من سكان المنطقة؛ هذا الأخير يستهلك بين 10 و 13 مرة أكبر من التركيز الذي ينصح به والمقدر بين 0,05 - 0,07 مغ/كغ/اليوم [44]. على هذا الأساس ينصح سكان هذه المناطق، خاصة التي مياهها غنية بالفليورور، بعدم استعمال معجون الأسنان الغني بالفليورور والتقليل من استهلاك التمر والفاصوليا والبطاطس وإلى معالجة المياه.

جدول 16. الاستهلاك المتوسط اليومي للبالغ من الفليورور

المصدر	قيم I و C	I (ل/يوم أو كغ/يوم)	C (مغ/ل أو مغ/كغ)	[F ⁻] (مغ/يوم)
ماء	0,70 (شتاء) - 3,3 (صيف)	1,62	5,36- 1,14	
شاي	0,4	1,48	0,59	
تمر	0,2	43,5	8,7	
حبوب	0,1	25,2	2,52	
عجائن	0,1	45,2	4,52	
تفاح	0,10	3,76	0,38	
برتقال	0,11	17,39	1,91	
موز	0,13	3,1	0,40	
بطيخ	0,1	6,16	0,62	
بصل	0,1	45,2	4,52	
بطاطس	0,3	42	12,6	
طماطم	0,25	7,48	1,87	
	المجموع (مغ/يوم)	44 - 39,77		
	المجموع (مغ/كغ/يوم)	0,74 - 0,66		

4. معالجة المياه (تخفيض تركيز الفليورور)

بالنسبة لسكان المنطقة، التي أكثر من 61% من كمية الفليورور المستهلكة يوميا كان مصدره استهلاك البطاطس والتمر والماء، فان معالجة المياه (Défluoruration)، هو البديل الوحيد، للتخفيف من آثار مرض الفليوروز (Fluorose)، لأنه لا يمكن إجبار السكان بعدم تناول الخضر والفواكه، خاصة البطاطس والتمر. بالمقابل، فإذا كانت عدة طرق قد تم تطويرها على مستوى العالم لمعالجة المياه الغنية بالفليورور، والتي تم اختبارها في هذه الدراسة، فان طريقة استعمال الجير بالإضافة إلى سهولة تطبيقها ميدانيا، فإنها حسب عدة باحثين [75] الأحسن اقتصاديا ونجاعة لمعالجة المياه الخفيفة التركيز بالفليورور. كما لها ايجابية إضافية في كونها تعالج في نفس الوقت العسرة الكربوناتية $(Ca(HCO_3)_2$ و $Mg(HCO_3)_2$) للمياه. من الأساليب الفيزيوكيميائية لنزع الفليورور، تم دراسة :

1.4. المعالجة بطريقة الجير (Ca(OH)₂)

تعتمد هذه التقنية على ترسيب أيونات الفلورور على شكل مركب (CaF₂) غير قابل للذوبان. الجير الذي تم استعماله، يتميز بالخصائص المبينة في الجدول 17.

جدول 17. أهم خصائص الجير المستعمل

الصنف	المرجع	التركيز	الشوائب (%)		
			Fe ²⁺	Pb ²⁺	Cl ⁻
Prolabo	22296294	97%	0,030	0,002	0,03
					SO ₄ ²⁻
					0,05

تم تحضير ثمانية (08) عينات لكل من مياه بئر بلدة عمر (طبقة ميوبليوسان) ومياه بئر المخادمة (طبقة سينونيان). العينات بحجم 200 مل، يضاف إليها تراكيز متزايدة من الجير (50، 100، 150، 200، 250، 300، 350، 400 مغ/ل). بعد المزج والتفاعل لمدة ثلاثون (30) دقيقة، يفصل الراسب من كل عينة عن طريق الترشيح بمرشح نفاذيته أقل من 0,45 µm، ثم معايرة أيونات الكالسيوم والمغنيزيوم والفلورور. أهم الخصائص الكيميائية للمياه قبل وبعد المعالجة مبينة في الجدول 18 (مياه بئر بلدة عمر) والجدول 19 (مياه بئر المخادمة 3).

الجدول 18. نتائج معالجة مياه بئر بلدة عمر بطريقة الجير

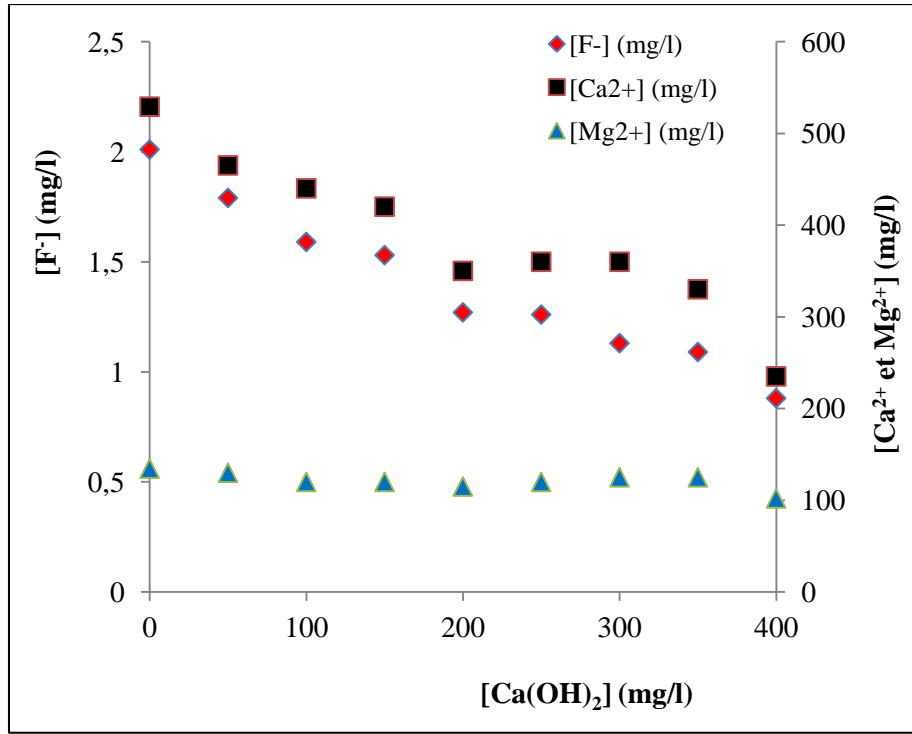
العنصر	العينة	ماء خام	عينة 1	عينة 2	عينة 3	عينة 4	عينة 5	عينة 6	عينة 7	عينة 8
[Ca(OH) ₂] (mg/l)		0	50	100	150	200	250	300	350	400
[F ⁻] (mg/l)		2,01	1,79	1,59	1,53	1,27	1,26	1,13	1,09	0,88
[Ca ²⁺] (mg/l)		529,05	465	440	420	350	360	360	330	235
[Mg ²⁺] (mg/l)		134,5	130	120	120	115	120	125	125	102
[Fe ²⁺] (mg/l)		0,1	0,11	0,1	0,08	0,1	0,11	0,12	0,11	0,11
TH (°F)		188,3	170,4	160	137,5	135,4	140	142,1	134,6	108,8

الجدول 19. نتائج معالجة مياه بئر مخادمة 3 بطريقة الجير

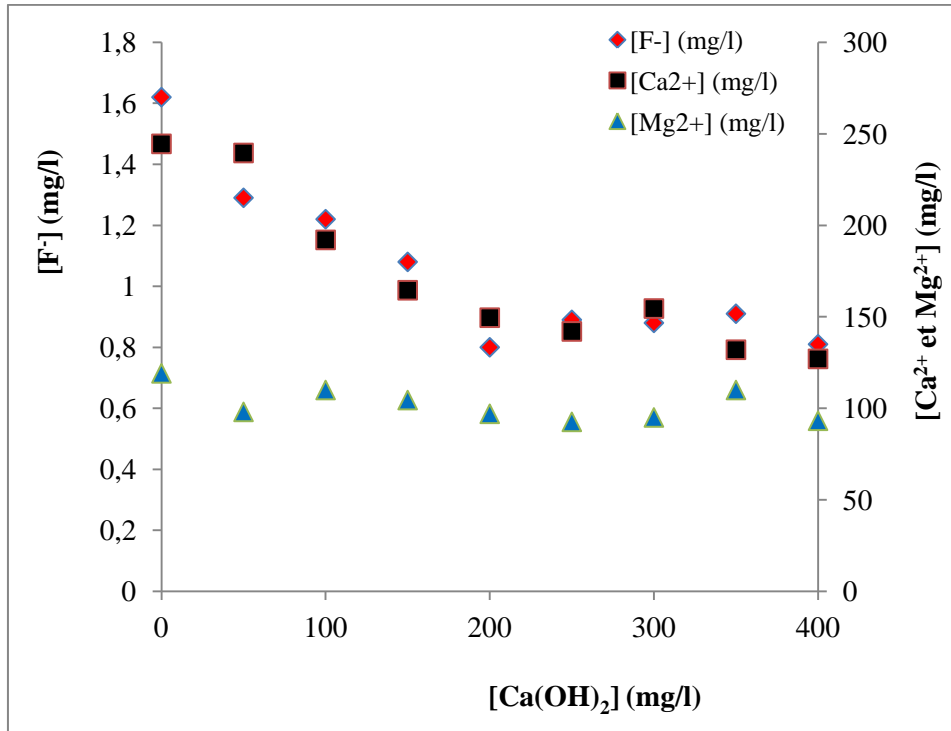
العنصر	العينة	ماء خام	عينة 1	عينة 2	عينة 3	عينة 4	عينة 5	عينة 6	عينة 7	عينة 8
[Ca(OH) ₂] (mg/l)		0	50	100	150	200	250	300	350	400
[F ⁻] (mg/l)		1,62	1,29	1,22	1,08	0,8	0,89	0,88	0,91	0,81
[Ca ²⁺] (mg/l)		244,48	239,5	192	164,5	149,5	142	154,5	132	127
[Mg ²⁺] (mg/l)		119,09	98,05	110	104,5	97	92,6	95	110	93,2
[Fe ²⁺] (mg/l)		0,09	0,08	0,12	0,12	0,11	0,08	0,12	0,11	0,12
TH (°F)		110,74	100,7	93,83	84,66	77,79	70,32	78,2	78,83	74,32

من الجدول 18 وشكل 32 (مياه بئر بلدة عمر)، نستنتج تلازم انخفاض كل من تركيز الكالسيوم والمغنيزيوم مع ايون الفلورور. عنصر الكالسيوم انخفض بأكثر من 55%، من 529 مغ/ل إلى 235 مغ/ل، والمغنيزيوم بأكثر من 24%، من 134 مغ/ل إلى 102 مغ/ل. بينما انخفض تركيز الفلورور بأكثر من 56%، من 2 مغ/ل إلى 0,88 مغ/ل. أما بالنسبة لمياه بئر مخادمة 3 (الجدول 19 وشكل 33)، فنسجل انخفاض في تركيز الكالسيوم بنسبة تفوق 48%؛ من 244 مغ/ل إلى 127 مغ/ل، والمغنيزيوم إلى ما يقارب 22%؛ من 119 مغ/ل إلى 93 مغ/ل، بينما انخفض تركيز الفلورور بـ 50%، من 1,6 إلى 0,8 مغ/ل. هذه المردودية المتوسطة، يمكن إرجاعها إلى محدودية فعالية الجير كما سجل ذلك عدة باحثين [79]. الارتفاع الطفيف للحديد (0,03 مغ/ل) في الماء، مرتبط بوجوده في تركيبة الجير المستعمل (جدول 16).

بتطبيق تركيز الفلورور المسموح به في مياه الشرب (1,5 مغ/ل)، نستنتج أن تركيز الجير المناسب هو 150 مغ/ل بالنسبة لمياه بئر بلدة عمر، و بأقل من 50 مغ/ل بالنسبة لمياه بئر مخادمة 3، حيث من خلاله تم تخفيض تركيز الفلورور في مياه بئر بلدة عمر من 2,01 إلى 1,53 مغ/ل، ومن 1,62 إلى 1,29 مغ/ل بالنسبة لمياه بئر مخادمة 3. نرجع ذلك إلى تأثير نوعية ماء البئر، حيث نسجل الفارق الكبير في تركيز الكالسيوم في كل من مياه بئر بلدة عمر ومياه بئر المخادمة 3، على التوالي 529 و 244 مغ/ل.

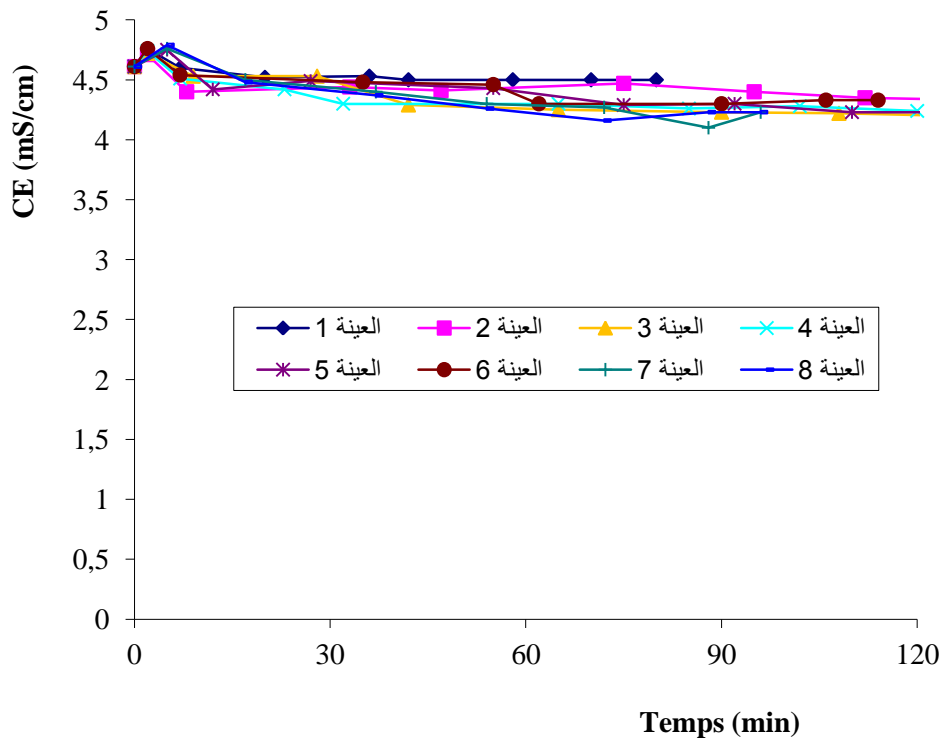
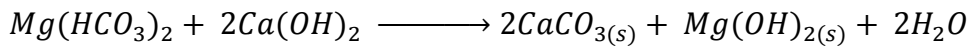
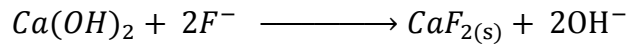
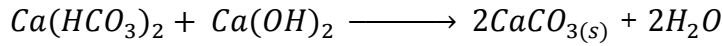


شكل 32. تطور تركيز ايونات الكالسيوم والمغنيزيوم والفليورور لمياه بئر بلدة عمر بدلالة الجير

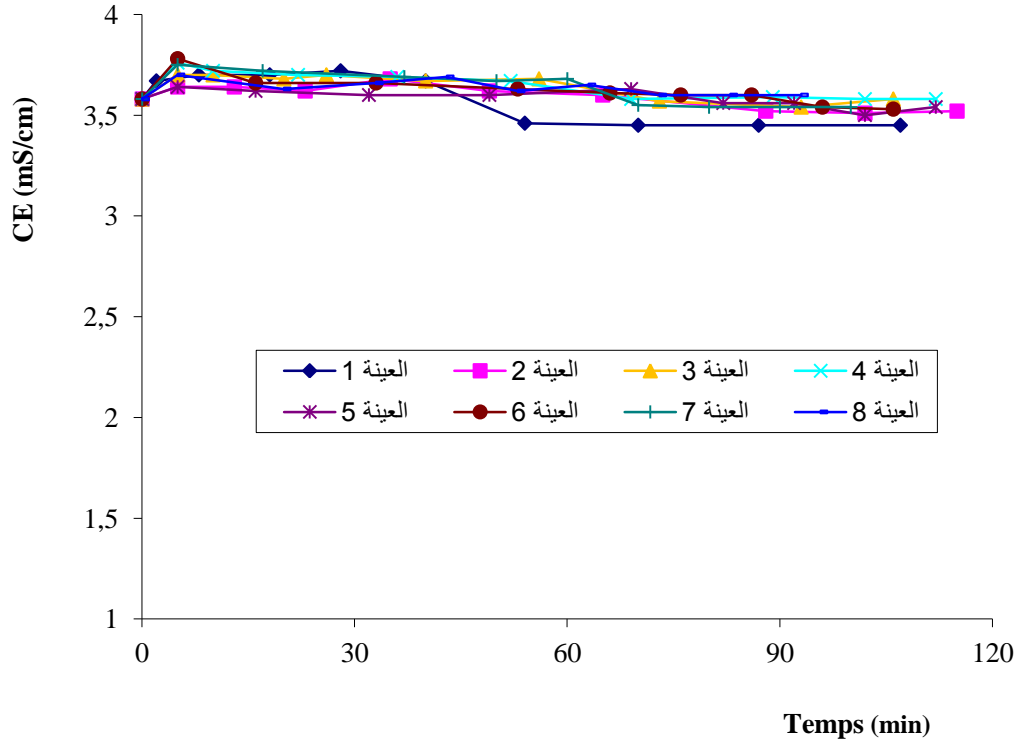


شكل 33. تطور تركيز ايونات الكالسيوم والمغنيزيوم والفليورور لمياه بئر مخادمة 3 بدلالة الجير

متابعة تغيرات الناقلية الكهربائية (شكل 34 و 35) والدليل الهيدروجيني (شكل 36 و 37) لتفاعل الجير مع الماء بدلالة زمن التفاعل (0 إلى 120 دقيقة) في مياه بئر بلدة عمر وبئر مخادمة 3، مكننا من تحديد زمن التفاعل المثالي. من الشكل 34 (مياه بئر بلدة عمر) والشكل 35 (مياه بئر مخادمة 3)، نسجل بعد إضافة الجير مباشر، ارتفاع للناقلية الكهربائية في مياه بئر بلدة عمر من 4,61 إلى 4,72 mS/cm، ومن 3,58 إلى 3,67 mS/cm بالنسبة لمياه بئر مخادمة 3. نفس الظاهرة إلى الزيادة في تركيز كل من أيونات الكالسيوم (Ca^{2+}) والهيدروكسيد (OH^-) الناتجتين من ذوبان الجير في المياه. النظام (system) يصل إلى توازنه بعد ثلاثون (30) دقيقة تقريبا من زمن التفاعل الماء مع الجير، مؤشرا إلى نهاية التفاعل بترسب أملاح الكالسيوم ($CaCO_3, CaF_2$) والمغنيزيوم ($Mg(OH)_2$)، وفق التفاعلات التالية:

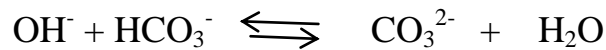


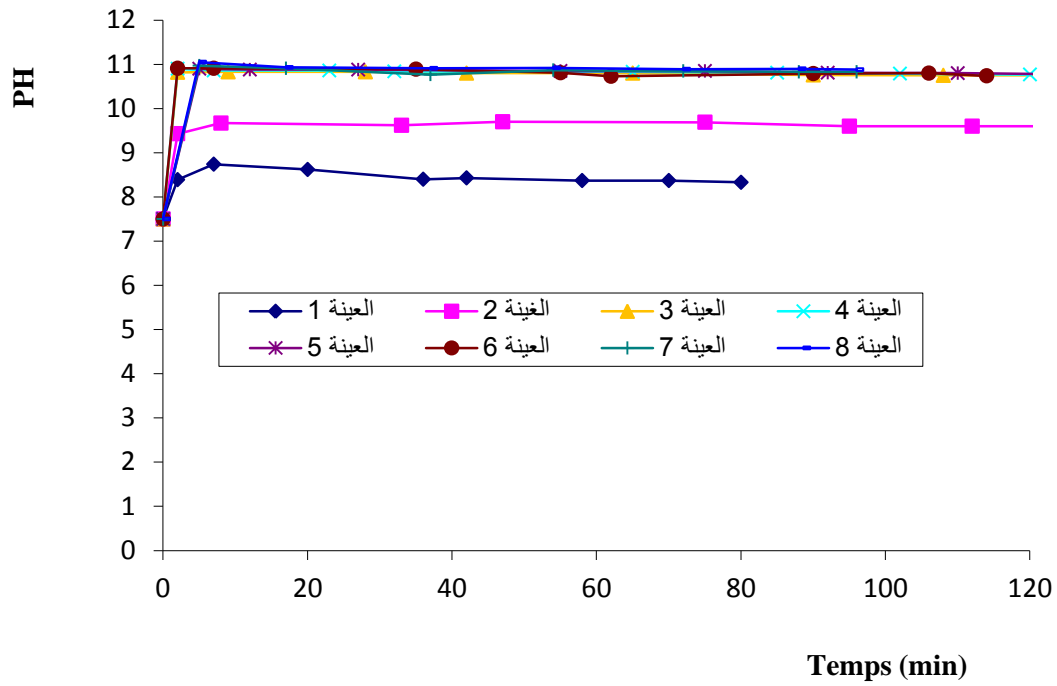
شكل 34. تغيرات الناقلية الكهربائية بدلالة الزمن بإضافة الجير لمياه بئر بلدة عمر



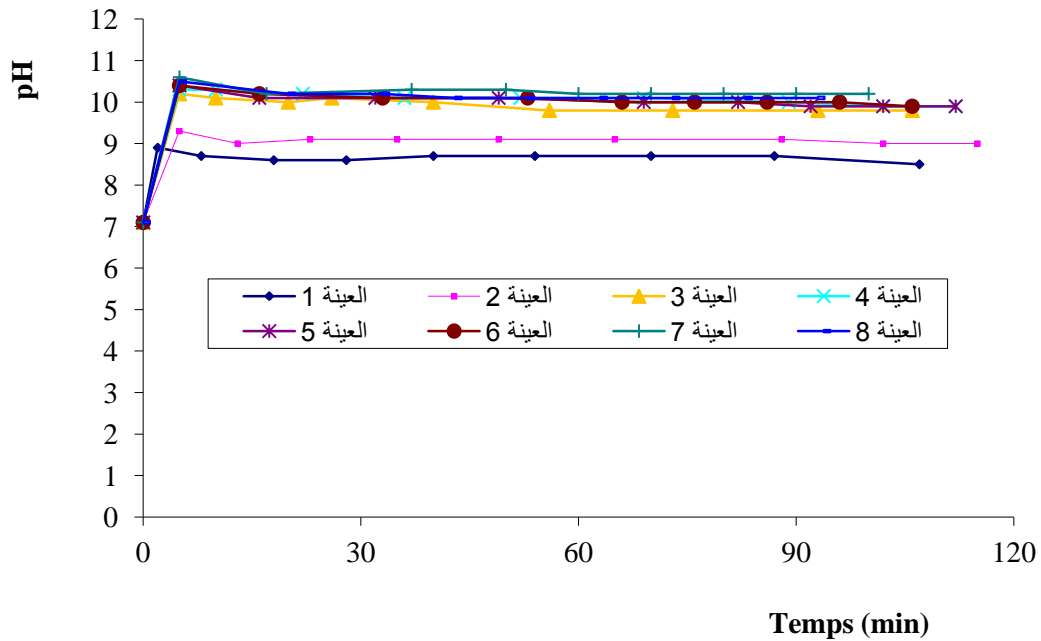
شكل 35. تغيرات الناقلية الكهربائية بدلالة الزمن بإضافة الجير لمياه بئر مخادمة 3

نفس الظاهرة تم تسجيلها على تطورات الدليل الهيدروجيني (شكل 36 و 37)، حيث يرتفع حسب تركيز الجير من 7,5 إلى 11 (مياه بئر بلدة عمر)، ومن 7 إلى 10,7 (مياه بئر مخادمة 3). النظام (system) يصل إلى توازنه بعد أقل من عشرة (10) دقائق من زمن التفاعل الماء مع الجير، مؤشرا إلى نهاية تفاعل أيونات الهيدروكسيد (OH^-) مع قلوية الماء (HCO_3^-) وفق التفاعل التالي :



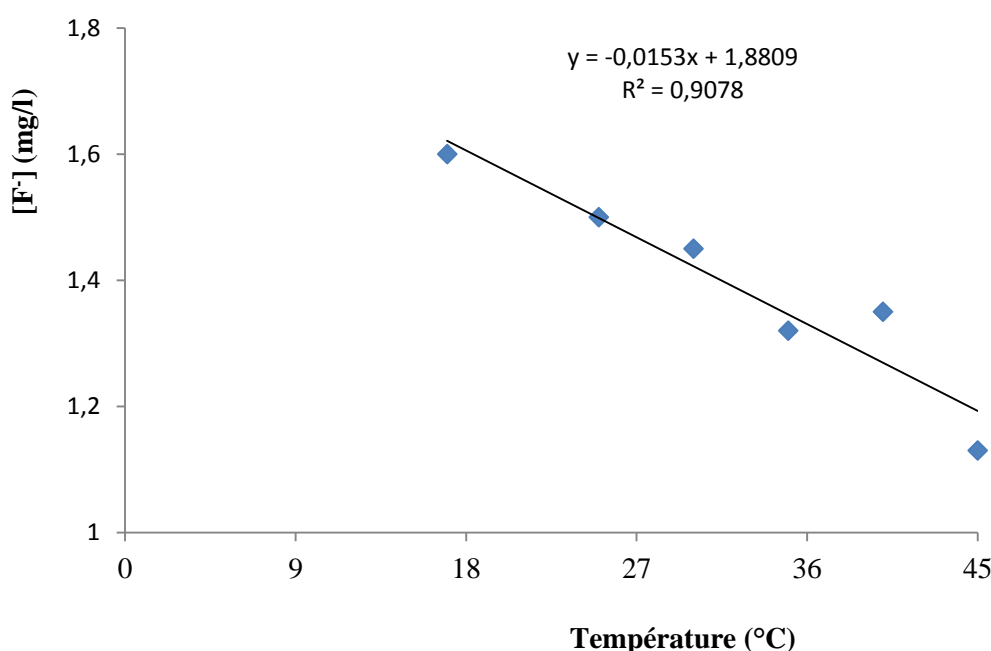


شكل 36. تغيرات الدليل الهيدروجيني بدلالة الزمن بإضافة الجير لمياه بئر بلدة عمر



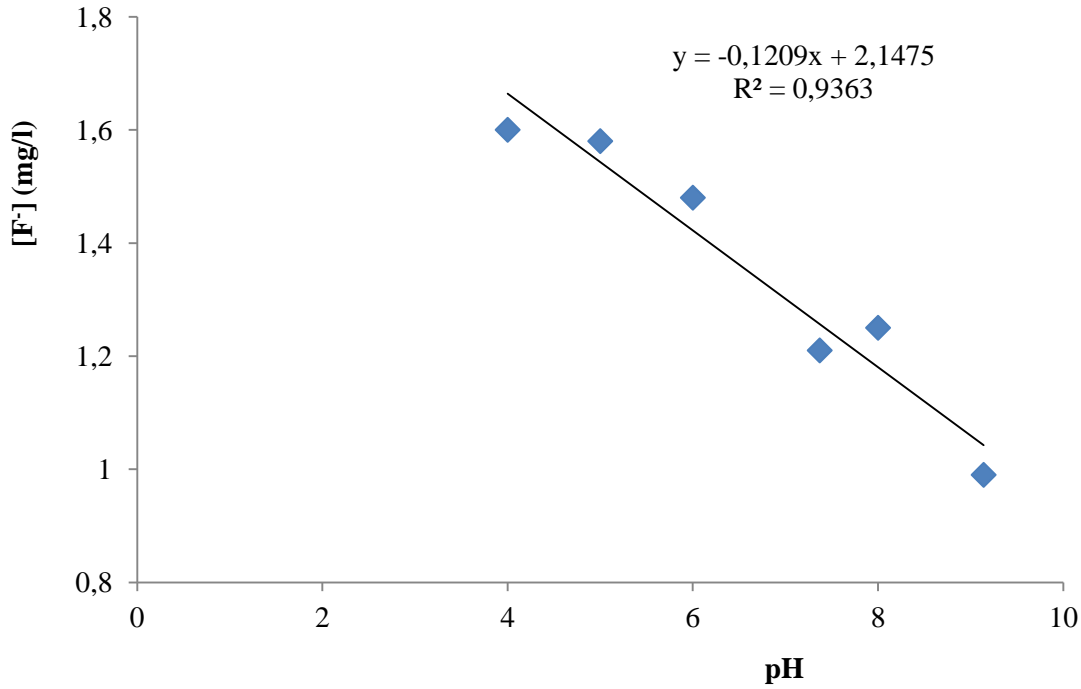
شكل 37. تغيرات الدليل الهيدروجيني بدلالة الزمن بإضافة الجير لمياه بئر مخادمة 3

لمعرفة تأثير درجة الحرارة والدليل الهيدروجيني (pH) للمياه على ترسب أيون الفلورور، تم تطبيق التجربة على مياه بئر مخادمة 3 باستعمال تركيز ثابت من الجير (50 مغ/ل) وتغيير درجة حرارة مياه العينات. من الشكل 38، نستنتج العلاقة العكسية بين درجة الحرارة وتركيز أيون الفلورور ولكن بتأثير محدود. نسبة انخفاض تركيز أيون الفلورور في حدود 30%؛ من 1,62 مغ/ل إلى 1,13 مغ/ل عندما ترتفع درجة الحرارة من 17 إلى 45 م⁰. نرجع ذلك إلى تأثير درجة الحرارة على لزوجة الماء، وبالتالي على سرعة ترسب ندف فلورسبار (CaF₂).



الشكل 38. تأثير درجة حرارة المياه على تخفيض الفلورور بإستعمال الجير

أما تأثير الدليل الهيدروجيني (pH)، بين الشكل 39، أن الوسط الملائم للمعالجة هو الوسط القاعدي، حيث نسجل انخفاض في تركيز الفلورور بنسبة 39%؛ من 1,62 إلى 0,99 مغ/ل عندما يتغير الدليل الهيدروجيني من 4 إلى 9,14. نرجع تأثير الدليل الهيدروجيني، مقارنة مع درجة حرارة المياه، إلى تحسين خاصية تخثر (Coagulation) جزيئات ندف فلورسبار (CaF₂) وبالتالي على سرعة ترسب.



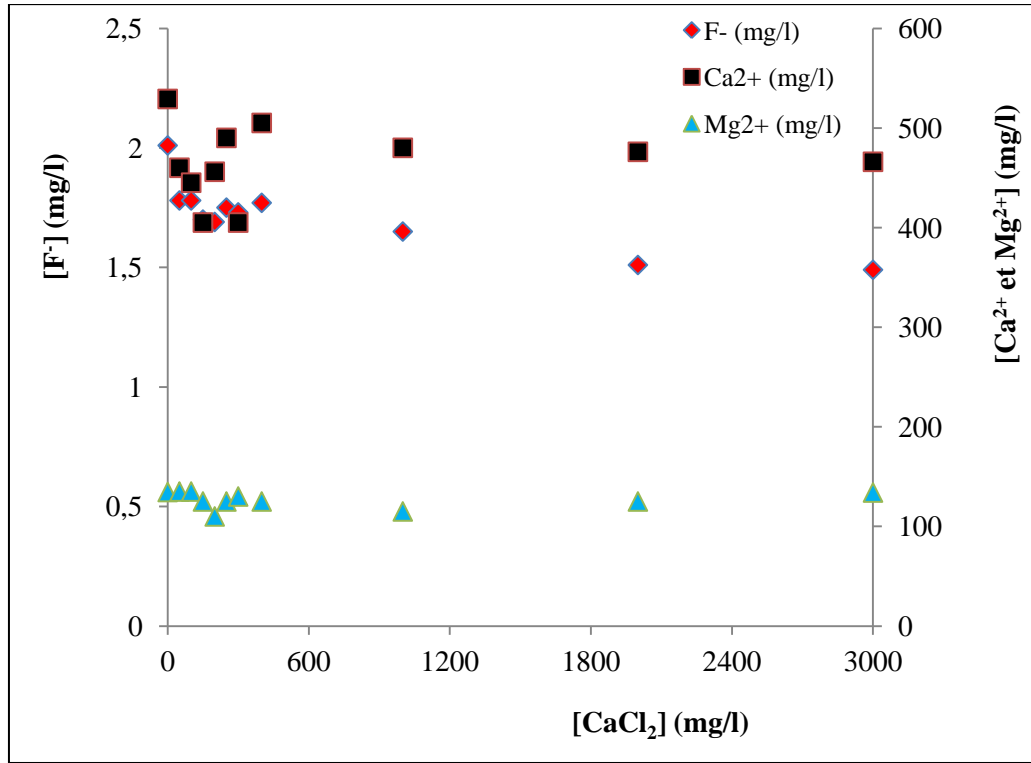
الشكل 39. تأثير الدليل الهيدروجيني للمياه على تخفيض الفلورور بإستعمال الجير

2.4. المعالجة بطريقة أملاح كلوريد الكالسيوم (CaCl₂)

كما في طريقة المعالجة بالجير، تم تحضير عشرة (10) عينات من مياه بئر بلدة عمر (طبقة ميوبليوسان)، ومياه بئر المخادمة (طبقة سينونيان). عينات الماء بحجم 200 مل، يضاف إليها تراكيز متزايدة من ملح كلوريد الكالسيوم (CaCl₂). بعد المزج والتفاعل والترشيح، تم معايرة أيونات الكالسيوم والمغنيزيوم والفلورور. نتائج التجربة مبينة في الجدول 20 وشكل 40 (مياه بئر بلدة عمر) والجدول 21 وشكل 41 (مياه بئر المخادمة).

الجدول 20. نتائج معالجة مياه بئر بلدة عمر بطريقة كلوريد الكالسيوم

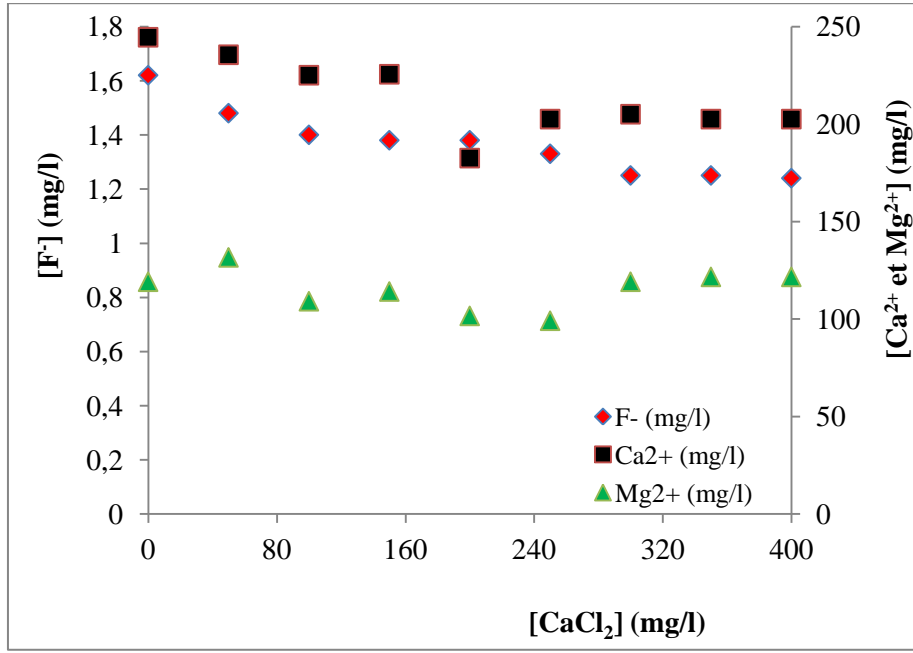
عينة 10	عينة 9	عينة 8	عينة 7	عينة 6	عينة 5	عينة 4	عينة 3	عينة 2	عينة 1	ماء خام	العينة العنصر
3000	2000	1000	400	300	250	200	150	100	50	0	CaCl ₂ (mg/l)
1,49	1,51	1,65	1,77	1,73	1,75	1,69	1,7	1,78	1,78	2,01	F ⁻ (mg/l)
466	476	480	505	405	490	456	405	445	460	529,1	Ca ²⁺ (mg/l)
134	125	115	125	130	125	110	125	135	135	134,5	Mg ²⁺ (mg/l)
172,3	171,1	167,9	178,3	155,4	174,6	159,8	153,3	167,5	171,3	188,3	TH (°F)



شكل 40. تطور تركيز ايونات الكالسيوم والمغنيزيوم والفليورور لمياه بئر بلدة عمر بدلالة كلوريد الكالسيوم

الجدول 21. نتائج معالجة مياه بئر المخادمة 3 بطريقة كلوريد الكالسيوم

العينة	ماء خام	عينة 1	عينة 2	عينة 3	عينة 4	عينة 5	عينة 6	عينة 7	عينة 8	العنصر
	0	50	100	150	200	250	300	350	400	CaCl ₂ (mg/l)
	1,62	1,48	1,4	1,38	1,38	1,33	1,25	1,25	1,24	F ⁻ (mg/l)
	244,48	235,50	225,0	225,5	182,5	202,5	205,0	202,5	202,5	Ca ²⁺ (mg/l)
	119,09	131,59	109,09	114,09	101,59	99,09	119,09	121,59	121,59	Mg ²⁺ (mg/l)
	110,74	113,70	101,70	103,91	87,95	91,91	100,87	101,29	101,29	TH (°F)

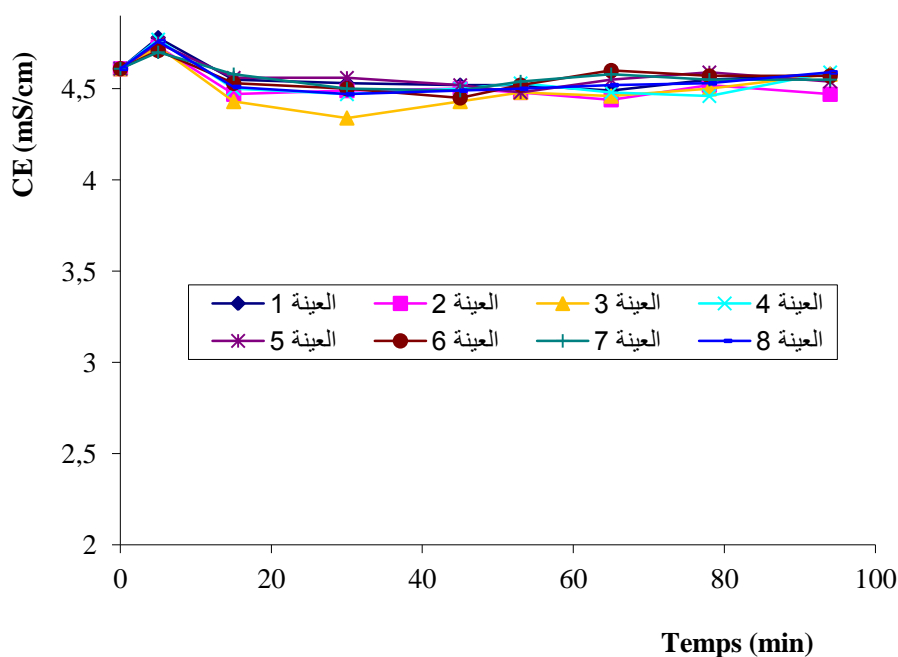
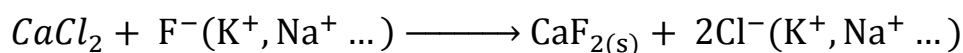


شكل 41. تطور تركيز الكالسيوم والمغنيزيوم والفلورور في مياه بئر المخادمة 3 بدلالة كلوريد الكالسيوم

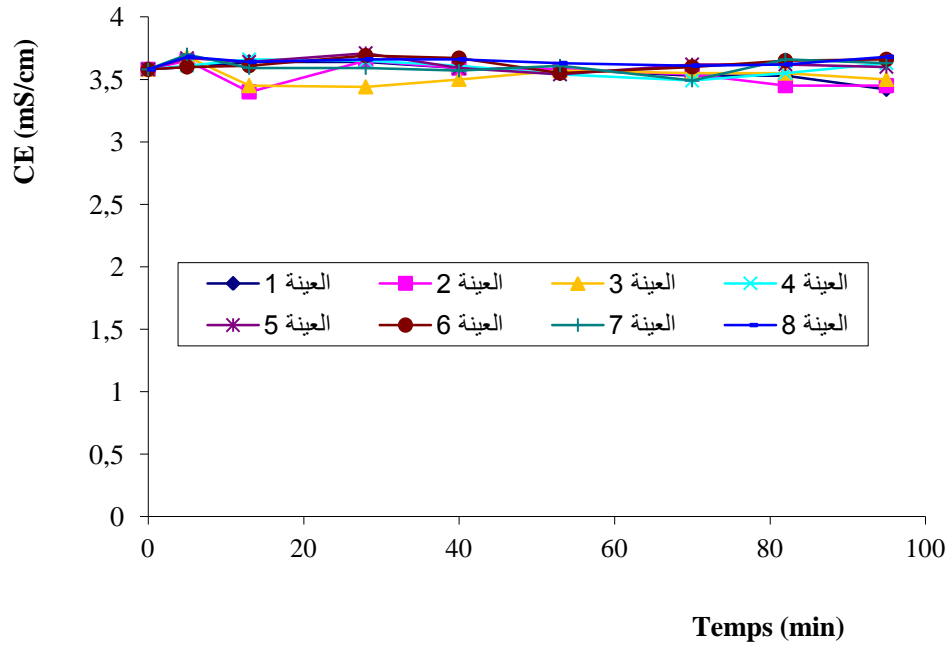
من الجدول 20 وشكل 40 (لمياه بئر بلدة عمر)، نستنتج تلازم انخفاض كل من ايني الكالسيوم والفلورور. الانخفاض الضعيف (12%) للكالسيوم، من 529 مغ/ل إلى 466 مغ/ل، يقابله انخفاض ضعيف للفلورور (26%)، من 2 إلى 1,5 مغ/ل. نفس النتيجة نسجلها في مياه بئر مخادمة 3 (الجدول 21 وشكل 41)، حيث انخفض الكالسيوم بنسبة 17%، من 245 مغ/ل إلى 203 مغ/ل، بينما انخفض تركيز الفلورور بنسبة 23%؛ من 1,6 إلى 1,2 مغ/ل. ضعف مردودية المعالجة، يمكن إرجاعها إلى محدودية فعالية كلوريد الكالسيوم. أما بالنسبة لعدم تغيير تركيز المغنيزيوم، فنرجعه لعدم توفر الشروط الملائمة للترسب المتمثلة في عدم وجود شوارد الهيدروكسيد (OH⁻).

بتطبيق تركيز الفلورور المسموح به في مياه الشرب (1,5 مغ/ل)، نستنتج بالنسبة لمياه بئر بلدة عمر أن تركيز كلوريد الكالسيوم المثالي هو 2 غ/ل، وهو أكبر بثلاثة عشرة (13) مرة من تركيز الجير المستعمل في التجربة السابقة. أما بالنسبة لمياه بئر المخادمة 3، فإن تركيز كلوريد الكالسيوم المثالي هو 50 مغ/ل، وهو نفس تركيز الجير المستعمل. نرجع ذلك إلى نوعية ماء البئر، حيث نسجل الفارق الكبير في تركيز الكالسيوم في كل من مياه بئر بلدة عمر ومياه بئر المخادمة 3، على التوالي 529 و 244 مغ/ل.

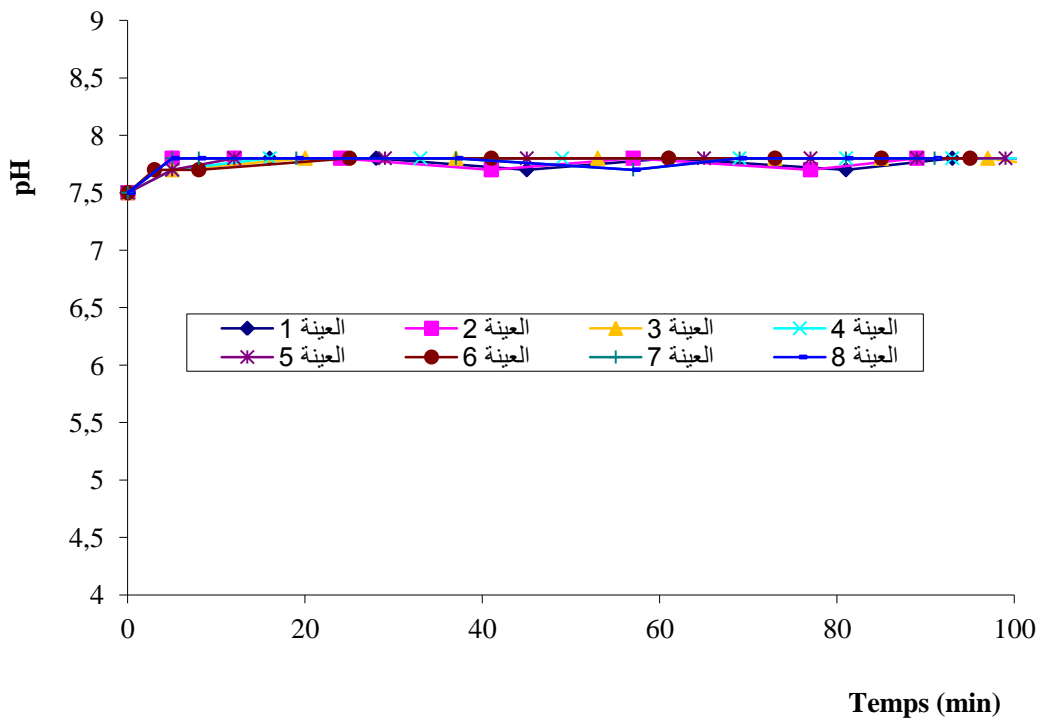
كما في طريقة الجير، تم متابعة تغيرات الناقلية الكهربائية (شكل 42 و 43) والدليل الهيدروجيني (شكل 44 و 45) بدلالة الزمن، مكننا من تحديد زمن التفاعل المثالي. من الشكل 42 (مياه بئر بلدة عمر) والشكل 43 (مياه بئر مخادمة 3)، نسجل ارتفاع طفيف للناقلية الكهربائية على التوالي؛ من 4,6 إلى أكثر من 4,7 mS/cm بالنسبة لمياه بئر بلدة عمر، ومن 3,58 إلى 3,7 mS/cm بالنسبة لمياه بئر مخادمة 3. هذه النتيجة نرجها إلى ضعف ذوبانية ملح كلوريد الكالسيوم في المياه المدروسة، مصحوب بتفاعل الفلورور مع الكالسيوم المنحل وترسيبه على شكل فلورسبار (CaF₂). كما في طريقة الجير، النظام يصل إلى توازنه بعد أقل من عشرون (20) دقيقة من زمن التفاعل الماء مع كلوريد الكالسيوم، مؤشرا إلى نهاية التفاعل بترسب فلورسبار (CaF₂)، وفق التفاعل التالي :



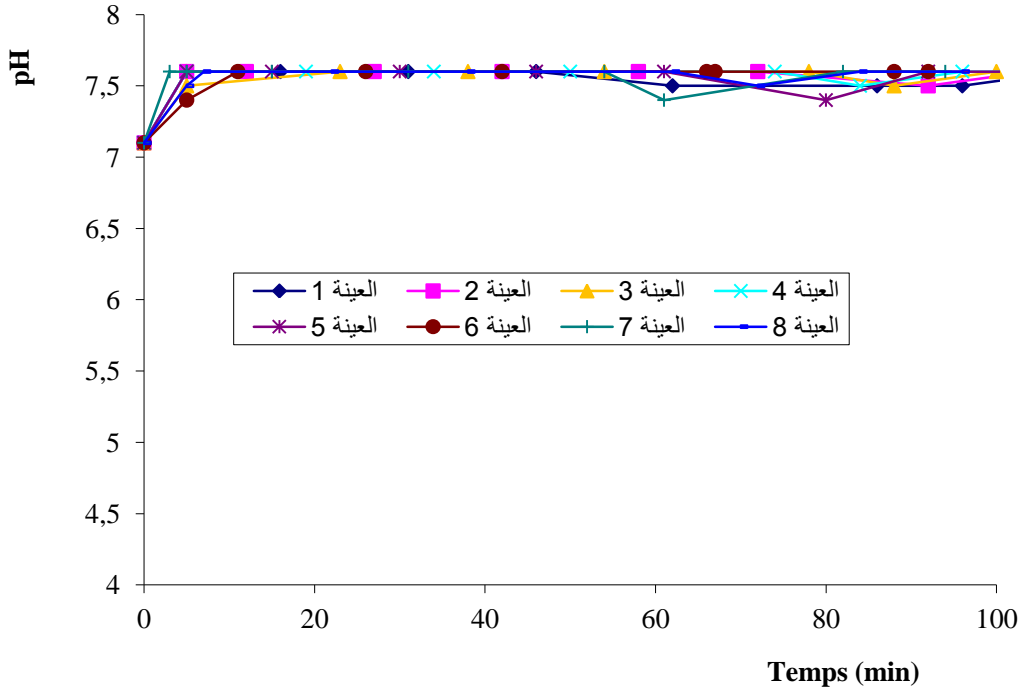
شكل 42. تغيرات الناقلية الكهربائية بدلالة الزمن بإضافة كلوريد الكالسيوم لمياه بئر بلدة عمر



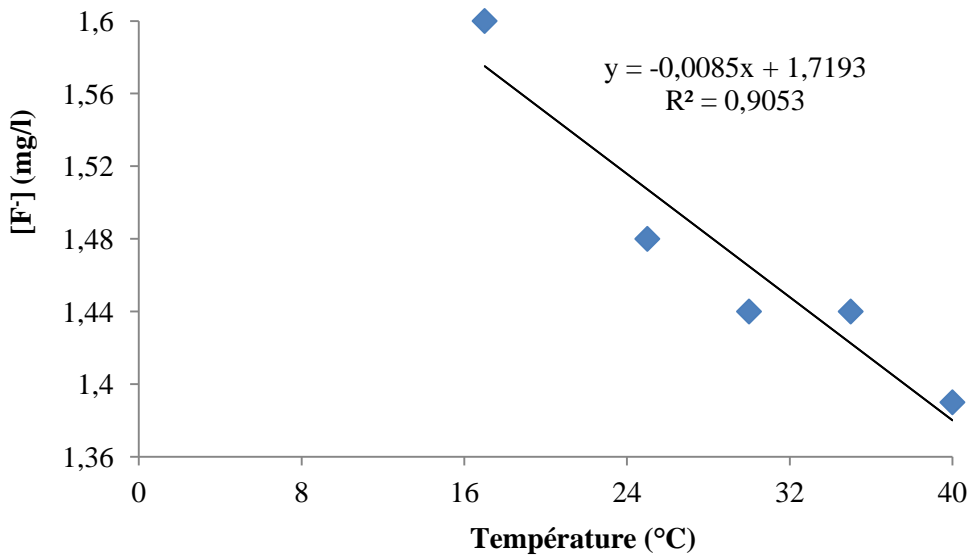
شكل 43. تغيرات الناقلية الكهربائية بدلالة الزمن بإضافة كلوريد الكالسيوم لمياه بئر مخادمة 3 أما الدليل الهيدروجيني (شكل 44 و 45)، فيتغير حسب تركيز الجير في كل عينة، من 7,1 إلى 7,6 في كل من مياه بئر بلدة عمر والمخادمة 3. كما في الناقلية الكهربائية، النظام (système) يصل إلى توازنه بعد أقل من عشرة (10) دقائق من زمن التفاعل الماء مع كلوريد الكالسيوم.



شكل 44. تغيرات الدليل الهيدروجيني بدلالة الزمن بإضافة كلوريد الكالسيوم لمياه بئر بلدة عمر

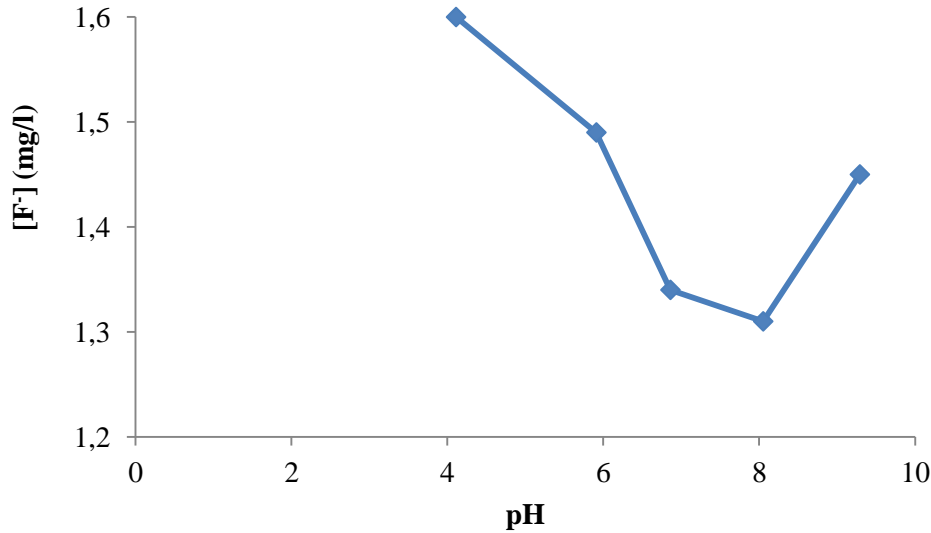


شكل 45. تغيرات الدليل الهيدروجيني بدلالة الزمن بإضافة كلوريد الكالسيوم لمياه بئر مخادمة 3
تأثير درجة الحرارة (شكل 46) والدليل الهيدروجيني (شكل 47) على انخفاض الفلورور، تم متابعته
باستعمال 50 مغ/ل من كلوريد الكالسيوم. تأثير درجة الحرارة محدود، حيث تم تسجيل نسبة انخفاض
ب 14,2% فقط من تركيز للفلورور؛ من 1,62 إلى 1,39 مغ/ل، عندما ترتفع درجة الحرارة من 17
إلى 40 م°. كما في طريقة الجبر، نرجع ذلك إلى تأثير درجة الحرارة على لزوجة الماء، وبالتالي على
سرعة الترسب.



الشكل 46. تأثير درجة حرارة المياه على تخفيض الفلورور بإستعمال كلوريد الكالسيوم

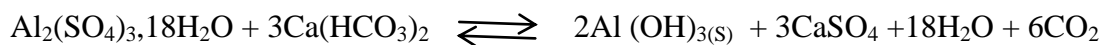
أما تأثير الدليل الهيدروجيني (شكل 47)، مقارنة بطريقة الجير فهو محدود جدا، حيث نسبة انخفاض الفلورور لا تتعدى 19%؛ من 1,61 إلى 1,31 مغ/ل، عندما يتغير الدليل الهيدروجيني من 4 إلى 8. بينما نسجل ارتفاع في تركيز الفلورور من 1,3 إلى 1,45 مغ/ل، عندما يترفع الدليل إلى أكبر من 8، مما يدل على أن مجال الدليل الهيدروجيني المناسب للمعالجة بكلوريد الكالسيوم هو بين 6,9 و 8.



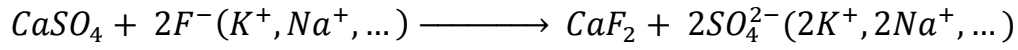
الشكل 47. تأثير الدليل الهيدروجيني للمياه على تخفيض الفلورور بإستعمال كلوريد الكالسيوم

3.4. المعالجة بطريقة أملاح كبريتات الألمنيوم (Al₂(SO₄)₃)

من الجدول 22 وشكل 48 (مياه بئر بلدة عمر)، نسجل انخفاض الفلورور بنسبة 58%، من 2 إلى 0,8 مغ/ل. نفس نسبة الانخفاض تقريبا (54%) نسجلها في مياه بئر مخادمة 3 (الجدول 23 وشكل 49)، حيث انخفض تركيز الفلورور من 1,6 إلى 0,7 مغ/ل. بالإضافة إلى ترسب ايون الفلورور على شكل فلور سبار (CaF₂)، فإن هيدروكسيد الألمنيوم (Al(OH)_{3(s)}) الناتج من تفاعل كبريتات الألمنيوم (Al₂(SO₄)₃) مع قلووية الماء (HCO₃⁻)، وفق التفاعلات التالية:

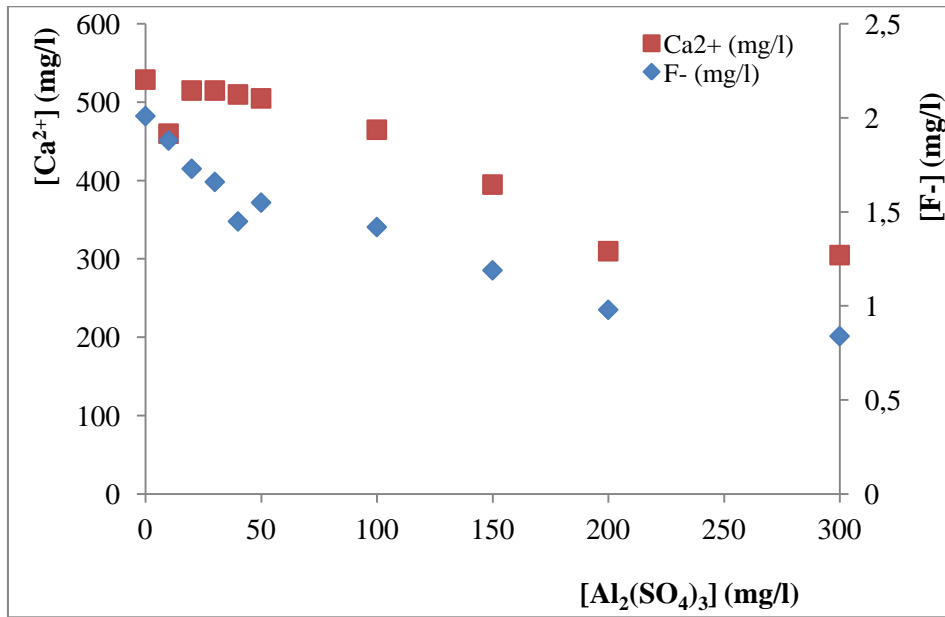


يؤدي أثناء ترسبه إلى إدمصاص الفلورور [43] على جزيئاته $(Al(OH)_3(s))$ ، المتميزة بالشحنة السائدة موجبة. كما يمكن للفلورور، أن يتفاعل مع كبريتات الكالسيوم $(CaSO_4)$ الناتجة من التفاعل السابق على شكل فلور سبار (CaF_2) ، وفق التفاعل التالي:



الجدول 22. نتائج معالجة مياه بئر بلدة عمر بطريقة كبريتات الألمنيوم $(Al_2(SO_4)_3)$

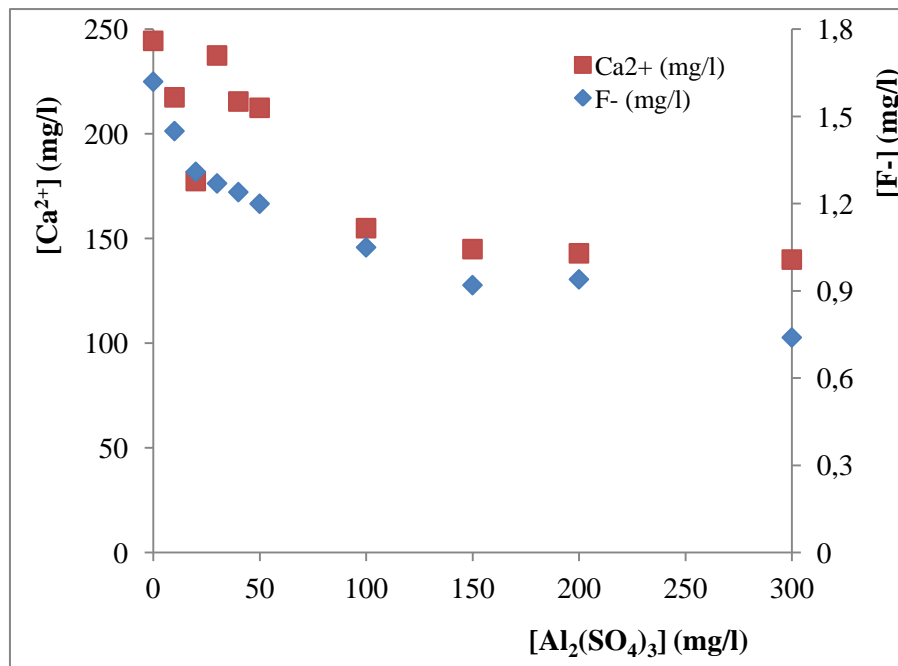
العينة	ماء خام	عينة 1	عينة 2	عينة 3	عينة 4	عينة 5	عينة 6	عينة 7	عينة 8	عينة 9	العنصر
	0	10	20	30	40	50	100	150	200	300	$Al_2(SO_4)_3$ (mg/l)
	2,01	1,88	1,73	1,66	1,45	1,55	1,42	1,19	0,98	0,84	F^- (mg/l)
	529	460	515	515	510	505	465	395	310	305	Ca^{2+} (mg/l)
	134,5	110	115	115	115	125	125	110	125	120	Mg^{2+} (mg/l)
	0,12	0,12	0,12	0,07	0,1	0,1	0,11	0,14	0,105	0,1	Al^{3+} (mg/l)
	188,3	160,8	176,7	176,6	175,4	178,3	168,3	144,6	129,6	126	TH (°F)



شكل 48. تطور تركيز ايونات الكالسيوم والفلورور لمياه بئر بلدة عمر بدلالة كبريتات الألمنيوم

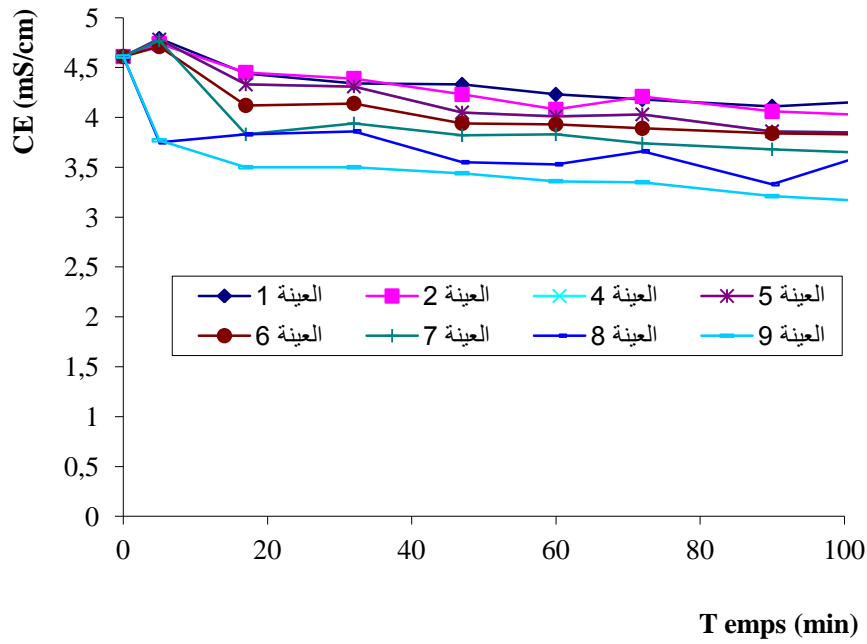
الجدول 23. نتائج معالجة مياه بئر مخادمة 3 بطريقة كبريتات الألمنيوم ($Al_2(SO_4)_3$)

العنصر	العينة	ماء خام	عينة 1	عينة 2	عينة 3	عينة 4	عينة 5	عينة 6	عينة 7	عينة 8	عينة 9
$Al_2(SO_4)_3$ (mg/l)		0	10	20	30	40	50	100	150	200	300
F^- (mg/l)		1,62	1,45	1,31	1,27	1,24	1,2	1,05	0,92	0,94	0,74
Ca^{2+} (mg/l)		244,48	217,5	177,5	237,5	215,5	212,5	155	145	143	140
Mg^{2+} (mg/l)		119,09	111,6	104,1	119	121,5	119,1	119,1	126	121,5	119
Al^{3+} (mg/l)		0,11	0,087	0,1	0,102	0,1	0,103	0,101	0,102	0,099	0,102
TH (°F)		110,74	100,9	87,75	108,9	104,50	102,75	88,38	88,75	86,38	82,08

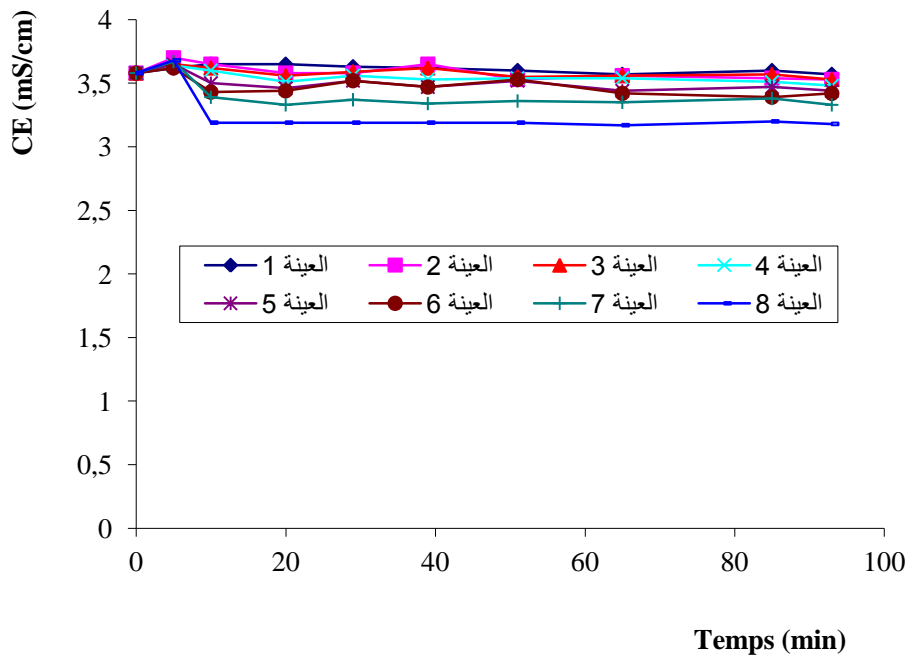


شكل 49. تطور تركيز ايونات الكالسيوم والفلورور لمياه بئر مخادمة 3 بدلالة كبريتات الألمنيوم

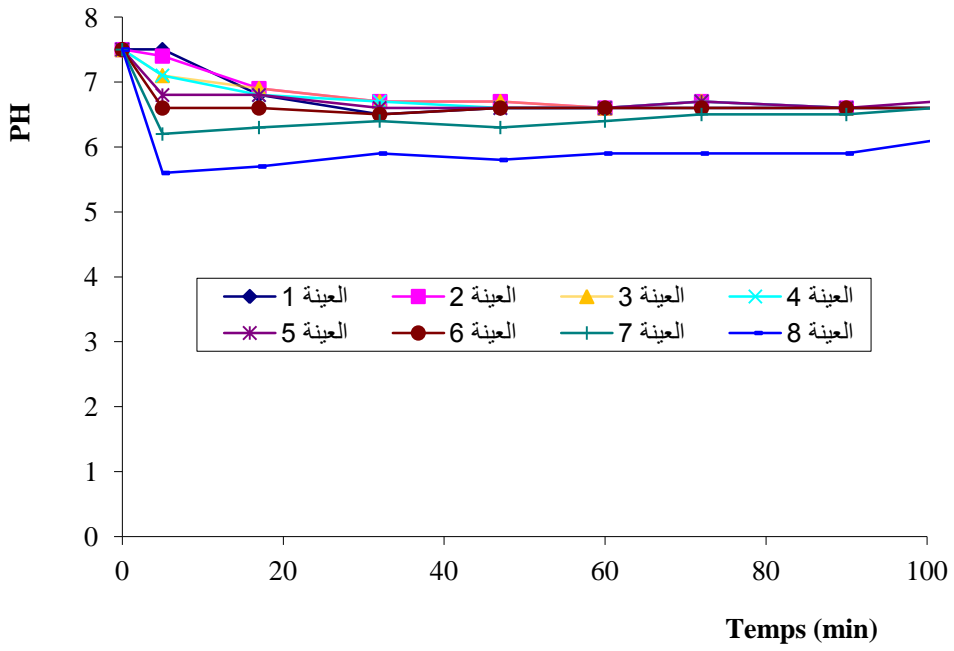
من متابعة تطور الناقلية الكهربائية المبينة في الشكل 50 (مياه بئر بلدة عمر) والشكل 51 (مياه بئر مخادمة 3)، والدليل الهيدروجيني (شكل 52 و 53) للتفاعل بدلالة الزمن، نستنتج أن زمن التفاعل المثالي هو في حدود سبعة (7) دقائق، حيث نسجل تناقصاً تدريجياً في قيم الناقلية الكهربائية لتستقر في نهاية التفاعل عند أقل قيمة، على التسلسل، 4,04 و 3,47 mS/cm. أما الدليل الهيدروجيني (pH)، فينخفض إلى مجال الحموضة، بقيم تختلف حسب كل عينة، كما هو مبين في الشكل 52 (مياه بئر بلدة عمر) والشكل 53 (مياه بئر مخادمة 3). نرجع ذلك إلى انبعاث ثاني أوكسيد الكربون (CO_2)، وفق التفاعل المذكور أعلاه، وتحوله إلى حمض الكربون (H_2CO_3).



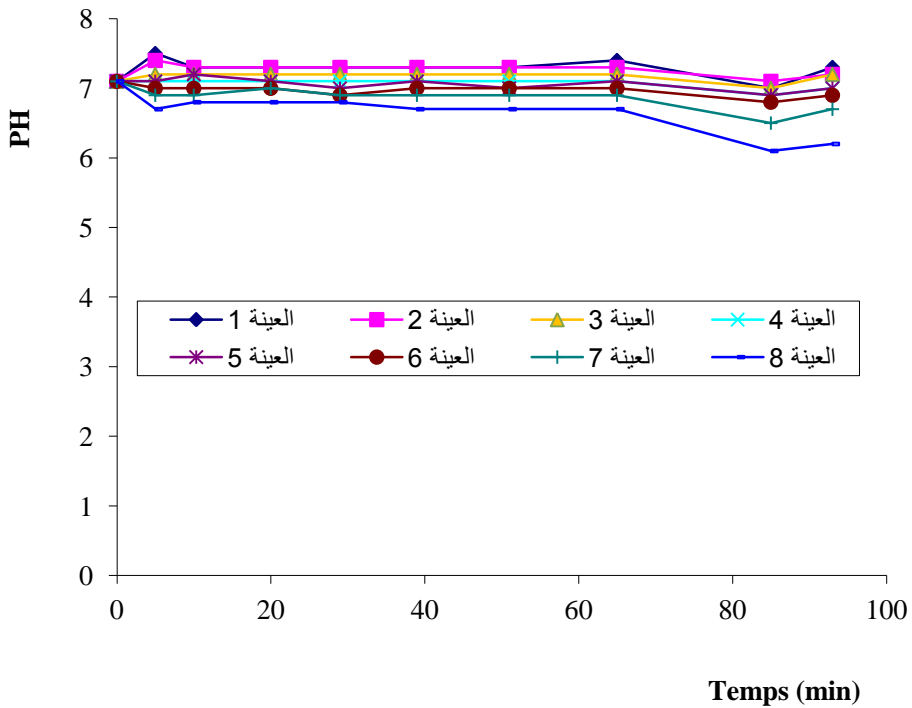
الشكل 50. تغيرات الناقلية الكهربائية بدلالة الزمن بإضافة كبريتات الألمنيوم لمياه بئر بلدة عمر



الشكل 51. تغيرات الناقلية الكهربائية بدلالة الزمن بإضافة كبريتات الألمنيوم لمياه بئر مخادمة 3



الشكل 52. تغيرات الدليل الهيدروجيني بدلالة الزمن بإضافة كبريتات الألمنيوم لمياه بئر بلدة عمر



الشكل 53. تغيرات الدليل الهيدروجيني بدلالة الزمن بإضافة كبريتات الألمنيوم لمياه بئر مخادمة 3

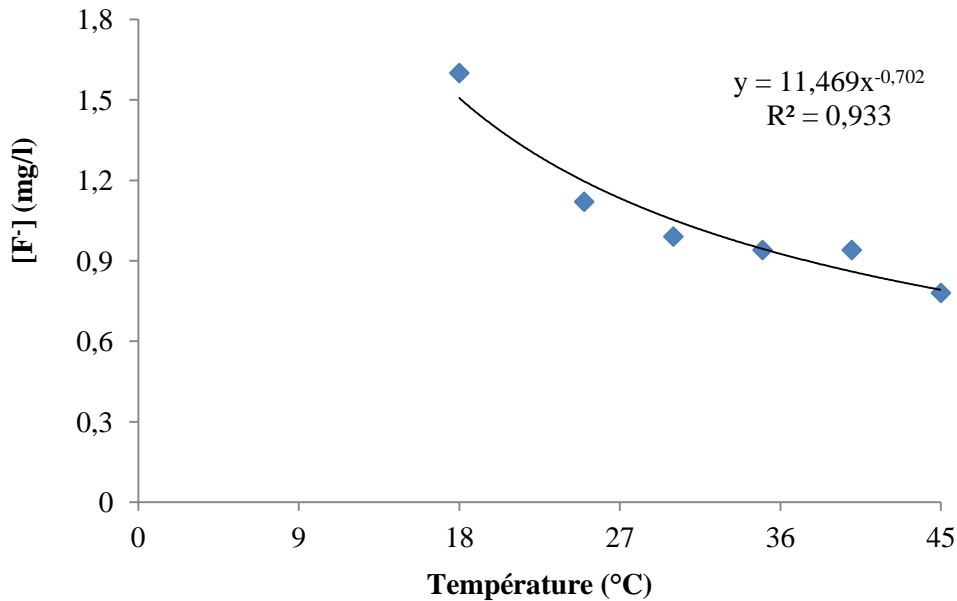
تأثير درجة الحرارة (شكل 54) والدليل الهيدروجيني (شكل 55) على انخفاض الفلورور، تم متابعته باستعمال 50 مغ/ل من كبريتات الألمنيوم. تأثير درجة الحرارة، مقارنة مع التجارب السابقة واضحة، حيث تم تسجيل انخفاض يفوق 51% من تركيز الفلورور، من 1,62 إلى 0,78 مغ/ل عندما ترتفع درجة الحرارة من 18 إلى 40 م°. نفس ذلك بالتأثير المزدوج لدرجة الحرارة على لزوجة الماء وعلى ظاهرة تخثر (Coagulation) جزيئات (particules) هيدروكسيد الألمنيوم ($Al(OH)_{3(s)}$) التي نفترض ادمصاصها (adsorption) للفلورور، وبالتالي الزيادة في سرعة سقوطها، وفق العلاقة:

$$V_p = KC^n$$

C : Concentration des particules dans un floc

n : Constante ≈ -2 à -3

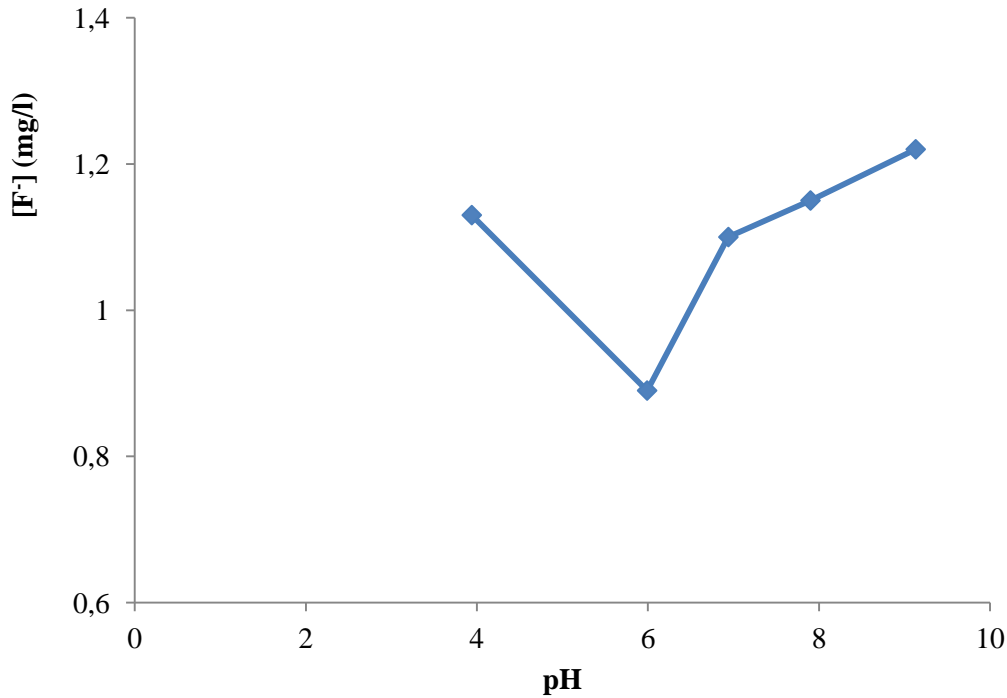
k : pente de la courbe



الشكل 54. تأثير درجة حرارة المياه على تخفيض الفلورور بإستعمال كبريتات الألمنيوم

أما تأثير الدليل الهيدروجيني (شكل 55)، المتغير الهام الذي يجب أخذه بعين الاعتبار. حيث بالنسبة لأملاح الألمنيوم والحديد [15]، فإن مجال الدليل الهيدروجيني (pH) المثالي لتخثر (Coagulation) جزيئات هيدروكسيد الحديد ($Fe(OH)_{3(s)}$) والألمنيوم ($Al(OH)_{3(s)}$)، محصور بين 5,8 و 7,2. من

نتائج التجربة، نستنتج أن أقل تركيز للفليورور (0,89 مغ/ل) تم تسجيله عندما $\text{pH} = 5,99$. أما في الوسط القاعدي (pH أكبر من 6)، نسجل ارتفاع طردي لتركيز الفليورور.



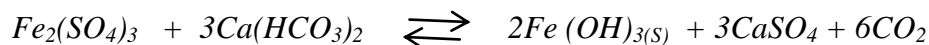
الشكل 55. تأثير الدليل الهيدروجيني للمياه على تخفيض الفليورور بإستعمال كبريتات الألمنيوم

4.4. المعالجة بطريقة أملاح كبريتات الحديد الثلاثي ($\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$)

من الجدول 24 وشكل 56 (مياه بئر بلدة عمر)، نسجل انخفاض ضعيف (أقل من 28%) لأيون الفليورور؛ من 2 إلى 1,5 مغ/ل. نفس الوتيرة نسجلها في مياه بئر مخادمة 3 (الجدول 25 وشكل 57)، حيث انخفض تركيز الفليورور بأقل من 33%؛ من 1,6 إلى أقل من 1,5 مغ/ل. نفس هذه النتيجة إلى عاملين أساسيين محتملين :

- تفاعل الحديد مع قلوية الماء منتجا جزيئات من هيدروكسيد الحديد الثلاثي ($\text{Fe}(\text{OH})_{3(s)}$),

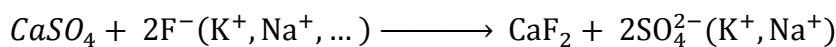
وفق التفاعل التالي:



هذا الأخير ($\text{Fe}(\text{OH})_{3(s)}$)، ووفق خاصية الادمصاص تم ترسبه مع أيون الفليورور.

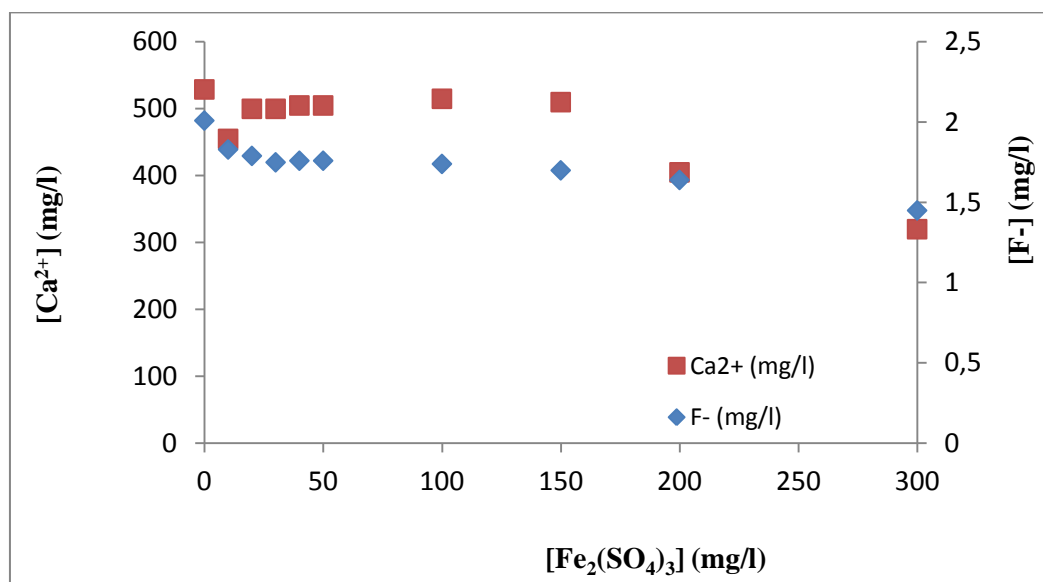
- كما نشير إلى إمكانية ترسب ايون الفلورور على شكل فلور سبار (CaF₂)، وفق التفاعل

التالي:



الجدول 24. نتائج معالجة مياه بئر بلدة عمر بطريقة كبريتات الحديد الثلاثي (Fe₂(SO₄)₃)

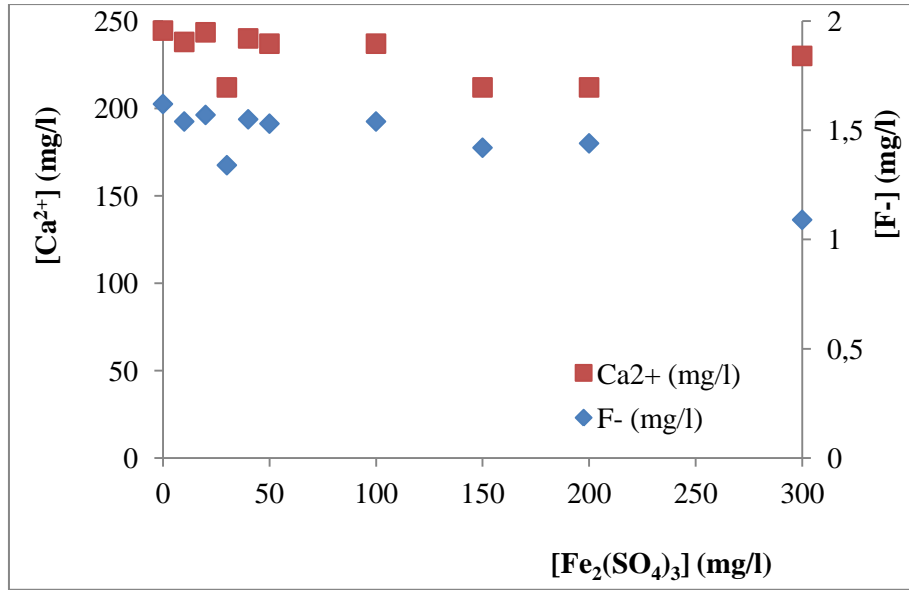
العنصر	العينة	ماء خام	عينة 1	عينة 2	عينة 3	عينة 4	عينة 5	عينة 6	عينة 7	عينة 8	عينة 9
Fe ₂ (SO ₄) ₃ (mg/l)		0	10	20	30	40	50	100	150	200	300
F ⁻ (mg/l)		2,01	1,83	1,79	1,75	1,76	1,76	1,74	1,7	1,64	1,45
Ca ²⁺ (mg/l)		529	455	500	500	505	505	515	510	405	320
Mg ²⁺ (mg/l)		134,5	125	125	120	120	125	130	125	110	125
Fe ²⁺ (mg/l)		0,10	0,10	0,10	0,10	0,10	0,10	0,10	0,11	0,11	0,12
TH (°F)		188,3	165,8	177,1	175	176,2	178,3	182,9	179,5	147,1	132,1



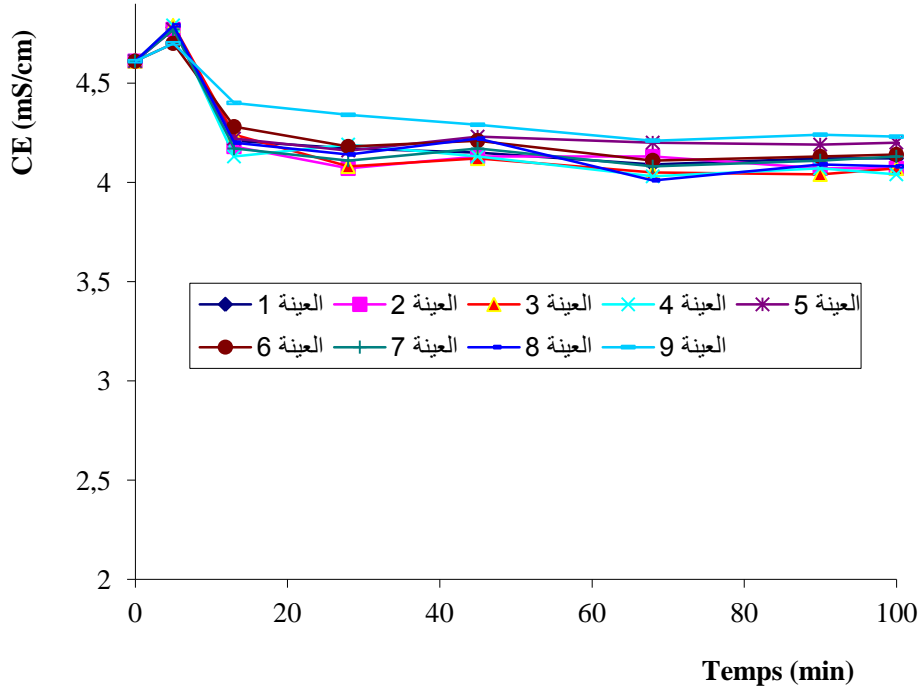
شكل 56. تطور تركيز ايونات الكالسيوم والفلورور لمياه بئر بلدة عمر بدلالة كبريتات الحديد الثلاثي

الجدول 25. نتائج معالجة مياه بئر مخادمة 3 بطريقة كبريتات الحديد الثلاثي (Fe₂(SO₄)₃)

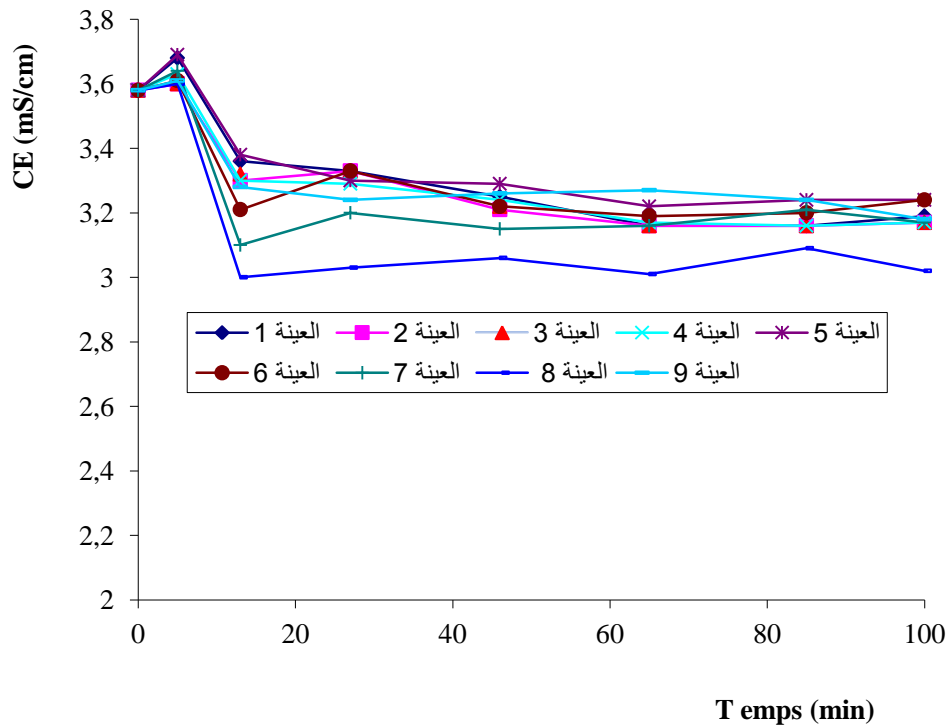
العنصر	العينة	ماء خام	عينة 1	عينة 2	عينة 3	عينة 4	عينة 5	عينة 6	عينة 7	عينة 8	عينة 9
Fe ₂ (SO ₄) ₃ (mg/l)		0	10	20	30	40	50	100	150	200	300
F ⁻ (mg/l)		1,62	1,54	1,57	1,34	1,55	1,53	1,54	1,42	1,44	1,09
Ca ²⁺ (mg/l)		244,5	238	243,5	212	240	237	237	212	212	230
Mg ²⁺ (mg/l)		119,1	104,1	104,1	111,6	104,1	109,1	111,6	109,2	111,6	111,6
Fe ²⁺ (mg/l)		0,09	0,08	0,09	0,09	0,1	0,09	0,09	0,1	0,1	0,1
TH (°F)		110,7	102,9	104,2	99,50	103,4	104,7	105,7	98,5	99,5	104



شكل 57. تطور تركيز ايونات الكالسيوم والفلورور لمياه بئر مخادمة 3 بدلالة كبريتات الحديد الثلاثي من الشكل 58 (مياه بئر بلدة عمر)، نسجل ارتفاع طفيف للناقلية الكهربائية؛ من 4,6 إلى 4,7 mS/cm. نفس هذه النتيجة إلى سرعة أكسدة الحديد من جهة وتفاعل كبريتات الحديد الثلاثي مع قلوية الماء، من جهة أخرى ترسبه على شكل جزيئات (particules) هيدروكسيد الحديد الثلاثي (Fe(OH)_{3(s)})، وكذا إلى تفاعل الفلورور مع الكالسيوم مؤديا إلى ترسب فلور سبار (CaF₂). النظام (système) يصل إلى توازنه بعد أقل من عشرة (10) دقائق من التفاعل، عند ناقلية كهربائية قدرها 4,2 mS/cm. نفس النتيجة نسجلها في مياه بئر مخادمة 3 (شكل 59)، حيث ترتفع الناقلية الكهربائية من 3,6 إلى 3,7 mS/cm، لتتخفض بعد أقل من عشرة (10) دقائق من التفاعل، إلى 3,2 mS/cm.

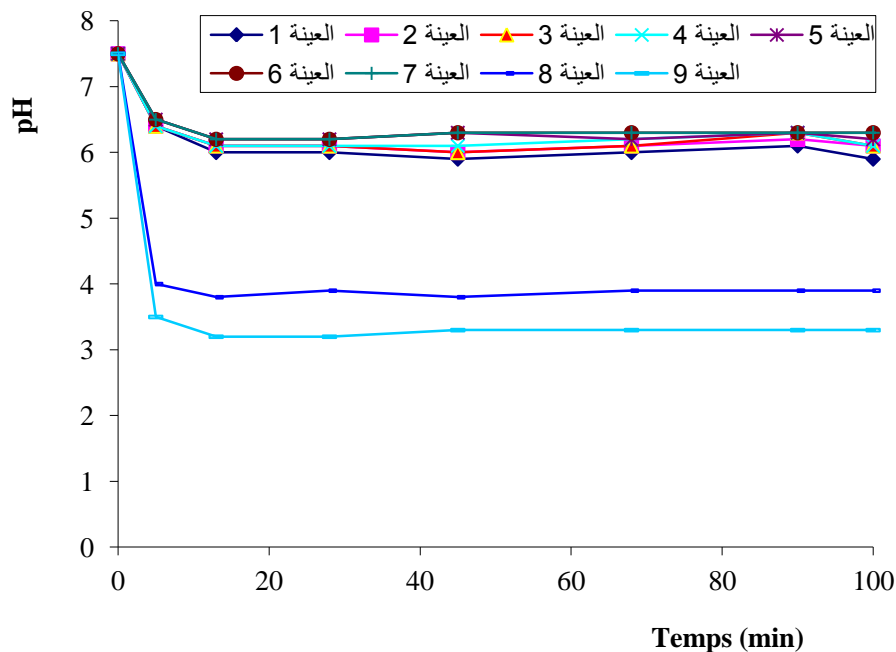


الشكل 58. تغيرات الناقلية الكهربائية بدلالة الزمن بإضافة كبريتات الحديد الثلاثي لمياه بئر بلدة عمر

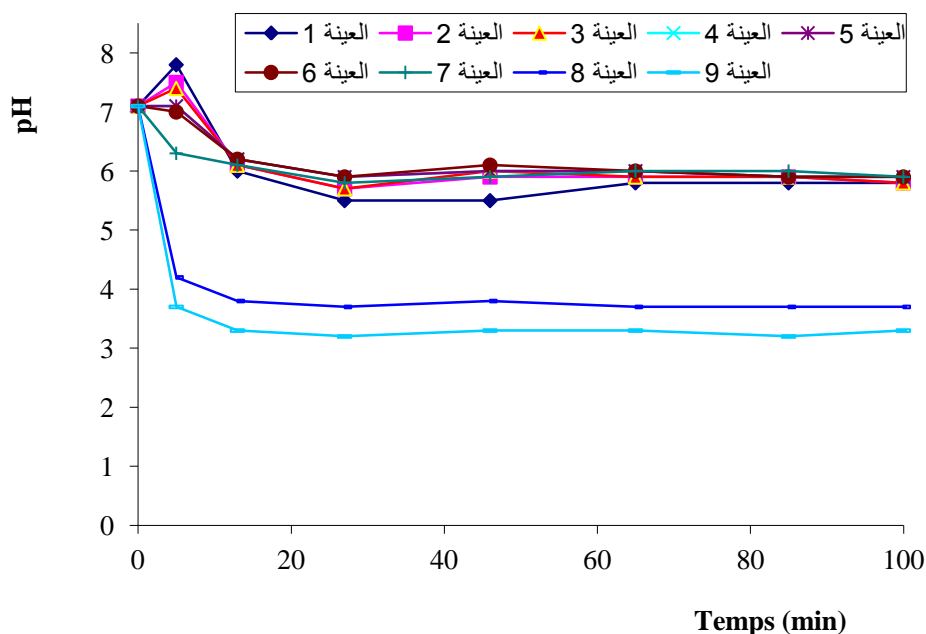


الشكل 59. تغيرات الناقلية الكهربائية بدلالة الزمن بإضافة كبريتات الحديد الثلاثي لمياه بئر مخادمة 3

بينما ينخفض الدليل الهيدروجيني في كل من مياه بئر بلدة عمر (شكل 60) ومياه بئر المخادمة 3 (شكل 61)، من 7,5 إلى أقل من 3,5 في العينة 9، وأقل من 4 في العينة 8، بينما يتأرجح في حدود ستة (6) درجات في العينات الأخرى. الانخفاض الكبير المسجل على الدليل الهيدروجيني، نفسه بكمية ثاني أكسيد الكربون (CO_2) الناتجة من التفاعل وتحولها إلى حمض الكربون (H_2CO_3).

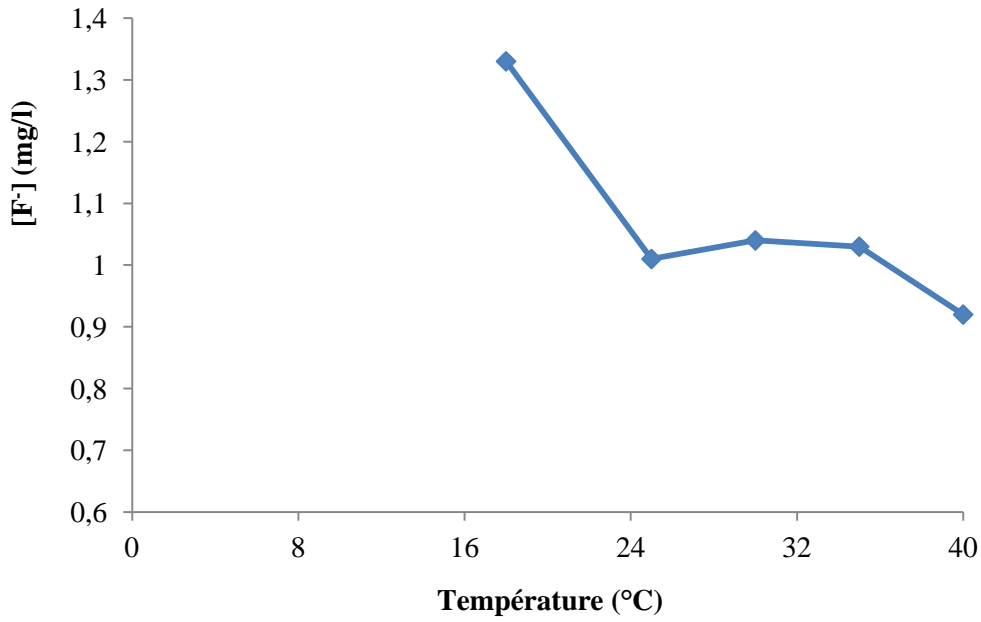


الشكل 60. تغيرات الدليل الهيدروجيني بدلالة الزمن بإضافة كبريتات الحديد الثلاثي لمياه بئر بلدة عمر



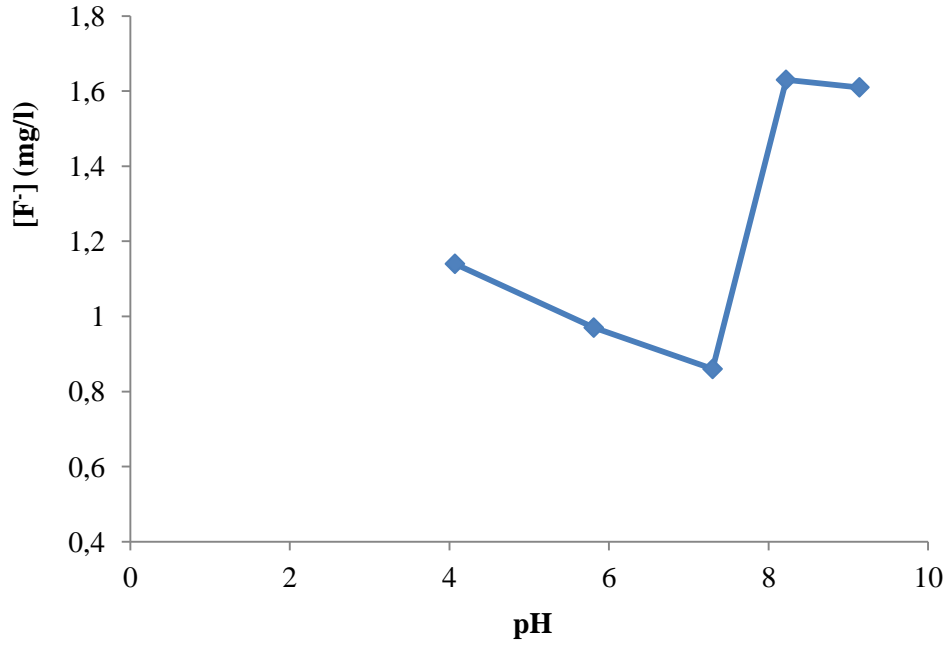
الشكل 61. تغيرات الدليل الهيدروجيني بدلالة الزمن بإضافة كبريتات الحديد الثلاثي لمياه بئر مخادمة 3

تأثير درجة الحرارة (شكل 62) والدليل الهيدروجيني (شكل 63) على انخفاض الفلورور، تم متابعته باستعمال 50 مغ/ل من كبريتات الألمنيوم. تأثير درجة الحرارة مقارنة مع التجارب السابقة، تم تسجيل انخفاض يفوق 31% من تركيز للفلورور؛ من 1,33 إلى 0,92 مغ/ل، عندما ترتفع درجة الحرارة من 18 إلى 40 °م. كما في المعالجة بكبريتات الألمنيوم، نفس ذلك بالتأثير المزدوج لدرجة الحرارة على لزوجة الماء وعلى ظاهرة تخثر (Coagulation) جزيئات (particules) هيدروكسيد الحديد الثلاثي (Fe(OH)_{3(s)}) التي نفترض ادمصاصها (adsorption) للفلورور، وبالتالي على سرعة سقوطها.



الشكل 62. تأثير درجة حرارة المياه على تخفيض الفلورور بإستعمال كبريتات الحديد الثلاثي

أما تأثير الدليل الهيدروجيني (شكل 63)، وكما في تجربة استعمال كبريتات الألمنيوم، فإن مجال الدليل الهيدروجيني (pH) المثالي هو بين 5,8 و 7,2. تبين نتائج التجربة، أن أقل تركيز للفلورور (0,86 مغ/ل) تم تسجيله عندما pH = 7,3. أما في الوسط القاعدي (pH أكبر من 7,3)، نسجل ارتفاع طردي لتركيز الفلورور.



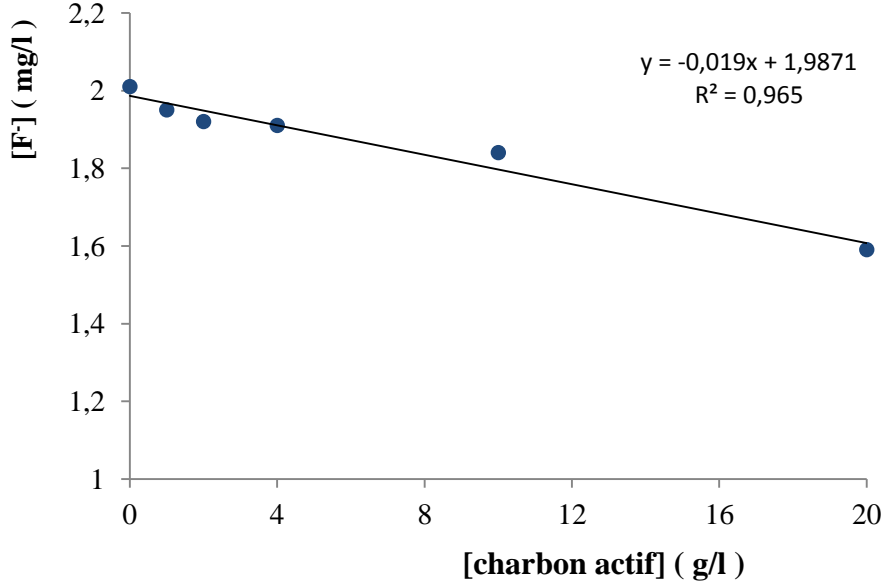
الشكل 63. تأثير الدليل الهيدروجيني للمياه على تخفيض الفلورور باستعمال كبريتات الحديد الثلاثي

5.4. المعالجة بطريقة الفحم الفعال (Charbon actif)

الفحم الفعال، مركب مسامي يمتاز بادمصاص الغازات، السموم والمواد الغير مرغوب فيها.

للتخفيض تركيز عنصر الفلورور، تم استعمال الفحم الفعال بطريقتين :

الأولى، تم تحضير خمسة (05) عينات من مياه بئر بلدة عمر. العينات بحجم 200 ملل، يضاف إليها تراكيز متزايدة من الفحم الفعال (1، 2، 4، 10، 20 غ/ل). بعد المزج والتفاعل لمدة ثلاثون (30) دقيقة، ترشح العينات بمرشح نفاذيته أقل من 0,45 µm، ثم تعابر أيونات الفلورور. تبين النتائج (شكل 64)، أن الفلورور انخفض تركيزه بنسبة تفوق 20 %، من 2 إلى 1,6 مغ/ل.



شكل 64. تغيرات تركيز الفليورور بدلالة الفحم الفعال

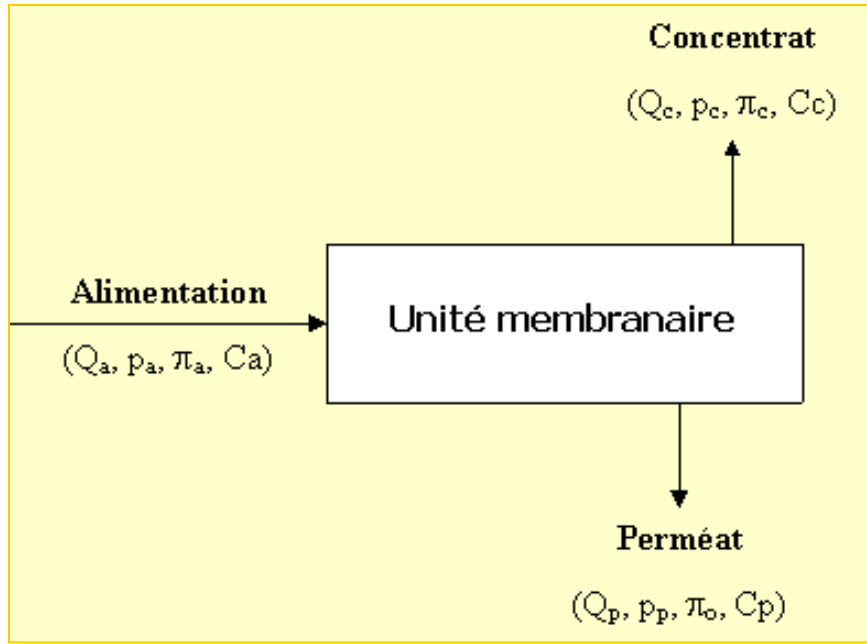
أما الثانية، باستخدام الفحم الفعال على شكل مرشح (مهد)، بتمرير حجم من مياه بئر بلدة عمر على الفحم الفعال. تبين النتائج (جدول 26)، أن تركيز ايون الفليورور انخفض بنسبة تفوق 26%؛ من 2 إلى 1,5 مغ/ل، بينما في مياه بئر المخادمة 3، فان الانخفاض كان أقل من 15%؛ من 1,6 إلى 1,4 مغ/ل. نعتقد، أن انخفاض تركيز الفليورور يعود إلى جسر الكالسيوم والمغنسيوم وليس إلى خاصية الادمصاص على سطح جزيئات الفحم الفعال.

الجدول 26. تغيرات تركيز ايون الفليورور بدلالة الفحم الفعال على شكل مرشح

بئر بلدة عمر			بئر المخادمة			البئر
6	4	0	1	0,5	0	كمية الفحم (غ)
1,47	1,68	2,01	1,38	1,48	1,62	[F⁻] بعد الترشيح (مغ/ل)

6.4. المعالجة بطريقة التناضح العكسي (Osmose Inverse)

التناضح العكسي هو ظاهر للانتشار (diffusion) بين وسطين بتركيز مختلف عبر أغشية نصف نفوذة. الماء الخام يغذي وحدة الأغشية بتدفق (Q_a) ، تحت ضغط (p_a) ، ضغط أسموزي (π_a) وتركيز (C_a) ؛ يفصل إلى قسمين : الماء المعالج (perméat) بتدفق (Q_p) وتركيز (C_p) والماء المركز (concentrat) بتدفق (Q_c) وتركيز (C_c) ، كما يبينه الشكل 65 التالي :



شكل 65. رسم نموذجي لوحدة التناضح العكسي

عملياً، تم متابعة تطور تركيز ايون الفلورور في محطة "بن عمر" لتحلية المياه بورقلة، وعلى مستوى عدة نقاط من المحطة (بئر المحطة، مرشح سريع مضغوط، علبة الترشيح، غشاء نصف نفوذ الأول، غشاء نصف نفوذ الثاني والثالث، الماء المعالج، والماء الموجه للمستهلك)، المبينة في الشكل 66 التالي :



مرشح الرملي مضغوط



علبة الترشيح



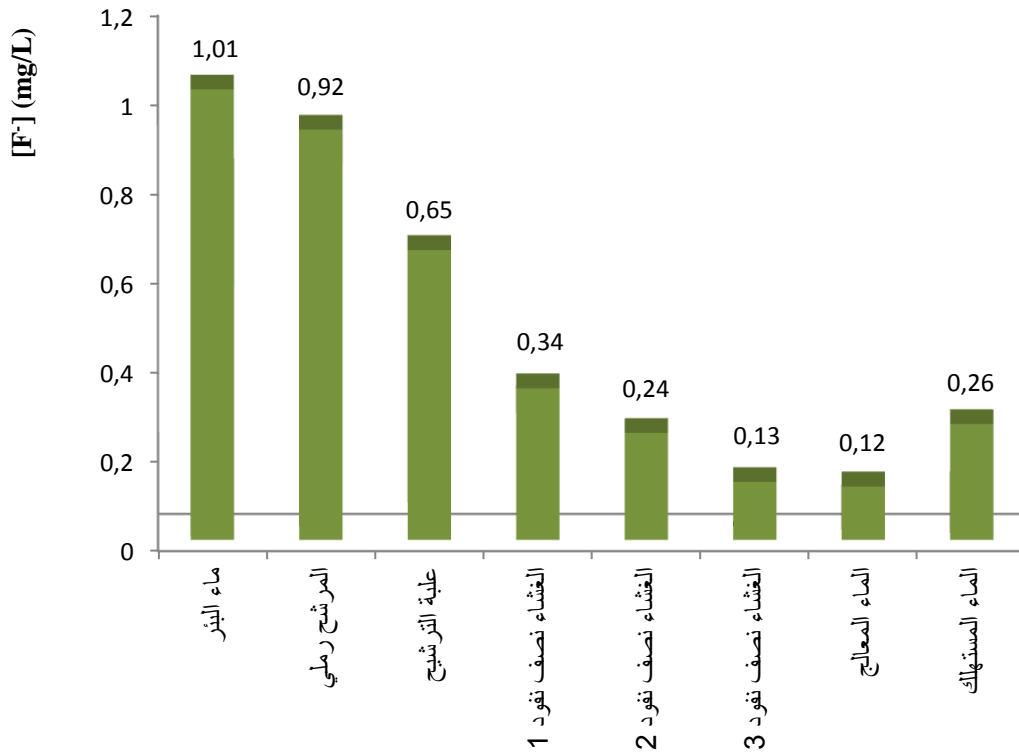
خزان المياه المعالجة



مرشح نصف نفوذ

الشكل 66. محطة تحلية مياه بورقلة بطريقة التناضح العكسي

تبين نتائج المتابعة، أن الفلورور انخفض في المياه المعالجة بنسبة تفوق 88 %؛ من 1,01 إلى 0,12 مغ/ل (شكل 67). المياه المنتجة فقيرة جدا من عنصر الفلورور، وهي أقل بعشرة (10) مرات من التركيز الذي ينصح به في المياه الصالحة للشرب (1,2 مغ/ل). ولتعويض الفارق، ينصح السكان المزودون من هذه المياه، استهلاك التمر والفاصوليا والبطاطس والشاي الغنية بالفلورور أو استعمال معجون غني بالفلورور.



شكل 67. تغيرات تركيز ايون الفلبيورور في محطة التحلية بالتناضح العكسي

5. تكلفة طرق تخفيض ايون الفلبيورور

تخفيض تركيز ايون الفلبيورور متاحة بعدة طرق فيزيوكيميائية لكن مع مراعاة الجانب الاقتصادي، نستنتج من الجدول 27 المقارن، أن طريقة المعالجة بالجير هي الأحسن اقتصادياً، حيث مردود المعالجة بالجير يفوق 36% باستعمال 200 مغ/ل، وبتكلفة أقل (147 دج/م³) مقارنة بالطرق الأخرى. بينما تكلفة المعالجة بكلوريد الكالسيوم تفوق 19000 دج/م³ باستعمال 3000 مغ/ل من كلوريد الكالسيوم.

الجدول 27. تكلفة تخفيض الفلورور في مياه بئر بلدة عمر

تكلفة 1 م ³ من الماء (دج)	ثمن المركب	تركيز الفلورور بعد المعالجة (مغ/ل)	تركيز الفلورور قبل المعالجة (مغ/ل)	تركيز المركب (مغ/ل)	خصائص المركب	المركب
205	100 غ/512,8 دج	1,45	2,01	40	M : 341,9 g/mol Cl : 0,05 % NH3 : 0,05 % As : 0,003 % Fe : 0,02 % Pb : 0,002 % Ni: 0,005 %	Al₂(SO₄)₃
147	100 غ/73,5 دج	1,27	2,01	200	M : 74,09 g/mol Cl : 0,03 % SO ₄ : 0,05 % Fe : 0,03 % Pb : 0,002 %	Ca (OH)₂
2250	100 غ/750 دج	1,32	2,01	300	M : 151,91 g/mol As : 0,0002 % Cu : 0,003 % Mn : 0,08 % Pb : 0,001 % Zn : 0,01%	FeSO₄
1080	125 مل/450 دج	1,45	2,01	300	M : 399,42 g/mol Cu : 0,005 % Zn : 0,005 % As : 0,0005 % Na : 0,005 % Fe : 0,01 %	Fe₂(SO₄)₃
19200	75 غ/480 دج	1,49	2,01	3000	M : 110,98 g/mol SO ₄ : 0,003 % PO ₄ : 0,05 % As : 0,001 % Fe : 0,01 % Zn : 0,0003 % Ba : 0,001 %	CaCl₂

الخاتمة

بينت الدراسة أن تركيز أيون الفلورور في المياه الصالحة للشرب بمنطقة ورقلة، يتأرجح بين 0,7 و 2 مغ/ل. و أن 60% من مياه آبار طبقتي ميوبليوسان والسينونيان الأكثر استغلالا، يفوق تركيزها من أيون الفلورور معايير المنظمة العالمية للصحة (1,5 مغ/ل). بينما المميز في مياه آبار طبقة الألبان فتركيز ايون الفلورور هو أقل من معايير المنظمة العالمية للصحة.

أما بالنسبة للخضر الأكثر استهلاكاً في مدينة ورقلة (قرع، جزر، بصل، بطاطس، طماطم)، فإن تركيز الفلورور فيها متفاوت النسب. أعلى تركيز للفلورور (أكثر من 45 مغ/كغ)، تم تسجيله في البصل؛ بينما أقل تركيز (أقل من 8,5 مغ/كغ) فلقد تم سجله في الطماطم. بخصوص أهم الفواكه (التمر، البطيخ، البرتقال، الموز، التفاح)، فإن تركيز أيون الفلورور فانه يتراوح بين 3,1 مغ/كغ في الموز و 17,4 مغ/كغ في البرتقال. أما تركيزه في التمر، فانه يتراوح بين 33 مغ/كغ في فصيلة تكرموست، إلى 54 مغ/كغ في فصيلة الغرس، وهو يعكس تركيزه الطبيعي في مياه السقي وتربة المنطقة. أهم الحبوب المستهلكة في ولاية ورقلة (شعير، قمح، عدس، فاصوليا، حمص ...)، فلقد تم تسجيل أعلى تركيز للفلورور في الشعير (50 مغ/كغ) وأقل تركيز (0,2 مغ/كغ) في الفاصوليا.

الشاي، مشروب سكان الجنوب بامتياز، فإن تركيزه من الفلورور يتراوح بين 2,1 مغ/ل في التحضير الأولى إلى 0,86 مغ/ل في التحضير الثالثة، وبالتالي فإن البالغ الذي لا يستهلكه إلا مرة واحدة في اليوم، فانه يتناول إجمالاً أكثر من 4 مغ/ل.

نسجل أن كمية الفلورور المستهلكة يوميا، والتي مصدرها الماء الصالح للشرب، فإنها تتغير مع الفصل، من 1,14 مغ/يوم في الشتاء إلى 5,36 مغ/يوم في الصيف، مع تركيز وسطي نقدره بـ 3,25 مغ/يوم. البطاطس، والتمر أكثر الفواكه استهلاكاً بالمنطقة، سجلت أكبر كمية من الفلورور المستهلك فهي على التوالي، 12,6 مغ/يوم و 8,7 مغ/يوم، وأقل كمية مستهلكة تم تسجيلها عند استهلاك التفاح والموز (0,4 مغ/يوم). كحصيلة فإن الشخص البالغ من سكان المنطقة، يستهلك يوميا بين 39,77 مغ إلى 44 مغ. وعليه، فإن البالغ من سكان المنطقة بوزن متوسط 60 كغ، يستهلك بين 10 و 13 مرة أكبر من التركيز الذي ينصح به والمقدر بين 0,05 - 0,07 مغ/كغ/اليوم [44].

على هذا الأساس، تعد منطقة ورقلة من بين المناطق الأكثر عرضة لمرض الفليوروز، وعليه ينصح سكان هذه المناطق بعدم استعمال معجون الأسنان الغني بالفليورور والتقليل من استهلاك التمر والبطاطس وكذا معالجة المياه الغنية بالفليورور.

العديد من الطرق الفيزيوكيميائية لتخفيض نسبة الفليورور قد تم تجربتها على مياه بئر بلدة عمر والمخادمة 3، حيث تم استنتاج بأن المعالجة بالجير، وكبريتات الألمنيوم والتناضح العكسي هي الأكثر فاعلية، حيث انخفض تركيز ايون الفليورور في بئر بلدة عمر بأكثر من 56%، من 2 إلى 0,88 مغ/ل بعد إضافة 400 مغ/ل من الجير. بينما ينخفض تركيز الفليورور بنسبة تفوق 58%، من 2 إلى 0,84 مغ/ل باستعمال 300 مغ/ل من كبريتات الألمنيوم، أما في محطة التنقية بالتناضح العكسي ينخفض تركيز الفليورور بنسبة تفوق 88%، من 1 غ إلى 0,12 مغ/ل. لكن مع مراعاة الجانب الاقتصادي، فإن طريقة المعالجة بالجير هي الأحسن اقتصاديا، حيث مردود المعالجة بالجير يفوق 36 %، باستعمال 200 مغ/ل من الجير، وبتكلفة أقل (147 دج/م³) مقارنة بالطرق الأخرى.

المراجع اللاتينية

- [1] **Acharya S (2005)**, Dental caries, its surface susceptibility and dental fluorosis in South Int Dent J , 55 : 359 - 364.
- [2] **Aurélio ,Peres M, Simara Fernandes L, Glazer Peres K (2004)**, Inequality of water fluoridation in Southern Brazil-the inverse equity hypothesis revisited. Social Sci Med, 58:1181 - 1189.
- [3] **Aroua A(1981)** , Problèmes de santé liés à l'hyperminéralisation de certaines eaux en Algérie, Semaine sur la déminéralisation de l'eau potable, 14 -19 novembre, Alger.
- [4] **Andrews, S.M., Cooke, J.A. and Johnson, M.S (1989)**, Distribution of trace element pollutants in a contaminated ecosystem established on metalliferous fluor spar tailings. Fluoride. Environmental Pollution, 60 : 165 - 179.
- [5] **Ayoob S, Gupta AK. (2006)**, Fluoride in Drinking Water: A Review on the Status & Stress Effects. Critical Reviews in Environmental Science & Technology 36:433-487
- [6] **Arbab Chirani R, Foray H (2005)** fluorose dentaire : diagnostic étiologique. Arch Pédiatr 12: 284-287
- [7] **Bontoux.J , (1991)**,Introduction à l'étude des eaux douces : eaux naturelles , eaux usées et de boissons, 2^{ème} édition, p 196.
- [8] **Bell, M., Largent, E., Ludwig, T., Muhler, J. and Stookey, G. (1970)**, Fluorides and Human Health. Monograph Series N° 59, World Health Organization, Geneva.
- [9] **Badet C, Raghard B (2004)**, Etude Clinique de la carie. EMC-Dent 1 :40-48
- [10] **Brodsky, A., Zdenek, V., (1971)**, Possibilités de décarbonatation des eaux à la chaux, La technique de l'eau et de l'assainissement 3 : 33-40.
- [11] **Bock R (1979)**, Decomposition methods in analytical chemistry, translated by I.L. Marr, International Text Book Co.,Glasgow, 138 p
- [12] **Bhagavan SV, Raghu V (2005)**, Utility of check dams in dilution of fluoride concentration in ground water and the resultant analysis of blood serum and urine of villagers, Anantapur District, Andhra Pradesh, India. Environ Geochem Health 27:97-108
- [13] **Banu Priya, C. A. Y., Anitha, K., Murali Mohan, E., Pillai, K. S., & Murthy, P. B. (1997)**. Toxicity of fluoride to diabetic rats. *Fluoride*, 30: 51-58.
- [14] **Chavaissieux P, Meunier PJ (1995)**, bénéfique et risque des apports fluorés. Arch Pédiatre , 2: 568 - 572.
- [15] **Cardot. C, (1999)**. Génie de l'environnement. Les traitements de l'eau. Procédés physico-chimiques et biologiques. Cours et problèmes résolus, éd. Ellipses, 247 p.
- [16] **Cao J, Zhao Y, Liu J, Xirao R, Danzeng S, Daji D, Yan Y (2003)**, Brick tea fluoride as a main source of adult fluorosis. Food Chem Toxicol 41:535-542
- [17] **Cao J, Zhao Y, Li Y, Deng HJ, Yi J, Liu JW (2006)**, Fluoride levels in various black tea commodities: measurement and safety evaluation. Food Chem Toxicol 44:1131-1137
- [18] **Campbell (1987)**, Determination of fluoride in various matrices. Pure Appl chem 59:695-702
- [19] **C.Charlot, S.Kisman, (1983)**.Effets de la pollution fluorée sur la répartition des éléments minéraux dans les feuilles et les racines tubérifiées de radis *Raphanus sativus L*, p 311-319.
- [20] **Davison, A.W. Uptake (1983)**.Translocation and accumulation of soil and airborne fluorides by vegetation. In: Shupe, J.L., Peterson, H.B. and Leone, N.C. (eds) Fluorides: Effects on Vegetation, Animals and Humans. Paragon Press, Salt Lake City, Utah , p 62-82.

- [21] **Document de l'ANRH.** (Rapport technique: les forages)
- [22] **Djellouli HM, Taleb S, Harrache-Chettouh D, Djaroud S (2005).** Physicochemical quality of drinking water in Southern Algeria: study of excess mineral salts. *Sante* 15:109–112
- [23] **Dean HT, Arnold FA, Jay P, Knutson JW (1950).** Studies on mass control of dental caries through fluoridation of the public water supply. *Public Health Rep* ; 65:1403-8.
- [24] **Featherstone, J.D.B. (2000),** The science and practice of caries prevention. *Journal of the American Dental Association*, 131: 887–899.
- [25] **Fleischer, M DC(1953).** Recent Estimates of the Relative Abundance of the Elements in the Earth's Crust. Circular N° 285, US Geological Survey, Washington
- [26] **Fleischer, M. and Robinson, W.D(1963).**Some problems of the geochemistry of fluorine. *Royal Society of Canada Special*, p 58 - 75.
- [27] **Forsman. B (1977),** Early supply of fluoride and enamel fluorosis , p 22-30.
- [28] **Gillespie GM, Baez R (2005),** Development of salt fluoridation in the Americas. *Schweiz Monatsschr Zahnmed*, 115: 663-669.
- [29] **Galagan DJ, Vermillion JR (1957),** Determining optimum fluoride concentrations. *Public Health Rep* 72:491–493
- [30] **Gupta SK, Deshpande RD, Agarwal M, Raval BR (2005).**Origin of high fluoride in groundwater in the North Gujarat-Cambay region, India. *Hydrogeol J* 13:596–605
- [31] **Harrison PTC (2005),** Fluoride in water : a UK perspective. *J Fluor Chem* 126:1448-1456
- [32] **Heikens A, Sumari S, Bergen MV, Widianarko B, Fokkert L, Leeuwen KV, Seinen W (2005)** The impact of the hyperacid Ijen Crater Lake: risks of excess fluoride to human health. *Sci Total Environ* 346:56-59
- [33] **Haikel Y, Voegel JC, Frank RM (1986),** Fluoride content of water, dust, soils and cereals in the endemic dental fluorosis area of Khouribga (Morocco). *Arch Oral Biol* 31:279–286
- [34] **Jones S, BA, Petersen PE, Lennon MA (2005),** The effective use of fluorides in public health. *Bull World Health Organ* 83:670-676
- [35] **Jimenez-Farfan MD, (2004),** Hernandez-Guerrero JC, Loyola-Rodriguez JP, Ledesma-Montes C Fluoride content in bottled waters, juices and carbonated soft drinks in Mexico City, Mexico. *Int J Paediatr Dent* 14:260–266
- [36] **J.Asta, J.P.Garrec, (1980).**Etude de l'accumulation du fluor dans les lichens d'une vallée alpine polluée p 267-286 .
- [37] **Jolly SS, Singh BM, Mathur OC (1963)** .Endemic fluorosis in Punjab (India). *Am J Med* ; 4: 553-563
- [38] **KETTAB A. (1989),** traitement des eaux, les eaux potables, office des publications universitaires place centra ben Aknoun- Alger.
- [39] **Kettab A (2001).** Les ressources en eau en Algérie: stratégie, enjeux et vision. *Desalination*; 136: 25-33.
- [40] **Kim K, Jeong GY (2005),** Factors influencing natural occurrence of fluoride-rich groundwaters: a case study in the southeastern part of the Korean Peninsula. *Chemosphere* 58:1399–1408
- [41] **Long Y-G, Wang Y-N, Chen J, Jiang S-F, Nordberg A, Guan Z-Z (2002),** Chronic fluoride toxicity decreases the number of nicotinic acetylcholine receptors in rat brain. *Neurotoxicol Teratol* , 24:751 -757.

- [42] **Lalonde, J (1976)**, Fluorine , an indicator of mineral deposits. Canadian Mining and Metallurgical Bulletin May , p 110 -122
- [43] **Laatar A , Mrabet D , Zakraoui L (2003)**, La fluorose en Afrique subsaharienne Revue du rhumatisme, 70 : 178–182.
- [44] **Levy S.M., (1994)**. Review of fluoride exposures and ingestion. Community Dent Oral Epid., 22, 173-180.
- [45] **Lachouri A (2009)**, Distribution des ions fluorures dans les eaux et les principaux aliments. Evaluation du risque de la fluorose dans deux communautés du Sud-Est Algérien (Ouargla et El-Oued). Thèse de Magister, Université de Ouargla.
- [46] **Livingstone, Daniel A (1963)**. Chemical composition of rivers and lakes, Geological Survey (U.S.), pp. 52 – 61
- [47] **Messaitfa Amar (2007)**, Fluoride contents in ground waters and the main consumed foods (dates and tea) in southern Algeria region, 55:377-383.
- [48] **Marcel.D, (1989)**, Chimie des oxydants. Traitement des eaux, p 505.
- [49] **McLaughlin, M.J., Tiller, K.G., Naidu, R. and Stevens, D.P. Review (1996)**: the behaviour and environmental impact of contaminants in fertilisers. Australian Journal of Soil Research 34: 1–54
- [50] **Mille-Ihli NJ, Pehrsson PR, Cutrifelli RL, Holden JM (2003)** Fluoride content of municipal water in the United states: what percentage is fluoridated .J food Compost Anal 16:621-628
- [51] **Mohand – Saïd Ouali, (2008)** Procèdes unitaires biologiques et traitement des eaux, page 137 – 147.
- [52] **Maxime P, Hervé B, Courfia K, Hortense E-T (2003)**, Studies of halide ions mass trasfer in Nanofiltration application to selective defluorination of brackish water. Desalination 157: 127- 134.
- [53] **Maxime P , Michel R , Mariama N , Codou M (1996)** , Synthèse sur le problème de la fluorose bilan des connaissances et présentation d'une nouvelle méthode de défluoruration des eaux de boisson, Cahiers Santé, p 27-36.
- [54] **Malde MK, Maage A, Macha E, Julshamn K, Bjorvatn K (1997)**, Fluoride content in selected food items from five areas in East Africa. J Food Compost Anal 10:233–245
- [55] **Martinez-Mier EA, Soto-Rojas AE, Buckley CM, Zero DT, Margineda J (2005)** Fluoride concentration of bottled water, tap water, and fluoridated salt from two communities in Mexico. Int Dent J 55:93–99
- [56] **M.Kessabi, (1984)**.The effects of fluoride on animals and plants in the south safi zone, p 63-68.
- [57] **Onyango MS, Kojima Y, Aoyi O, Berrnardo EC, Matsuda H (2004)**, Adsorption equilibrium modelling and solution chemistry dependence of fluoride removal from water by trivalent-cation-exchanged zeolite F-9. Colloid Interface Sci , 279: 341 - 350.
- [58] **ONM (office nationale de la météorologie) d’Ouargla.**
- [59] **OMS (1972)**, Fluor et santé, série de monographie, Genève, 59.
- [60] **OMS (1985)** , Critères d’hygiène de l’environnement 36, fluor et fluorures, Genève.
- [61] **Pettifor JM, Schnizler CM, Ross FP, Mdoodley GP (1989)**, Endemic skeletal fluorosis in children: hypocalcaemia and the presence of renal resistance to parathyroid hormone. Bone Miner , 7: 275 - 288.
- [62] **Pinet F, Pinet A, Barriere J, Bouche B (1961)**, Endemic fluoroses of aqueous origin in Souf. Darmous and fluorosis osteopetroses. A Report on 51 cases of condensing osteoses. Alger Med 65:737-749

- [63] **Poey J, Elsaïr J, Morgan P, Reggabi M, Hataab F (1976)**, Evaluation of biologic balance as a function of radiologic status in a population living in an endemic fluoride zone of southern Algeria. *Eur J Toxicol Environ Hyg* 9:179-186
- [64] **P.L.K.Marutatmaja Rao, N.V.R.Mohan Rao (1988)**. Studies on distribution of fluoride in water sources of Hyderabad, AP. (India). *Journal of Fluorine Chemistry*, Volume 41, Issue 1, Pages 9-16
- [65] **Raymond Desjardins (1990)**, le traitement des eaux, 2^{ème} édition, p 231 – 235.
- [66] **Rodier.J et Coll , Paris. (2005)** L'analyse de l'eau : eaux naturelles, eaux résiduaires, eau de mer. 8^{ème} édition , pages 219 - 310.
- [67] **Richard D Duncan. (2008)**, "Elements of faith : faith facts and learning lessons from the periodic table ,GreenForest, Ark , p 22.
- [68] **Singh PP, Barjatiya MK, Dhing S, Bhatnagar R, Kothari S, Dhar V (2001)**, Evidence suggesting that high intake of fluoride provokes nephrolithiasis in tribal populations. *Urol Res*, 29: 238 - 244.
- [69] **Savary Patrick (2003)**, Guide des analyses de la qualité de l'eau. Edition technique, Chapitre Fluorures , p 100-101.
- [70] **Smith, F.A. and Hodge, H.C.(1979)**, Airborne fluorides and man. Part I. Critical Reviews in *Environmental Control*, 8: 293 - 371.
- [71] **Symonds, R., Rose, W. and Reed, M. (1988)**, Contribution of Cl- and F-bearing gases to the atmosphere by volcanoes. *Nature* , 334: 415 - 418.
- [72] **Singer L , Ophaug RH (1986)**, Determination of fluoride in foods. *J Agric Food Chem* 34 : 510-513
- [73] **Safer M.C (2006)**, Le fluorure dans les eaux souterraines du sud est Algérien. Bilan chimique, Problèmes engendrés et procédé de défluorisation. Thèse de Magister, Université de Ouargla, 2006
- [74] **Simpson A, Shaw L, Smith AJ (2001)**, The bio-availability of fluoride from black tea. *J Dent* 29:15–21
- [75] **Sorg T.J., (1978)**, Treatment technology to meet the interim primary drinking water regulations for inorganics. *J. Am. Water Works Assoc.*, 70: 105-112.
- [76] **Smith, R.M., Martell, A.E.(1976)**, Critical stability Constants, Vol. 1-4, Inorganic Ligands. Plenum Press, New York.
- [77] **Tohyama E (1996)**, Relationship between fluoride concentration in drinking water and mortality rate from uterine cancer in Okinawa prefecture, Japon. *J Epidemiol*, 6:184 - 191.
- [78] **Takahashi K, Akiniwa K, Narita K (2001)**, Regression analysis of cancer incidence rates and water fluoride in the U.S.A based on IACR/IARC(WHO) data (1978-1992). International Agency for Research on Cancer. *J Epidemiol* , 11: 170 - 179.
- [79] **Taves DR (1983)**, Dietary intake of fluoride ashed (total fluoride) .unashed (inorganic fluoride) analysis of individual foods. *Br J Nutr* 49 : 295-301
- [80] **Tahaïkt M, El Habbani R (2007)**, Ait Haddou A, Achary I, Amor Z, Takya M., Alami A.Boughriba A, Hafsi M, Elmidaoui A, Fluoride removal from groundwater by nanofiltration. *Desalination*, p 46–53.
- [81] **United Nations Educational Scientific and Cultural Organisation (UNESCO), 1972**. Etude des ressources en eau du Sahara Septentrional. Rapport final (ERESS project: study of the northern Sahara water resources) , Paris.

- [82] **Varner JA, Jensen KF, Horvath W, Isaacson RL(1998)**, Chronic administration of aluminum fluoride and sodium-fluoride to rats in drinking water: alterations in neuronal and cerebrovascular integrity. *Brain Research*,78: 284-298.
- [83] **Veressinina Y, Trapido M, Ahelik V, Munter R, (2001)**, Fluoride in drinking water: the problem and its possible solutions. *Proc Estonian Acad Sci Chem* 50:81-88
- [84] **Venkateswarlu (1975)**, Determination of total fluorine in serum and other biological material by oxygen bomb and reverse extraction techniques. *Anal Biochem* 68:512–521
- [85] **WHO World Health Organization, Genev (2002)**, *Environmental Health Criteria* p 227.
- [86] **Wang Y, et al (1994)**, Endemic fluorosis of the skeleton: radiographic features in 127 patients. *American Journal of Roentgenology* 162: 93-8.
- [87] **Wong MH, Fung KF, Carr HP (2003)**, Aluminium and fluoride contents of tea, with emphasis on brick tea and their health implications. *Toxicol Lett* 137:111–120
- [88] **Warren JJ , Levy SM (2003)**, Current and future role of fluoride in nutrition. *Dent Clin North Am* 47: 225-243
- [89] **Weinstein L.H. and A. Davison (2006)** , *Fluorides in the Environment, Effects on Plants and Animals* ,CABI Publishing , p 03 - 04
- [90] **Wondwossen F, Astrom AN, Bardsen A, Bjorvatn K (2003)** Perception of dental fluorosis amongst Ethiopian children and their mothers. *Acta Odontol Scand* 61:81-86
- [91] **Wang Y., Reardon E.J., (2001)**. Activation and regeneration of a soil sorbent for defluoridation of drinking water. *Appl. Geoch.*, 16: 531-539
- [92] **Yang C-Y., Cheng M-F., Tsai S-S., Hung C-F., (2000)**. Fluoride in drinking water and cancer mortality in Taiwan. *Environ. Res*, 82: 189-193.
- [93] **YAM A. A. (1993)**. La carie dentaire, étude épidémiologique, étiologique, thérapeutique et préventive. *Forum Mondial*, 3 : 12-14
- [94] **Zobeidi A (2010)**, Distribution des ions fluorures dans les eaux et les principaux aliments consommés dans wilaya El-Oued. Thèse de Magister, Université de Ouargla.

المراجع العربية

- [95] الديوان الوطني للإحصاء (2010).
- [96] موفق شخاشير هيام، بيرقدار يحي، قدسي(1991)، الكيمياء العامة و اللاعضوية ، ص 465 - 486.
- [97] معن العظمة(2003)، مبادئ تحلية المياه المالحة، ص 37 - 166.
- [98] محمد علي فرج(1990)، الهندسة الصحية، جامعة الاسكندرية، ص 640.
- [99] مصطفى محمد السيد (1995)، محمد علي درويش، عبد الوهاب عبد الرزاق السيد، سمير السيد علي، النظم الهندسية لإعداد المياه المالحة ، ص 694.
- [100] محمد نصوح علايا ، رياض حجازي (1988) ، الكيمياء اللاعضوية ، ص 399 .
- [101] ناصر الحايك (1989) ، تلوث المياه و تنقيتها ، ديوان المطبوعات الجامعية الجزائر ، ص 173.

