



الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية
وزارة التعليم العالي والبحث العلمي
جامعة قاصدي مرباح ورقلة
كلية العلوم التطبيقية



مذكرة مقدمة ضمن متطلبات التخرج لنيل شهادة الماستر

ميدان علوم و تكنولوجيا
شعبة هندسة الطرائق
تخصص هندسة كيميائية
بعنوان :

دراسة مقارنة للإمتزاز الفيزيائي لأيونات الفلورايد على فحم نواة التمر
(الغرس) وفحم العظام (الجمال). تأثير الخصائص الفيزيوكيميائية.

**Etude comparative d'adsorption physique des ions
fluorures sur un charbon à base de noyaux des dattes
(elghars) et de poudres d'Os(Chamoun). Influence des
caractéristiques physico-chimiques**

من اعداد الطالبين :
بن حنيش عماد الدين
بولحية براهيم

نوقشت علنيا بتاريخ 2019/06/24

رئيس اللجنة	بجامعة قاصدي مرباح ورقلة	أستاذ محاضر (ب)	د. بلقاسم حمادي
مناقشا	بجامعة قاصدي مرباح ورقلة	أستاذ محاضر (أ)	د. سقاي سفيان
مناقشا	بجامعة قاصدي مرباح ورقلة	أستاذ محاضر (ب)	د. باوية قيس
مؤطرا	بجامعة قاصدي مرباح ورقلة	أستاذ التعليم العالي	أ.د. عمار مصيطفي

السنة الجامعية 2019/2018

شكر و عرفان

نشكر الله سبحانه وتعالى على حسن توفيقه لنا لتحضير هذه المذكرة

كما لأستاذنا البروفيسور مصطفى عمار كل الشكر والتقدير على موافقته لتأطيرنا
و دعمنا بكل مستلزمات العمل على المذكرة مع سماحه لنا باستخدام مخبر البحث العلمي
و كما كان لنا مرجعا فكريا لاستلزام كل الأفكار وايضا لم يبخل علينا بأي جهد او وقت في
سبيل اكمال هاته المذكرة

ونتقدم بجزيل الشكر للجنة المناقشة على قبولهم لمناقشة هاته المذكرة

كما نخص بالشكر الاخيه عمار أسماء على وقوفها معنا في جزء كبير من العمل
التطبيقي داخل المخبر

كما نشكر الأستاذة زغمي سعاد على كل مجهوداتها ونصائحها القيمة

وايضا نخص بالشكر شركتي الجزائرية للمياه "تازغرار" و "عين البيضاء"

كما نشكر كل من ساهم في هذا العمل من قريب او بعيد

و كل من ساندنا وساعدنا وكان الى جانبنا

شكرا لكم جميعا.

إهداء

نهدي هذا العمل المتواضع الى عائلتيينا الكريمتين " عائلة بولحية " و "عائلة بن حنيش"

الى كل احبتنا واصدقائنا

الى زملاء دراستنا من الابتدائي حتى الجامعي

والى كل من يهمه امرنا

الفهرس

رقم الصفحة	العنوان	الرقم
I	الفهرس	
II	قائمة الجداول	
III	قائمة الاشكال	
1	مقدمة عامة	
الفصل الاول : الفلوريد: خصائصه واهميته		
3	خصائص الفليورايد	1
4	مصادر الفليورايد	2
4	المصادر الطبيعية للفليورايد	1.2
4	المعادن	1.1.2
5	الصخور والتربة	2.1.2
5	المياه الطبيعية	3.1.2
5	الهواء	4.1.2
6	المصادر الصناعية	2.2
6	اثر الفليور على الصحة	3
6	تأثيره على الأسنان	1.3
7	تأثيره على العظام	2.3
8	تأثيرات اخرى	3.3
الفصل الثاني : طرق وأدوات		
9	مقدمة	1
9	اخذ العينات	2
10	تحضير فحم الامتزاز	3
13	طريقة الإمتزاز ومعايرة تركيز الفليورايد	4
14	قياس الخصائص الفيزيائية	5
14	قياس الناقلية الكهربائية ودرجة الحموضة والملوحة	1.5
الفصل الثالث : النتائج والمناقشة		
15	مقدمة	1
15	تركيز الفليورايد في مياه منطقة الدراسة	2
17	تخفيض الفليورايد في مياه منطقة البحث	3
18	تأثير زمن التفاعل	1.3
20	خلاصة	4
24	خاتمة عامة	
25	المراجع	

قائمة الجداول

رقم الصفحة	اسم الجدول	الرقم
10	مواقع اخذ عينات الماء	1
17	تركيز الفلوريد لمياه الشرب في بعض الابار في مدينتي ورقلة و تقرت	2
18	تغيرات تركيز الفلورايد (مع/ل) في المياه المعالجة بفحم العظام	3
20	تغيرات تركيز الفلورايد(مع/ل) في المياه المعالجة بفحم نواة التمر	4
21	تطورات الدليل الهيدروجيني لتفاعل فحم العظام والماء المعالج	5
22	تطورات الدليل الهيدروجيني لتفاعل فحم نواة التمر والماء المعالج	6

قائمة الاشكال

رقم الصفحة	اسم الشكل	الرقم
6	التسمم الفلوري في الاسنان	1
7	التسمم الحاد للفلورايد (فلوروز العظام)	2
11	تحضير فحم العظام	3
11	تحضير فحم نواة التمر	4
11	فرن كهربائي	5
12	فرن كهربائي	6
12	جهاز طحن	7
12	جهاز غربلة	8
13	حاضنة الاهتزاز الميكانيكية	9
13	جهاز قياس تركيز الفلورايد	10
14	جهاز "multi paramètre"	11
18	تطور تركيز الفلورايد (مغ/ل) في المياه المعالجة على فحم العظام	12
20	تطور تركيز الفلورايد (مغ/ل) في المياه المعالجة على فحم نواة التمر	13
21	تطور الدليل الهيدروجيني لتفاعل فحم العظام والمعاء المعالج	14
22	تطور الدليل الهيدروجيني لتفاعل فحم نواة التمر والمعاء المعالج	15
23	تطور كمية الفلوريد المستقطبة (مغ/غ) على عينة فحم العظام	16
23	تطور كمية الفلوريد المستقطبة (مغ/غ) على عينة فحم نوى التمر	17

المقدمة

مقدمة

الفليوراييد موجود طبيعياً، بتراكيز متفاوتة، في المياه، الهواء وسلسلة الغذاء، والصخور. المعادن الشائعة الحاملة للفليوراييد الموجودة في التربة هي (CaF_2) والكلوريت $(Na_5Al_3F_{14})$ (WHO, 1984). معجون الأسنان والماء المفلور مصادر إضافية للفليوراييد. الماء المفلور مفيد للأسنان، لكنه قد يكون قاتلاً عند التركيز 0,2 إلى 0,35 غ/كغ من وزن الجسم (Tokalioglu et al., 2004). يعتبر الفليورايد مفيد جداً لتمعدن العظام والأسنان، حوالي 99% من تركيزه في الجسم يجري في الأنسجة المتكلسة (Liu et al., 2017). تعد كمية صغيرة من الفليورايد، من 0,05 إلى 2 مغ/لتر، أمراً حيوياً بالنسبة للإنسان (2010 Bhatti et al.، ولكنها سامة أكبر من ذلك (Tokalioglu et al., 2004). إن التركيز الأمثل للفليوراييد، المفيد لصحة الأسنان (Burt, 1992)، عند الأطفال، يتراوح بين 0,05-0,07 مغ/كغ من وزن الجسم/يوم. على العكس، التناول المفرط للفليوراييد، عن طريق الماء أو الغذاء، أثناء نمو الأسنان، يؤدي إلى الإصابة بفليوروز الأسنان. هذا المرض الصامت لا يزال يمثل مشكلة صحية، على حد سواء، في الدول المتقدمة والنامية.

التسمم الحاد للفليوراييد، ينتج عنه أمراض تتراوح بين التسمم بالفلور السني والهيكل العظمي، إلى اختلال وظائف الغدد الصماء والسمية العصبية (Choi et al., 2012). التعرض الموضعي للفليوراييد في الفم (معجون الأسنان أو مضمضة سائل، كالشاي، غني بالفليوراييد)، يساعد على منع التسوس (Liu et al., 2017). كما تم استخدام الفليورايد لعلاج هشاشة العظام (Fung et al., 1999). في حين أن تناول الفليورايد بأكثر من 0,1 مغ/كغ من وزن الجسم/يوم، خلال أول 5 سنوات من الحياة، يمكن أن يزيد من خطر الإصابة بالفلور الأسنان (Burt, 1992). التعرض المنهجي، عند البالغين، إلى تراكيز عالية (> 6 مغ/اليوم)، على مدى عدة سنوات، يمكن أن يؤدي إلى الإصابة بالفلور العظام والى حالة الوهن التي تؤدي إلى تصلب في المفاصل (Krishnamachari, 1986). كما تم استخدام الفليورايد لعلاج هشاشة العظام (Fung et al., 1999). بالنسبة للبالغين، تتراوح الجرعة المميّنة، بين 0,20 و 0,35 غرام لكل كيلوغرام من وزن الجسم (Tokalioglu et al., 2004).

مصادر الفليورايد للإنسان متنوعة، عن طريق الهواء الملوث والماء والسلسلة الغذائية. مصدر إضافي للفليوراييد يتمثل في معجون الأسنان التي تحتوي على 0,1% من الفليورايد (Na_2PO_3F, SnF_2, NaF) ، والماء المفلور (إضافة الفليورايد في شكل NaF) إلى مياه الشرب (Fouskaki et al. 2003; Konieczka and Namiesnik, 2000). من الخصائص المميزة للغاية أن الفليورايد يمنع تسوس

الأسنان بحوالي 1 مغ/ل، ولكنه يسبب تلف الأسنان المزروعة وتلف العظام عند حوالي 5 مغ/ل عند وجوده في الماء (Wong et al., 2003).

أفادت الدراسات في الصين أن 83% من الأطفال بعمر 12 عامًا (Zhu et al., 2003) و 79% من البالغين (Zhu et al., 2005)، بأن النظام الغذائي هو المساهم الرئيسي في الاستهلاك. لذلك، هناك حاجة إلى برنامج وقائي شامل لصحة الفم للحد من عبء المرض. يشجع البرنامج العالمي للصحة الفموية، التابع لمنظمة الصحة العالمية، "الاستخدام الفعال للـ F"، كإستراتيجية مهمة للوقاية من تسوس الأسنان (Petersen and Lennon, 2004).

بسبب قوته الإلكترونية القوية، يجذب الفلورايد بالكالسيوم في الأسنان والعظام (Susheela et al., 1993). يعد التسمم بالفلور مشكلة صحية عالمية، حيث يواجه ملايين الأشخاص في العديد من مناطق العالم، كشرق إفريقيا (Gizaw, 1996 ; Gaciri and Davies 1993 ; Nanyaro et al. 1984)، تركيا (Oruc, 2003)، الهند (Jacks et al., 2005 ; Gupta et al., 2003 ; Subba Rao and Devadas 2003)، جنوب شرق كوريا (Kim and Jeong, 2005) وشمال الصين (Wang and et al., 2005)، من هذا المرض. وفقا للمنظمة العالمية للصحة (WHO, 2006)، الحد الأقصى للفلورايد في مياه الشرب هو 1,5 مغ/لتر.

تعتبر المياه الجوفية المصدر الوحيد لتزويد ساكنة الجنوب عموما ومدينة ورقلة على الخصوص بمياه الشرب، وتركيزه في مياه الشرب هو مصدر قلق حقيقي على الصحة العمومية لأن تناوله المفرط، يسبب اضطراب في الغدة الدرقية، متلازمة الزهايمر، تصلب العظم (هشاشة العظام) و تسوس الأسنان. في هذه البحث، تم تحديد تركيز الفلورايد في مياه الشرب لأهم مناطق مدينة ورقلة من حيث الكثافة السكانية. أما بالنسبة لطريقة تخفيض الفلورايد، فتمت باستخدام فحم العظام و فحم نواة التمر في المياه. ومن أجل ذلك قسم هذا البحث إلى ثلاثة فصول التالية :

1. الفصل الأول : الفلورايد : خصائصه وأهميته
2. الفصل الثاني: طرق وأدوات
3. الفصل الثالث: النتائج والمناقشة

الجزء النظري

الفصل الأول :

الفلوريد: خصائصه

وأهميته

الفصل الأول: الفلورايد: خصائصه وأهميته

الفلورايد (F^-)، عنصر يوجد طبيعياً في المياه بتركيز مختلفة. هو مفيد لتمعدن العظام والأسنان. ومع ذلك، يجب الوقاية من تسوس الأسنان. مرض يمكن الوقاية منه عند تناول الفلورايد في حدود التراكيز المسموح به. تعتبر الكميات الصغيرة من الفلورايد حيوية للكائن البشري، ولكنها سامة بكميات أكبر، على مدى سنوات، يمكن أن يؤدي إلى الإصابة بالفلوروز العظام؛ حالة الوهن المؤدية إلى تصلب في المفاصل (Krishnamachari, 1986). تم إدراج هذا الفصل لأهميته في الوقاية من الآثار السلبية للفلورايد على الصحة العمومية وكذا بهدف التعريف لأهم المصادر الطبيعية للفلورايد.

1. خصائص الفلورايد

الفلورايد (F^-) عنصر من عائلة الهالوجينات، شديد الفعالية، ولا يوجد في الطبيعة على الحالة الحرة. عدده الذري 9 وكتلته الذرية 19 ورقم أكسده (-1)، وتوزيعه الإلكتروني: $(1s^2, 2s^2, 2p^5)$ الطبيعة يحتل المرتبة الـ17 من بين عناصر القشرة الأرضية. أهم مصادره للإنسان هي الماء، الأغذية النباتية، الأسماك، الغنية بالفلورايد، والمنتجات الصناعية (الأدوية، معجون الأسنان،....). صناعات تحضر عديد من مركبات الفلورايد (عضوية ومعدنية) كالمبيدات الحشرية.

أكثر العناصر فاعلية وأكثرها كهروسالبية، الفلورايد له القدرة على مهاجمة جميع العناصر، باستثناء الأوكسجين والأزوت، لذلك لا يتواجد في الطبيعة في الحالة الحرة، ويمكن أن يشكل روابط تساهمية وروابط مشتركة مع العناصر الأخرى. لحجمه الذري الصغير ونصف قطره ($1,36 \text{ \AA}$)، جعله يكتسب خاصية الكهروسالبية العالية، حيث يتيح له الارتباط مع الهيدروجين، ويمنح أملاحه خصائص مختلفة جداً عن باقي الهالوجينات مثل الكلور الذي نصف قطره ($1,81 \text{ \AA}$) التي عادة ما تكون لها درجتان غليان وانصهار أصغر.

الفلورايد يشكل روابط قوية جداً مع الكربون بحيث يقاوم التأثيرات البيولوجية والكيميائية، وهي سمة يتم استغلالها في الصناعات الطبية والبيئية. مركباته معروفة بتكافؤ وحيد (-1)، يميزها عن باقي الهالوجينات الأخرى، متغيرة التكافؤ. ذرة الفلورايد يمكن أن تستبدل بذرات الهيدروجين وأيونات الهيدروكسيد في الجزيئات، على سبيل المثال، يمكن أن يستبدل أغلب ذرات الهيدروجين في المركبات الهيدروكربونية وهو

أحد الأسباب الرئيسية التي جعلت الكيميائيين قادرين على جمع هذا العدد الكبير من المركبات العضوية المفلورة، حيث يغير من خصائص الجزيئات، وذلك لأن الفلورة يمكن استخدامها في تصنيع جزيئات لها خصائص مرغوب فيها. وبالمثل، تستبدل أيونات الهيدروكسيد بالفلورايد في أملاح الكالسيوم والفوسفات التي تدخل في تكوين العظام.

يوجد الفلورايد في الطبيعة على هيئة النظير الوحيد ^{19}F ، لكن حضر نظير آخر مشع ^{18}F ، بالتفاعلات النووية. له نصف عمر أقصر من ^{19}F بمقدار 1,78 ساعة. النظائر المشعة لها دور هام في البحث البيولوجي لأنها تستخدم لتتبع المسارات الكيميائية البيولوجية وحركة الأيونات (الإشعاعي الذاتي)، ولكن نصف عمرها القصير جداً، يقيد استخدامها، لا سيما في التخصصات الحيوية والبيولوجية. صيغته الغازية (HF)، عديمة اللون والرائحة، أما على شكله السائل فهو شديدة الإثارة والتآكل.

2. مصادر الفلورايد

1.2 المصادر الطبيعية

1.1.2 المعادن

الفلورايد من بين العناصر الأكثر وفرة في القشرة الأرضية حيث يمثل فيها بنسبة 0,032. وهو يحتل الرتبة الثالثة عشر (Smith and Hodge, 1979) أو السابعة عشر (Bell et al., 1970) ؛ (Fleischer, 1953 ؛ Washington, 1971). يوجد الفلورايد في الصخور النارية والرسوبية بتراكيز تتراوح ما بين 0,06 - 0,09 % من وزن الصخر (Koritnig, 1951). العديد من المعادن، معروفة باحتوائها للفلورايد وبتراكيز متفاوتة. قد يصل إلى 73 % في المعادن النادرة (Griceite: LiF) وإلى 0,2 % في معادن أخرى. من أهمها استغلالاً: الفلوروسبار (CaF_2)، الفلورباتيت ($\text{Ca}_{10}\text{F}_2\text{PO}_4$) ومعدن الكريوليت (Na_3AlF_6).

الاحتياطي العالمي منه محدد بحوالي 500 مليون طن، والإنتاج السنوي من المناجم ما يزيد على 4,5 مليون طن. أهم الدول المنتجة للفلورايد هي : الصين والمكسيك وجنوب إفريقيا (Cooke, 1976).

معدن الأباتيت أكثر أهمية اقتصادية (إنتاج الأسمدة الفوسفاتية والفوسفور). الإستعمال العالمي الحالي للسماد الفوسفاتي يصل إلى أكثر من 30 مليون طن في السنة، ومحتوى الفلورايد فيها يتراوح بين 1,5 إلى أكثر من 3% (Roholm, 1937). لتفادي التسمم الحيواني، خفضت كمية الفلورايد في علفها، بينما معالجة الفوسفات الصخري الخام قد يؤدي إلى انبعاث غاز "HF" في الهواء و المركب " SiF_4 " إلى المياه. وبالنتيجة، فإن مصانع الفوسفات والأسمدة يحتمل أن تكون المصادر الأساسية للتلوث بالفلورايد.

2.1.2. الصخور والتربة

طبيعياً، يتواجد الفليورايد في الصخور والتربة، بتركيز تتراوح من 100 إلى 1000 مغ/كغ. متوسط تركيز الفليورايد يختلف من منطقة إلى أخرى (Fleischer et al, 1963). تتفاوت التقارير حول محتوى الفليورايد في التربة من أقل من 20 إلى عدة آلاف مغ/كغ (Davison 1983). التراكيز المرتفعة توجد في الغالب في المناطق الفوسفاتية أو الفلوريتية الترسيبي.

3.1.2. المياه الطبيعية

يعتمد التركيز الطبيعي للفليورايد في المياه الجوفية على عدة عوامل مثل الخصائص الجيولوجية والكيميائية والفيزيائية لمنطقة إمداد المياه، ومسامية الصخور، ودرجة الحموضة والحرارة، وعمل تعقيد العناصر الأخرى، وعمق الآبار. بسبب هذه العوامل، يتغير تركيز الفليورايد في المياه الجوفية ضمن حدود واسعة، على سبيل المثال، من أقل 1 إلى 25 مغ أو أكثر لكل لتر (WHO, 1984). عموماً المياه الجوفية تكتسب تركيزها من الفليورايد من خلال التفاعل المطول بين الصخور والمياه (Carrillo-Rivera et al. 2002). وبالتالي فإن التركيب الكيميائي للطبقات التي تدفقت من خلالها المياه الجوفية يعتبر عاملاً مهماً في تحديد تركيز الفليورايد للمياه الجوفية. يمكن العثور على تركيز عال من الفليورايد في المياه الجوفية خاصة في المناطق ذات الصخور البركانية (Tekle-Haimanot et al., 2006). إن تركيز الفليورايد في المياه الجوفية هو وظيفة لعدة عوامل مثل توفر معادن الفليورايد وقابليتها للذوبان، سرعة المياه، درجة الحرارة والحموضة، وتركيز أيونات الكالسيوم وبيكربونات في المياه (Chandra et al., 1981)، ككل المياه الجوفية، يعتمد التركيز الطبيعي للفليورايد على الخصائص الجيولوجية والكيميائية والفيزيائية لطبقة المياه الجوفية (Meenakshi et al., 2004).

4.1.2. الهواء

النشاط البركاني، هو مصدر الرئيسي للفليورايد في الغلاف الجوي [Halmer, 2002] ؛ [Symonds, 1988]. قدرت الإنبعاثات الإجمالية السنوية من HF بين 7000 إلى 8600 كيلو طن (Halmer, 2002).

2.2. المصادر الصناعية

العديد من النشاطات الصناعية تؤدي إلى انبعاث الفلورايد الغازي والجزيئي إلى الجو. التجفيف والطحن والتكليس للمعادن، المحتوية على الفلورايد، والتفاعل مع الأحماض، الانصهار والإرجاع الكهروكيميائي للمعادن المحتوية على مذيبات فلوريدية أو إلكتروليتيية، ذوبان المواد الخام في صناعة الزجاج والتنظيف باستخدام المواد الكيميائية التي تحتوي على الفلورايد، والطلاء الكهربائي والحفر في مختلف العمليات هي الصناعات المتسببة في هذه الانبعاثات.

3. آثار الفلورايد على الصحة

1.3. تأثيره على الأسنان

في التركيزات المنخفضة، الفلورايد يقلل من حدوث تسوس الأسنان. يرجع إلى ثلاث آليات : تثبيط الأيض البكتيري، تثبيط إزالة التمعدن عند وجود الفلورايد على سطح السن خلال التحميص ويحسن إعادة التمعدن من خلال تشكيل طبقة منخفضة ذوبانية مماثلة للفلورباتيت. كما أنه يقوي العظام و يساعد على منع كسرها عند كبار السن. أظهرت الدراسات (Featherstone, 2000) أن ارتفاع معدلات نخر الأسنان و كسور العظام مرتبطة بانخفاض مستوى الفلورايد الطبيعي. التسمم الفلوري للأسنان هو داء يصيب أسنان الأطفال الذين يتلقون زيادة من الفلورايد أثناء نمو الأسنان. ففي شكله المعتدل (صورة 1) يظهر المرض على هيئة خطوط أو بقع بيضاء خفيفة غير ملحوظة في أغلب الأحيان. إما الشكل الحاد، فيتميز ببقع سوداء داكنة فضلا عن تكسير وتآلب الأسنان. الفترة الحرجة ما بين 1 و 4 سنوات، بينما الذين تفوق أعمارهم 8 السنوات ليسوا في خطر (Alvarez et al, 2009).



تسمم معتدل في الأسنان: شرائح بيضاء



تسمم حاد في الأسنان

الصورة 1. التسمم الفلوري في الأسنان

2.3. تأثيره على العظام (فليوروز العظام)

داء يصيب العظام (الصورة 2)، بسبب الاستهلاك المفرط للفليورايد. في الحالات المتقدمة، يسبب آلام وضرر بالعظام والمفاصل. يتميز بمرحلتين :

المرحلة 1: ألم متقطع ؛ تصلب المفاصل ؛ تتخن عظام الحوض والعمود الفقري.

المرحلة 2: آلام المفاصل المزمن وأعراض تصلب المفاصل مع تكلس طفيف للأربطة (Washington, 1991) وهي حالة صحية مرتبطة بالتراكم المطول للفليورايد، مما يؤدي إلى هشاشة العظام بعد انخفاض قوة الشد. لأنها تؤثر على المفاصل وكذلك العظام. فإنه ليس من السهل التعرف عليها في مرحلة متقدمة. ففي مراحلها الأولى، قد تشبه أعراضه التهاب المفاصل، وفي أشد مراحلها، ينتج عنه العجز الصحي والأثر الاجتماعي والاقتصادي، للملايين من الناس في مختلف مناطق إفريقيا والصين والهند (Ayoob et Gupta. 2006). الفليورايد معروف بارتباطه بالكالسيوم في الجسم، مما يؤدي إلى انخفاض أيون الكالسيوم وهذا بدوره، يسبب فرط نشاط الغدة الدرقية (Walter Mertz 1987). عادة ما تكون الأعراض الأولية هي الصداع والضعف. وقد يتبع ذلك العديد من الآلام المشتركة، ومعظمها في القدمين والركبتين والظهر وتصلب العمود الفقري مع تحديه لعدد قليل من المرضى (Wang et al., 1994).



الصور لعظام خروف ايسلندي

مات بسبب التسمم الفلوري

a' عظم الترسية
a مشط اليد
b' أول مفصل في مشط الساق
b أول مفصل في مشط القدم



الصورة 2. التسمم الحاد للفليورايد (فليوروز العظام)

3.3. تأثيرات أخرى للفليورايد

انخفاض معدلات الخصوبة الكلية لدى النساء، بين سن 10 و 49، ناتج عن زيادة مستويات الفليورايد. عدة دراسات على الحيوانات، توصلت إلى التأثير السلبي للفليورايد على الخصوبة لدى معظم أنواع الحيوانات (Freni, 1994). كما أن زيادة تناول الفليورايد، يؤثر على وظيفة الغدة الدرقية مسببا الزيادة في مخاطر مرتبطة بأعراض مرض الغدة الدرقية، المتمثلة في: مرض القلب، زيادة تركيز الكولسترول في الدم، زيادة حالات الاكتئاب، الخلل الوظيفي الإدراكي، انخفاض معدل الذكاء في نسل النساء الحوامل.

الكليتين تلعبان دورا حيويا في الوقاية من التراكم المفرط للفليورايد في الجسم. تم التوصل، بشكل نهائي، على أن التسمم الفليوري الكلوي يصيب كل من الحيوانات والبشر، نتيجة التعرض لجرعات العالية في وقت قصير، أو لجرعات منخفضة على المدى الطويل. الدراسات التي أجريت على حيوانات (Varner, 1998)، بينت أن الفئران بمجرد تعرضها لتركيز 1 مغ/ل من الفليورايد، لفترة طويلة، سبب لها تسمم في الكليتين. في الصين، بينت بعض الدراسات (Liu, 2005)، زيادة في نسبة أمراض الكلى بين السكان المستهلكون لأكثر من 2 مغ/ل من الفليورايد.

وبسبب آثاره السلبية على المخ، أصبحت دراسة علاقة الفليورايد بالمخ، من أهم محاور البحث في كل من الصين، الهند، إيران، المكسيك. بعض الدراسات (Liu et al., 1992؛ YuYanni et al., 1996)، توصلت على أن تراكم الفليورايد في دماغ الجنين، يسبب تلف للخلايا وأجهزة الإرسال العصبية. العديد من الدراسات التي أجريت مؤخرا، وجدت أن التعرض للفليورايد حتى عند الكبار قد يؤدي إلى اضطرابات في الجهاز العصبي المركزي، وخاصة بين العمال الصناعيين. الدراسات التي أجريت على الحيوانات (Varner, 1998) هي أدلة موثقة لآثار سمية للفليورايد على نسيج الدماغ، حتى في مستويات أقل عن 1 مغ/ل من الفليورايد. تتمثل آثار التسمم في الانخفاض في مستقبلات acetylcholine nicotinic : انخفاض في المحتوى الدهني؛ ضعف الدفاع المضاد للأكسدة والأضرار بقرن أمون الدماغ (Hippo Campus)؛ وبخلايا "purkinje" (خلايا عصبية تحمل كل معلومة نتجت بالمخيخ ولها القدرة على نقاء النشاطات الحركية)، زيادة امتصاص الألمنيوم : تشكيل لوحات البيتا - نشواني Beta - amyloid (شذوذ الدماغ الكلاسيكي في مرض الزهايمر وتفاقم الأفات الناجمة عن نقص اليود تراكم الفليورايد في الغدة الصنوبرية (Kathleen and Thiessen, 2006).

الجزء التطبيقي

الفصل الثاني :

الطرق والأدوات

الفصل الثاني: طرق و أدوات

1. مقدمة

المياه الجوفية هي المصدر الوحيد لمياه الشرب لسكان منطقة ورقلة وتقرت، جنوب شرق الجزائر العاصمة. من منظور الخاصية الهيدروجيولوجية، هناك نوعان من التكوينات الرئيسية للمياه الجوفية (خزان المتداخل القاري و خزان المركب النهائي) التي غطت منطقة الدراسة. عينات من المياه الجوفية تم جمعها من 24 نقطة منتقاة من الآبار بما في ذلك أبار المتداخل القاري (Nappe Albienne). وقد تم تحديد المناطق التي تحتوي على تراكيز عالية من الفلورايد، وقد تم التطرق إلى الأسباب المحتملة للاختلاف في تركيز الفلورايد إلى أن التفاعل بين الماء والصخور. غالبية (92%) عينات المياه التي تم جمعها تفي بمعايير جودة المياه لتركيز الفلورايد (أقل من 1,5 مغ/ل). وبالتالي، فهي نظريا مناسبة للاستهلاك دون أي معالجة مسبقة. لكن ونظرا لطبيعة النمط الغذائي لسكان منطقة الدراسة لتناولهم المفرط للشاي والتمر، الغنيين بالفلورايد (Baouia, 2011, 2014 ; Belmabdi et Messaïtfa, 2008 ; Messaïtfa, 2017)، فان تراكيز هذه المياه من الفلورايد، نعتبرها عالية وتستوجب المعالجة.

2. أخذ العينات

عينات من المياه الجوفية لأربعة وعشرون (24) نقطة منتقاة، من طبقتي المركب النهائي والمتداخل القاري، موزعة على منطقة الدراسة (جدول 1)، تم جمعها في عبوات بلاستيكية بحجم 1,5 لتر، مع الحرص على غسلها جيدا وعدة مرات من هذه المياه قبل تعبئتها. بعد نقل العينات إلى المخبر، تم إجراء تحليل على الفور. شروط أخذ العينات كالتالي:

- ✓ فتح الحنفية من على رأس البئر مع تركها مفتوحة لفترة من الزمن لإزالة اي ترسبات
- ✓ غسل القارورات البلاستيكية جيدا عدة مرات قبل تعبئتها
- ✓ ملئ القارورة جيدا مع إحكام إغلاقها
- ✓ وضع ملصقات تحدد فيها المنطقة واسم البئر
- ✓ الحرص لعدم تعريضها لأشعة الشمس
- ✓ القيام بإجراء قياس درجة الحموضة (pH) والناقلية الكهربائية والملوحة وتركيز الفلورايد في نفس اليوم.

الجدول 1. مواقع أخذ عينات الماء

الرقم	مواقع الآبار
1	البور-01-
2	حاسي بن عبد الله
3	عين بريص - الشط
4	عين البيضاء
5	عين البيضاء (الخفجي)
6	انقوسة
7	سيدي خويلد
8	حي بوزيد - بني ثور
9	متمورة
10	البور-02-
11	القطب الجامعي لبتاس
12	المخادمة -02-
13	حي 324 مسكن
14	الجامعة
15	محطة بامنديل -03-
16	محطة المسافرين
17	تازقرارت
18	لالة ميمونة
19	سكرة- المذبح البلدي
20	حي المستقبل - تقرت
21	عين الصحراء -4-
22	عين الصحراء -2-
23	سيدي خويلد 4
24	سيدي خويلد 2

3. تحضير فحم الإمتزاز

بعد تنظيف العظام (صورة 3) ونواة التمر (صورة 4)، باستخدام الماء العادي ثم المقطر؛ تم تجفيف العينات في فرن (صورة 5) درجة حرارته 105 م°، حتى ثبات وزن العينة. عملية التفحيم، تم تحضيرها في فرن كهربائي عالي الحرارة (VULCAN.3-1750A) (صورة 6) تحت درجات حرارة مختلفة (105 م°، 200 م°، 400 م°)، لمدة زمنية على التوالي، 24، 24 و 4 ساعات. بعد التبريد، تم هرس العينات يدويا باستعمال هاون، للتقليل من حجمها، ثم ميكانيكيا باستعمال جهاز الطحن (صورة 7). بعد الغريلة (صورة 8)، تم قبل إجراء تجارب الإمتزاز، غسل، بصفة منفصلة، عينة من كلا المسحوقين، عدة مرات بالماء المقطر بهدف إزالة الشوائب والفليورايد المحتمل في العينات.



بعد التنظيف



قبل التنظيف

الصورة 3. تحضير فحم العظام



قبل التنظيف



بعد التنظيف

الصورة 4. تحضير فحم نواة التمر



صورة 5. فرن كهربائي

الطراز: Memmert –SN30

السعة : 32 كغ



صورة 6. فرن كهربائي

الطراز : VULCAN.3-
1750A

السعة : 55 كغ



صورة 7. جهاز الطحن (broyeur)،

طراز : MILL -2B



صورة 8. جهاز الغربلة

4. طريقة الإمتزاز ومعايرة تركيز الفليورايد

أجريت تجارب الإمتزاز، بوضع 01 غرام من فحم العظام أو فحم نواة التمر، في سلسلة من قارورات سعة 125 مل تحتوي على 40 مل من ماء تركيزه 1,74 مغ/ل من الفليورايد. بعد عملية الرج على حاضنة ميكانيكية (صورة 9)، لمدة زمنية تراوحت بين 10 إلى 240 دقيقة، عند درجة حرارة المخبر.



صورة 9. حاضنة اهتزاز ميكانيكية

بعد عملية الترشيح، على مرشح مساميته $0,45\mu\text{m}$ ، تم تحديد تركيز المتبقي من الفليورايد في العينات، باستخدام جهاز "Spectrophotomètre" نوع "DR6000" (صورة 10) عند 580 nm . لضبط الجهاز، تم استخدام عينة بسعة 10 ملل من الماء المقطر يضاف لها 02 ملل من الكاشف "SPNDS". بعد رج خفيف للعينة وتنظيفها من الخارج، توضع بجهاز المعايرة. بعد 60 ثانية، ينذر الجهاز، وفق منبه ذاتي مميز، بعرض تركيز الفليورايد بالعينة على شاشة الجهاز.

صورة 10. جهاز قياس تركيز الفليورايد
"Spectrophotomètre, type DR6000"

تم تأكيد دقة الطريقة من خلال مقارنة قياسات التحليل وإعادة التحليل. أظهرت النتائج عدم وجود فروق ذات دلالة إحصائية بين القياسات، مما يشير إلى استنساخ ممتاز.

تم حساب كمية الفليورايد المستقطب على الفحم (q_e en mg/l) باستخدام المعادلة التالية:

$$q_e = \frac{V(C_i - C_e)}{W}$$

حيث C_i و C_e هي التركيزات الأولية والتوازن لـ F^- في المحلول (mg/l)؛ V هي حجم المحلول (L)، و W هو وزن الممتزات (g).

أجريت تجارب الإمتزاز على فحم تم تحضيره في درجات تفحيم مختلفة (105°م، 200°م، 400°م). تم متابعة تأثير زمن التفاعل (10 إلى 60 دقيقة) بين الماء والفحم بهدف تحديد الزمن المثالي عند التوازن لتحقيق أقصى استقطاب باستخدام الفحم المحضر بمقدار 01 غ في 40 مل من ماء تركيزه 1,74 مغ/لتر من فليورايد. بعد الترشيح، تم معايرة تركيز فليورايد المتبقي في الماء.

5. قياس الخصائص الفيزيائية

1.5. قياس الناقلية الكهربائية (mS/cm) ودرجة الحموضة (pH) والملوحة (مغ/ل)

تم تحديدها في المخبر باستعمال جهاز "Multi paramètre" (صورة 11):



صورة 11. جهاز "Multi paramètre"

الفصل الثالث :

مناقشة النتائج

النتائج والمناقشة

1. مقدمة

في أنحاء مختلفة من العالم، يراقب العلماء ويدرسون مستوى الفلورايد في المياه وأهم الأغذية التي يتناولها الإنسان لفهم آثارها على صحته. في إطار هذا البحث، ونظراً لخطورة هذا المعدن على صحة الإنسان، الذي نعتبره سيفاً ذو حدين، قمنا بتحديد تركيز الفلورايد في مياه الشرب لأهم التجمعات السكنية في منطقة ورقلة وتقرت، وذلك مساهمة منا، في الإطار التوعوي والوقائي، للحد من خطر التسمم بالفلورايد، لدى ساكنة منطقة البحث خصوصاً والوطن عموماً. من منطلق النمط الغذائي المتميز لسكان منطقة الدراسة ودرجة حرارة المنطقة المرتفعة صيفاً والمؤدية إلى التعرق والاستهلاك الكبير للمياه، خاصة في فصل الصيف، سيؤدي حتماً إلى تراكم الفلورايد في الجسم.

المياه ليست المصدر الرئيسي والوحيد للفلورايد، بالنسبة لجسم الإنسان، فقد يصل إلى الجسم عن طريق تلوث الهواء والسلسلة الغذائية، معاجين الأسنان التي تحتوي على الفلورايد والماء المفلور (إضافة الفلورايد في شكل NaF إلى مياه الشرب)، هي مصادر إضافية للفلورايد عند الإنسان (Fouskaki et al. 2003 ; Konieczka and Namiesnik, 2000). وعليه ومهما تكون نتائج تركيز الفلورايد في المياه، فإننا نعتقد أنها تتطلب المعالجة وذلك باستعمال طرائق اقتصادية فعالة.

2. تركيز الفلورايد في مياه منطقة الدراسة

مستويات تركيز الفلورايد في مياه الشرب لـ 24 موقعاً مختلفاً تم جمعها من مدن ومناطق وبلدات وقرى مدينتي ورقلة وتقرت. تراوح تركيز الفلورايد من 0,58 مغ/ل، في بلدية عين البيضاء إلى 1,74 مغ/ل، في بلدة البور ببلدية نقوسة، بمعدل 0,27 مغ/ل (الجدول 2). وفقاً لمعايير المنظمة الدولية للصحة (WHO, 2006)، نسجل أن معظم مياه الشرب (98 %)، التي تم معايرتها في هذه الدراسة، تركيزها من الفلورايد، أقل من الحد الأقصى المسموح به (1,5 مغ/ل).

النتائج تظهر تبايناً، غير مهم، في تركيز الفلورايد في معظم المواقع، ونرجع ذلك لعدة عوامل أساسية منها، أن التركيز الطبيعي للفلورايد في المياه الجوفية، يعتمد على عدة عوامل مثل الخصائص الجيولوجية والكيميائية والفيزيائية لمنطقة إمداد المياه، و إلى وجود معادن حاملة للفلورايد وقابليتها للذوبان، وسرعة المياه الجوفية، ودرجة الحرارة، ودرجة الحموضة، وتركيز أيونات الكالسيوم والبيكربونات في المياه (Chandra et al., 1981). ككل المياه الجوفية، يخضع التركيز الطبيعي للفلورايد إلى الخصائص الجيولوجية والكيميائية والفيزيائية لطبقة المياه الجوفية (Meenakshi et al., 2004). المعادن مثل، $Ca_5(PO_4)F$, CaF_2 و Cryolite و Hydroxylapatite، في الصخور (Farooqi et al., 2007)، تعتبر المصدر الرئيسي للفلورايد في المياه الجوفية. بسبب هذه العوامل، يتغير تركيز الفلورايد في المياه الجوفية ضمن حدود واسعة من خلال التفاعلات المطولة بين الصخور والمياه (Carrillo-Rivera et al., 2002). يمكن العثور على تركيز عالي من الفلورايد في المياه الجوفية، خاصة في المناطق ذات الصخور البركانية (Tekle-Haimanot et al., 2006). وبالتالي فإن التركيب الكيميائي للطبقات التي تدفقت من خلالها المياه الجوفية، يعتبر عاملاً مهماً في تحديد تركيز الفلورايد في المياه الجوفية.

الدليل الهيدروجيني لجميع عينات المياه قلوية إلى معتدلة، الحد الأقصى للأس الهيدروجيني هو 7,66 و الأدنى يقارب 7,1. عادة المياه الجوفية العالية الفلورايد، لها الدليل الهيدروجيني مرتفع، وهو ما لم تشير إليه النتائج المتحصل عليها والذي يمكن أن نرجع سببه إلى قدم هذه المياه جيولوجيا مما سمح لها مع الزمن إلى تعديل حموضتها. أما الناقلية الكهربائية، فهي مرتفعة وتدل على التمعدن الكبير لهذه المياه الحثية، بلغ متوسط القيم القصوى إلى أكثر من 3879 mS/cm والحد الأقصى إلى 4400 mS/cm، في حين أن الحد الأدنى (2372 mS/cm)، تم تسجيله في مياه بئر حي " تازقرارت " (جدول 2).

الجدول 2. تركيز الفلورايد لمياه الشرب في بعض الآبار في مدينتي ورقلة وتقرت

الرقم	إسم البئر	[F ⁻] (mg/l)	pH	CE (mS/cm)	الملوحة (غ/ل)
1	البور-01-	1,26	7,37	2930	1,53
2	حاسي بن عبد الله	0,98	7,27	3640	1,92
3	عين بريص - الشط	0,92	7,37	2746	1,42
4	عين البيضاء 1	0,58	7,22	2383	1,22
5	عين البيضاء (الخفجي)	1,13	7,25	4333	2,30
6	انقوسة	0,74	7,33	3170	1,66
7	سيدي خويلد	1,06	7,28	3683	1,95
8	حي بوزيد- بني ثور	1,08	7,63	3500	1,76
9	متمورة	1,49	7,32	4300	2,29
10	البور-02-	1,74	7,63	3623	1,92
11	معهد الري	1,19	7,66	2873	1,46
12	المخادمة -02-	1,32	7,27	4400	2,35
13	حي 324 مسكن	1,09	7,05	4425	2,36
14	الجامعة	1,03	7,35	3950	2,09
15	محطة بامنديل -03-	1,35	7,33	2490	1,28
16	محطة المسافرين	1,28	7,34	3245	1,70
17	تازقرارت	1,46	7,35	2372	1,22
18	لالة ميمونة	1,15	7,16	2381	1,23
19	سكرة- المذبح البلدي	1,34	7,24	3385	1,76
20	حي المستقبل - تقرت	0,89	7,15	2900	1,52
21	عين صحراء- تقرت -4-	0,94	7,66	2717	1,42
22	عين صحراء- تقرت -2-	0,69	7,20	2640	1,37
23	سيدي خويلد 4	1,57	7,21	4375	2,33
24	سيدي خويلد 2	1,46	7,30	3572	1,86

3. تخفيض الفلورايد من مياه منطقة البحث

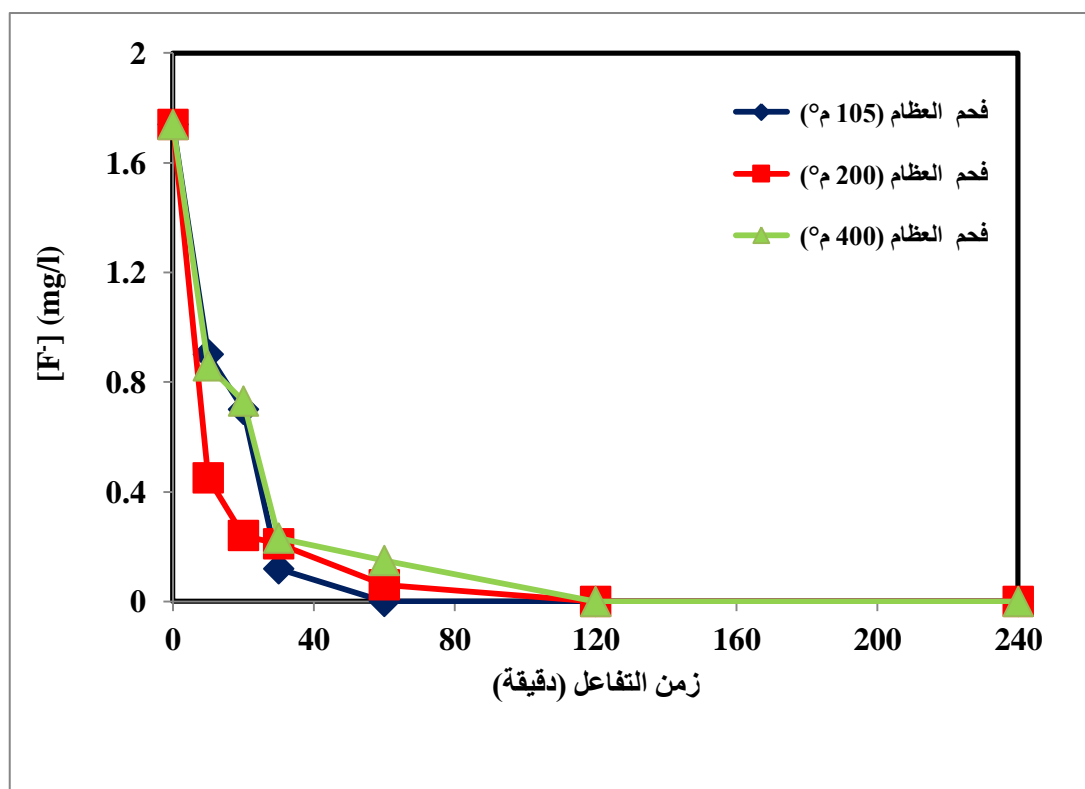
عالمياً، تم تطوير العديد من الطرائق لتخفيض تركيز الفلورايد في مياه الشرب، وهي الإمتزاز والتخثر والتبادل الأيوني والأغشية (Maheshwari Meenakshi, 2006; Jagtap et al., 2012). مع أهمية هذه الطرائق، فإن التبادل الأيوني والأغشية مرتفعة تكاليف التشغيل والصيانة. التخثر وتقنية "NaI-gonda" لنزع الفلورايد، في العديد من البلدان، غير مأمونة بسبب التركيز العالي للألمونيوم المتبقي. في هذا البحث، تم الاهتمام على تخفيض الفلورايد باستعمال مواد محلية، آمنة الاستعمال، منخفضة التكلفة، سهلة الأداء وعالية الفعالية. بخلاف المواد المستقطبة التقليدية التي يتم استخدامها لغرض إزالة الفلورايد مثل الممتزات النشطة من الألومينا وغيرها، تم اختبار فحم مشتق من نواة التمر والعظام، وفق خاصية الإمتزاز، لتخفيض تركيز الفلورايد في مياه تركيزها 1,74 مغ/ل من الفلورايد.

1.3. تأثير زمن التفاعل

واحد من العوامل التي تؤثر على الإمتزاز هي زمن التفاعل. من أجل بحث تأثير زمن التلامس (التفاعل) بين الماء ومادة الإمتزاز (الفحم)، على استقطاب أيون الفلورايد. أجريت تجارب الإمتزاز لمعرفة الزمن الأمثل من خلال تغيير زمن التفاعل من 10 إلى 240 دقيقة، بالنسبة لفحم العظام، والى 1440 دقيقة، بالنسبة لفحم نواة التمر. في البداية، تمت دراسة إمتزاز (adsorption) الفلورايد على الفحم، بدلالة الزمن بغية تحقيق أقصى إمتزاز للفلورايد. تم استخدام الفحم، المحضر في درجات حرارة مختلفة (105، 200، 400 م°)، بمقدار 1 غرام في 40 مل من الماء تركيزه 1,74 مغ/ل من الفلورايد. يبين الجدول 3 والشكل 12، تأثير زمن التحريض (التفاعل) على إمتزاز أيونات الفلورايد على فحم العظام. كمية إمتزاز الفلورايد (mg/g) على الفحم تتناسب خطيًا مع الزمن، عند أقل من 60 دقيقة تم تسجيل نفاذ تركيز الفلورايد من عينة الماء، مما يدل على أن لفحم العظام إمكانية وسعة كبيرتين لامتزاز أكبر من الفلورايد.

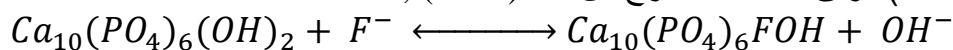
الجدول 2. تغيرات تركيز الفلورايد (مغ/ل) في المياه المعالجة بفحم العظام

زمن التفاعل (دقيقة)	0	10	20	30	60	120	240
[F ⁻] (مغ/ل) باستعمال فحم العظام (105 م°)	1,74	0,9	0,7	0,12	0	0	0
[F ⁻] (مغ/ل) باستعمال فحم العظام (200 م°)	1,74	0,45	0,24	0,21	0,06	0	0
[F ⁻] (مغ/ل) باستعمال فحم العظام (400 م°)	1,74	0,86	0,73	0,23	0,15	0	0

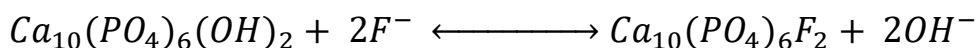


الشكل 12. تطور تركيز الفلورايد (مغ/ل) في المياه المعالجة على فحم العظام

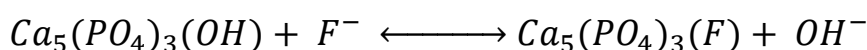
يتبين من الشكل 12، أن الإمتزاز يعتمد على زمن التفاعل. تزداد إزالة أيون الفليورايد مع زمن التفاعل بين الماء وحببيبات الفحم. لوحظ أن الزمن الأمثل لامتزاز كل تركيز الفليورايد في العينة، هو عند أقل من 60 دقيقة. يمكن تفسير ظاهرة الإمتزاز، على فحم العظام، بتفاعل تبادلي بين الفليورايد وواحدة أو مجموعتي الهيدوكسيد (OH)، وفق التفاعل المقترح من قبل (Chidambaram et al., 2003):



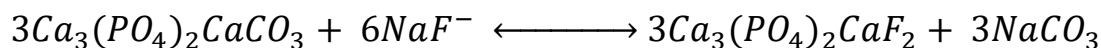
أو



بالنسبة لـ (Comlan Dovovon et al., 2011)، تفاعل التبادل هو من نوع:

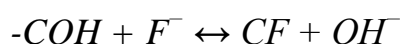


كما أن لأيون الفليورايد القابلة (Adler et Kleing, 1938) لثلاثي الفوسفات الكلسي ($Ca_3(PO_4)_2$)، ويستبدل، إما مع أيون الكربونات أو مع أيون الهيدروكسيد، وفق التفاعلات التالية:



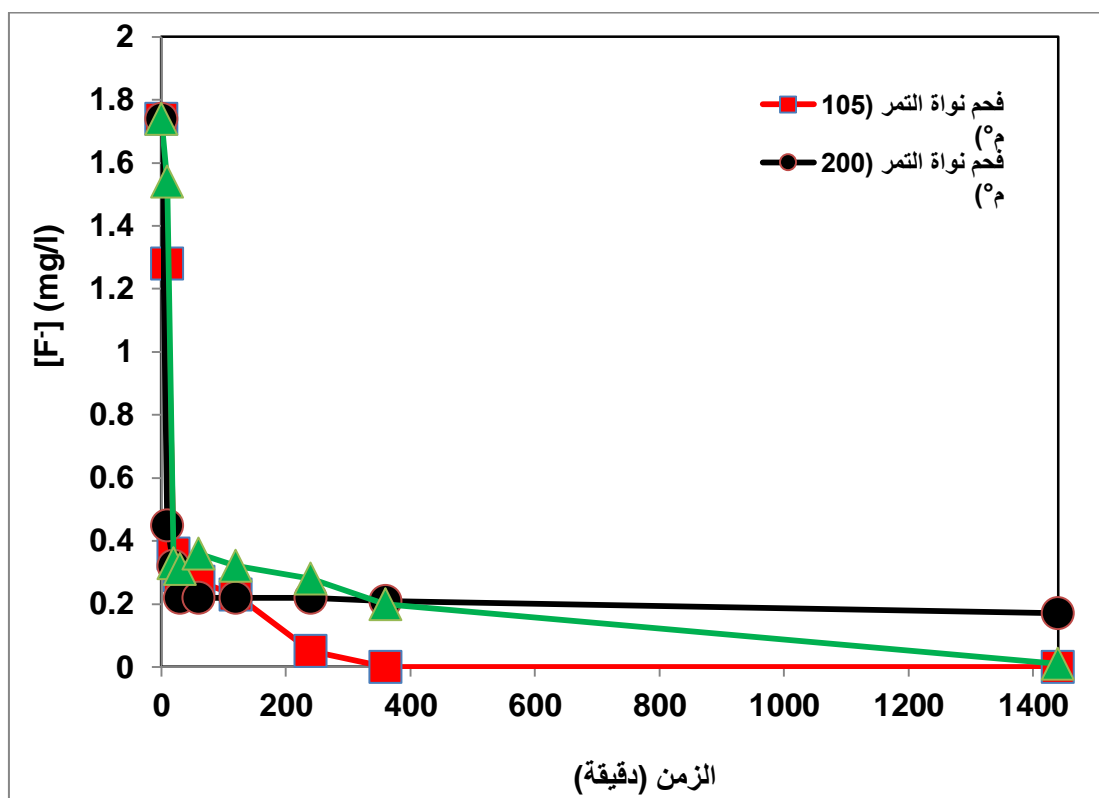
بينت الكثير من الأبحاث (Tine et al., 2008)، أن تفاعل التبادل بين أيون الفليورايد (F^-) في الماء وأيون الهيدروكسيد (OH)، في تركيبة العظام المفحمة، هو تفاعل من الدرجة الأولى. المجموعات الوظيفية المختلفة الموجودة على سطح المواد الاستقطاب، القائمة على الكتلة الحيوية، مثل الهيدروكسيل، الكربوكسيل، الكربونيل، أميد وأمين، قد تنطوي على التفاعلات الفيزيائية والكيميائية لأيونات الفليورايد (Jagtap et al., 2012).

أما بالنسبة لفحم نواة التمر، فلقد تم تحقيق نفس المردودية في إمتزاز الفليورايد، مع فارق في زمن التفاعل، حيث تم تسجيل أكثر من 3 ساعات من التفاعل لتحقيق 0 مغ/ل من الفليورايد في عينات المياه المدروسة. يتبين من الشكل 13 والجدول 4، أن الإمتزاز يتناسب وزمن التفاعل. تزداد إزالة أيون الفليورايد مع زمن التفاعل بين المحلول (الماء) وحببيبات الفحم. لوحظ أن الزمن المثالي هو عند أقل من 200 دقيقة، بالنسبة لفحم نواة التمر المحضر في درجة حرارة 105 م° والى أكثر من 1400 دقيقة، بالنسبة لفحم المحضر عند درجة حرارة 400 م°. يمكن تفسير إمتزاز الفليورايد على فحم نواة التمر، بتفاعل تبادلي بين مجموعات الهيدروكسيل السطحية البروتينية (-COH) من الفحم (Wang et Reardon, 2001) وأيونات الفليورايد الموجودة في المياه، وفق الآلية التالية:



الجدول 4. تغيرات تركيز الفلورايد (مغ/ل) في المياه المعالجة بفحم نواة التمر

زمن التفاعل (دقيقة)	0	10	20	30	60	120	240	360	1440
[F ⁻] (مغ/ل) باستعمال فحم نواة التمر (105 م°)	1,74	1,28	0,36	0,29	0,27	0,23	0,05	0	0
[F ⁻] (مغ/ل) باستعمال فحم نواة التمر (200 م°)	1,74	0,45	0,32	0,22	0,22	0,22	0,22	0,21	0,17
[F ⁻] (مغ/ل) باستعمال فحم نواة التمر (400 م°)	1,74	1,54	0,33	0,31	0,36	0,32	0,28	0,20	0,01



الشكل 13. تطور تركيز الفلورايد (مغ/ل) في المياه المعالجة على فحم نواة التمر

4. خلاصة: إن الاستقطاب الكلي لأيون الفلورايد على الفحم المحضر من العظام ومن نواة التمر، يوضح الفعالية الممتازة لهاتين المادتين في إزالة الفلورايد من المياه. كما نسجل عدم وجود أي تأثير واضح لدرجة تفحيم العظام ونواة التمر على الإمتزاز، في ظل شروط التجارب التي تم تحقيقها في هذا البحث.

متابعة تغيرات الدليل الهيدروجيني (pH)، أثناء التفاعل ، بينها الشكل 14 (الجدول 5) و الشكل 15 (الجدول 6) ، بالنسبة لفحم العظام وفحم نواة التمر، على التوالي. نسجل في بداية التفاعل، أن الدليل الهيدروجيني يرتفع وهو أمر منطقي بسبب تحرير أيونات الهيدروكسيد (OH⁻) من الفحم إلى المحلول. أما انخفاضه، باستثناء فحم نواة التمر المحضر عند درجة الحرارة 400 م°، فمع صعوبة فهم ذلك، فيمكن تفسير ذلك باحتمال تفاعل الهيدروكسيد (OH⁻) المحرر مع المعادن الذائبة في الماء (Ca²⁺, Na⁺, K⁺, ..) أو إلى تفاعل الهيدروكسيد المحرر مع الهيدروجين المحتمل تحريره من البروتينات العظام ونواة التمر. بما

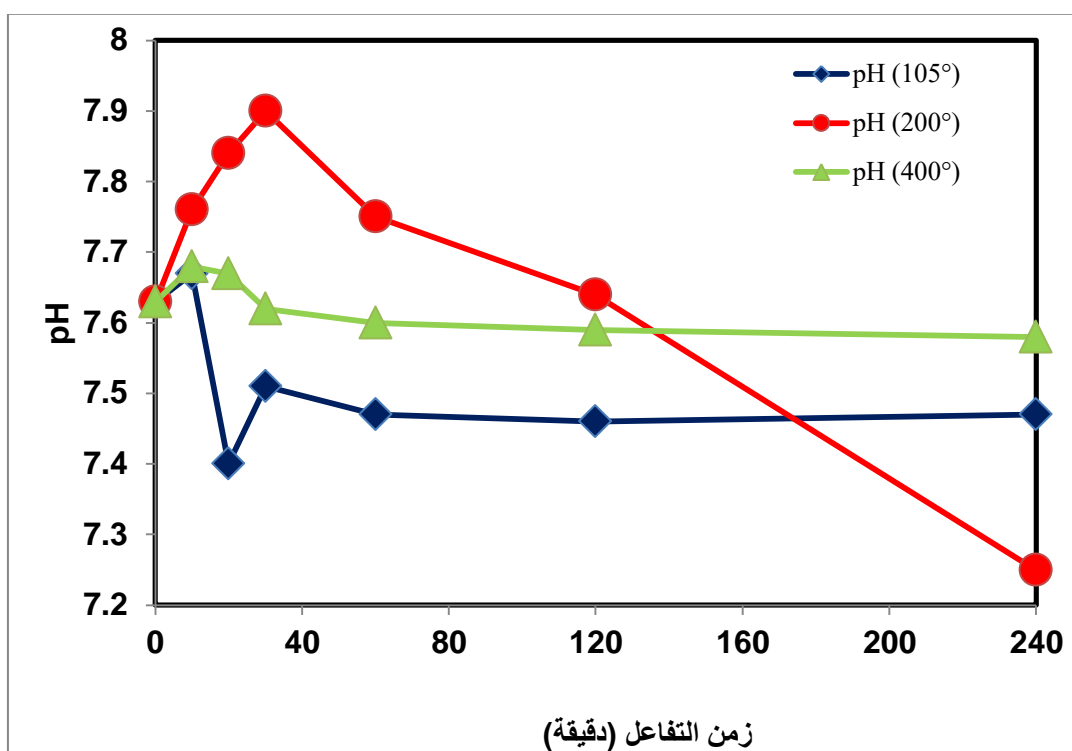
أن لأيون الفلورايد له القابلية (Adler et al., 1938) لثلاثي الفوسفات الكلسي $(Ca_3(PO_4)_2)$ ، ويستبدل مع أيون الكربونات وفق التفاعلات التالي :



وبالتالي يمكن أن نرجع انخفاض درجة الحموضة إلى هذا التفاعل.

الجدول 5. تطور الدليل الهيدروجيني لتفاعل فحم العظام والماء المعالج

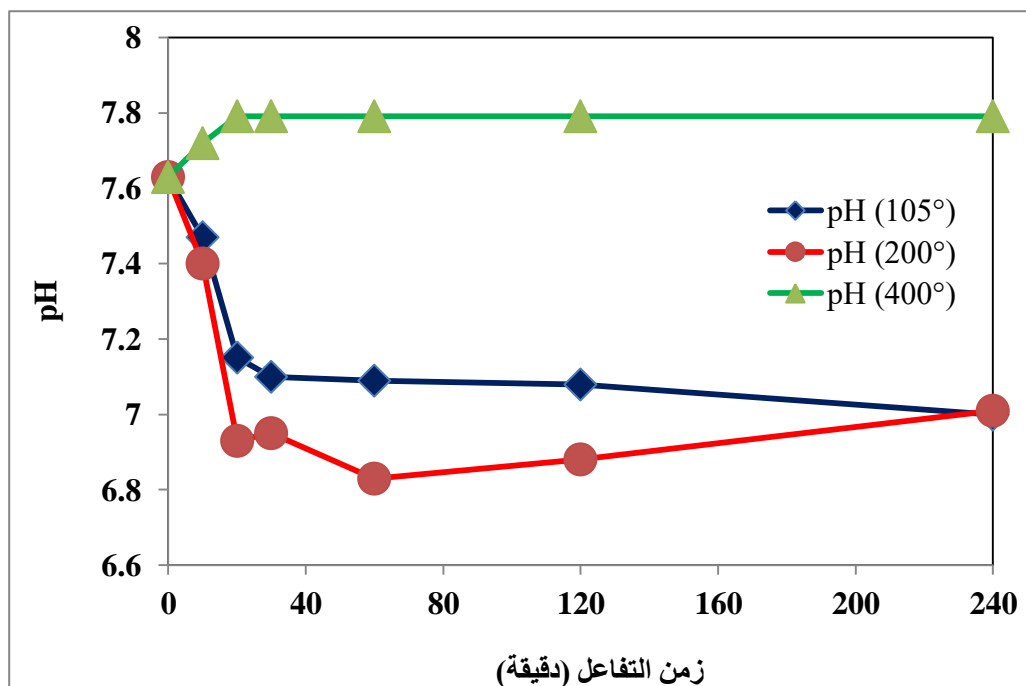
زمن التفاعل (دقيقة)	0	10	20	30	60	120	240
pH باستعمال فحم العظام (105 م°)	7.63	7.67	7.4	7.51	7.47	7.46	7.47
pH باستعمال فحم العظام (200 م°)	7.63	7.76	7.84	7.9	7.75	7.64	7.25
pH باستعمال فحم العظام (400 م°)	7.63	7.68	7.67	7.62	7.6	7.59	7.58



الشكل 14. تطور الدليل الهيدروجيني لتفاعل فحم العظام والماء المعالج

الجدول 6. تطور الدليل الهيدروجيني لتفاعل فحم نواة التمر والماء المعالج

زمن التفاعل (دقيقة)	0	10	20	30	60	120	240
pH باستعمال فحم نواة التمر (105 م°)	7.63	7.47	7.15	7.1	7.09	7.08	7
pH باستعمال فحم نواة التمر (200 م°)	7.63	7.4	6.93	6.95	6.83	6.88	7.01
pH باستعمال فحم نواة التمر (400 م°)	7.63	7.72	7.79	7.79	7.79	7.79	7.79



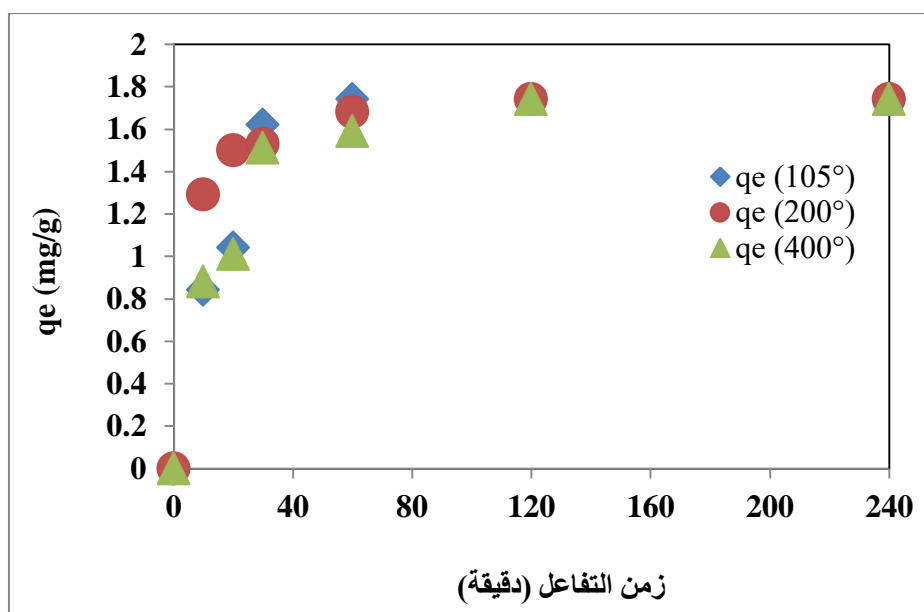
الشكل 15. تطور الدليل الهيدروجيني لتفاعل فحم العظام والماء المعالج

تم حساب كمية الفلورايد التي تمتصها عينة الفحم (q_e) (mg/g)، باستخدام المعادلة التالية:

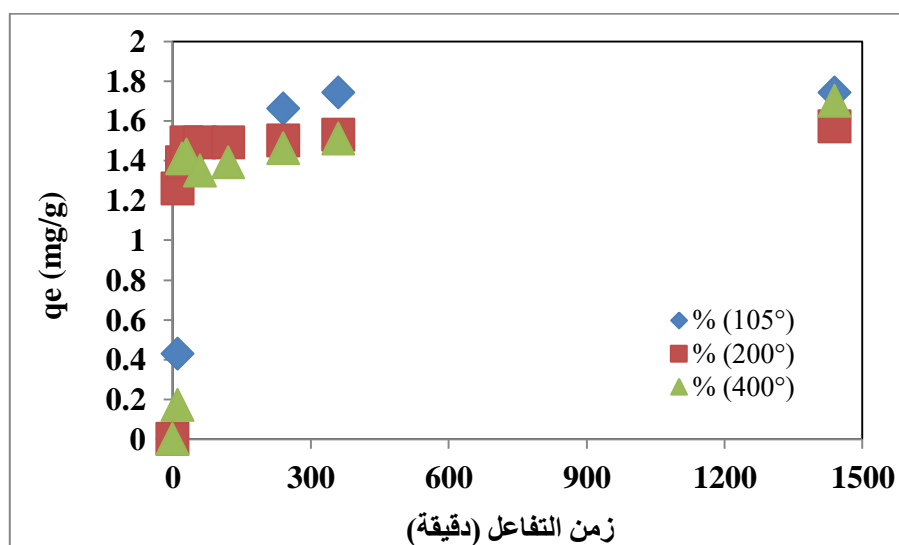
$$q_e = \frac{V(C_i - C_e)}{W}$$

حيث C_i و C_e هي التركيزات الأولية والتوازن لـ F^- في المحلول (mg/l)؛ V هي حجم المحلول (L) و W هو وزن الممتزات أو الفحم (g) على التوالي.

تم رسم النتائج المتحصل عليها، كنسبة مئوية، لإزالة أيون الفلورايد، بدلالة زمن التفاعل (دقيقة)، موضح في الشكل 16 (فحم العظام) والشكل 17 (فحم نواة التمر). تراوحت الكمية المستقطبة من الفلورايد، من 0 mg/g (بداية التفاعل) إلى 1,74 mg/g ، وهو التركيز الكلي للتجربة. كفاءة إزالة الفلورايد مرتفعة، على الأقل بالنسبة للمياه التي تم اختبارها في هذا البحث.



الشكل 16. تطور كمية الفلورايد المستقطبة (مغ/غ) على عينة فحم العظام



الشكل 17. تطور كمية الفلورايد المستقطبة (مغ/غ) على عينة فحم نواة التمر

الختام

خاتمة عامة

معايرة تركيز أيون الفلورايد تمت على 24 عينة من مياه تم أخذها من على رأس أبار تزود عدة بلديات ورقلة (ورقلة، رويسات، عين البيضاء، سيدي خويلد، نقوسة، حاسي بن عبدالله، تقرت). تركيز الفلورايد تراوح من 0,58 مغ/ل (عين البيضاء) إلى 1,74 مغ/ل (البور 2). نتائج التحاليل أظهرت أن أكثر من 90 % منها توافقت المعايير المسموح بها، حيث تراوح تركيز الفلورايد بين 0,5 و 1,5 مغ/ل؛ بينما فقط 8 % من العينات فاق تركيزها المسموح به من قبل المنظمة العالمية للصحة (1,5 مغ/ل)، مما تطلب معالجتها وفق طريقة اقتصادية محلية باستعمال فحم العظام وفحم نواة التمر. النتائج جد متميزة، حيث تم تخفيض تركيز الفلورايد بنسبة 100 %، من 1,74 مغ/ل إلى 0,0 مغ/ل، خلال أقل من ساعة من التفاعل، باستعمال واحد (1) غرام من فحم العظام. أما بالنسبة لفحم نواة التمر، نفس المردود تم تحقيقه ولكن مع مدة زمنية أكبر، حيث تطلبت أكثر من 6 ساعات من التفاعل.

هذه النتائج المتميزة، تتطلب المتابعة في بحوث مستقبلية بهدف تطبيق هذه الطريقة على الواقع تجنباً لعواقب آثار الفلورايد.

المراجع العلمية

1. Adler H, Klein G. and Lindsay FK .(1938). Removal of fluorides from potable water by tricalcium phosphate. *Industrial & Engineering Chemistry*30(2):163-165.
2. Alvarez JA, Rezende KMPC, Marocho SMS, Alves FBT, Celiberti P, Ciamponi AL (2009)."Dental fluorosis: exposure, prevention and management" (PDF).PMID 19179949 *Med Oral Patol Oral CirBucal* 14 (2): E103–7.
3. Ayoob S, Gupta AK. (2006) Fluoride in Drinking Water: A Review on the Status & Stress Effects. *CriticalReviews in Environmental Science & Technology* 36:433-487
4. Baouia K. (2017). Analyse et distribution des ions fluorure dans les eaux et les aliments consommés dans le sud Algérien : cas de la wilaya de Ouargla, Thèse de Doctorat, Université de Ouargla, le 17/05/2017, 76 p.
5. Bell, M., Largent, E., Ludwig, T., Muhler, J. and Stookey, G. (1970) Fluorides and HumanHealth., World Health Organization, Geneva,Monograph Series No. 59.
6. Belmabdi A., Messaïfa A. (2011). 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, *Tunis. J. Med. Plants Nat. Prod.* 5: 113 - 117.
7. Belmabdi A., Messaïfa A. (2014). Distribution of Fluoride Ions Water and the Main Food Assessing the Risk of fluorosis in Two Communities in South-Eastern Algeria: Ouargla and El Oued, *APCBEE Procedia.*; 172 - 176.
8. Bhatti M.E., Al-Rashdan A., Boota A.S., Al-Rashid Z. and H. Al-Ruwaih(2010). Determination of fluoride levels in soft drink, fruit juices and milk consumed by the population in Kuwait using an ion-selective electrode. *Kuwait J. Sci. Eng*37(2A):75-86
9. Burt BA (1992). The changing patterns of systemic fluoride intake.*Journal of Dental Research* 71(5):1228-1237.
10. Carrillo-Rivera JJ, Cardona A, Edmunds WM (2002). Use of abstraction regime and knowledge of hydrogeological conditions Environ Geol Environ Geol to control high-fluoride concentration in abstracted groundwater: San Luis Potosi basin, Mexico. *J Hydrol* 261:24–47.
11. Chandra SJ, Thergaonkar VP, Sharma R (1981). Water quality and dental fluorosis.*Ind J Public Health* 25:47–51.
12. Chidambaram S., Ramanatha A.,Vasudevan S. (2003). Fluoride removalstudies in water using natural rmaterials, *Water SA*, 29(3): 339-343.

13. Choy AL, Sun G, Zhang Y. Grandjean P. (2012). Developmental fluoride neurotoxicity: a systematic review and meta-analysis. *Environ Health Perspect*; 120:1362-8.
14. Cooke, J., Johnson, M., Davison, A. and Bradshaw, A. (1976) Fluoride in plants colonizing fluorospar mine waste in the Peak District and Weardale. *Environmental Pollution* 11, 9–23
15. Davison, A.W. (1983) Uptake, 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, pp. 62–82.
16. Du Li, Wang Changwu, Cao Xumao, et al. (1992). Impact of chronic fluoride toxicity on the brain development of human fetuses. *Chinese Journal of Pathology* ;21:218-20.
17. Farooqi A, Masuda H, Firdous N (2007). Toxic fluoride and arsenic contaminated groundwater in the Lahore and Kasur districts, Punjab, Pakistan and possible contaminant sources. *J Environ Pollut* 145:839–849.
18. Featherstone, J.D.B. (2000) The science and practice of caries prevention. *Journal of the American Dental Association* 131, 887–899.
19. Fleischer, M. (1953) Recent Estimates of the Relative Abundance of the Elements in the Earth's Crust., US Geological Survey, Washington, DC. Circular No. 285
20. Fleischer, M. and Robinson, W.D. (1963) Some problems of the geochemistry of fluorine. *Royal Society of Canada Special Paper* 58–75.
21. Freni SC, (1994). Exposure to high fluoride concentrations in drinking water is associated with decreased birth rates *Journal of Toxicology and Environmental Health*, 42:109-121.
22. Fouskaki M., Sotiropoulou MKočí S. and Chaniotakis N.A. (2003). Morpholinoethanesulfonic acid-based buffer system for improved detection limit and stability of the fluoride ion selective electrode. *Anal. Chim. Acta*, 478, 77-84.
23. Fung K.F., Zhang Z.Q., Wong J.W.C. and Wong M.H.(1999). Fluoride contents in tea and soil from tea plantations and the release of fluoride into tea liquor during infusion, *Environ. Pollut.*, 104, 197-205.
24. Gaciri SJ, Davies TC (1993) The occurrence and geochemistry of fluoride in some natural waters of Kenya. *J of Hydrol* 143:395-412.
25. Gizaw B (1996) The origin of high bicarbonate and fluoride concentrations in waters of the main Ethiopian Rift Valley. *J Afr Earth Sci* 22:391-402.
26. Guan Z.Z. (1986). Morphology of the brain of the offspring of rats with chronic fluorosis (CH). *Zhonghua Bing Li Xue Za Zhi. Chinese Journal of Pathology* 15: 297 - 299.

27. Guo Q, Wang Y, Ma T, Ma R (2007) Geochemical processes controlling the elevated fluoride concentration in groundwaters of the Taiyuan Basin, Northern China. *J GeochemExplor* 93:1-12.
28. 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.
29. Halmer, M.M., Schminke, H.-U. and Graf, H.-F (2002) The annual volcanic gas input into the atmosphere, in particular into the stratosphere: a global data set for the past 100 years. *Journal of Volcanology and Geothermal Research* 115, 511–528.
30. Jacks G, Bhattacharya P, Chaudhary V, Singh KP. (2005). Controls on the genesis of high-fluoride groundwaters in India. *Appl Geochem* 20:221–228.
31. Jagtap S., Yenkie M.K., Labhsetwar N., Rayalu S., (2012). Fluoride in drinking water and defluoridation of water, *Chem. Rev.* 112 : 2454-2466.
32. Jin C., Yan Z., Jianwei L., Ruodeng X. and Sangbu D., (2000). Environmental fluoride content in Tibet *Environ. Res.*, 83(3), 333-337.
33. Kathleen M. Thiessen, Ph.D. (2006) .SENES Oak Ridge, Inc. Center for Risk Analysis Fluoride and the Endocrine System_2nd Citizens' Conference on Fluoride St. Lawrence University July 29 page 14
34. Kim K, Jeong YG (2005) Factors influencing natural occurrence of fluoride-rich ground waters: a case study in the southeastern part of the Korean Peninsula. *Chemosphere* 58:1399-1408.
35. Konieczka P., Zygmunt B. and Namiesnik J. (2000). Effect of fluoride content in drinking water in Tricity on its concentration in urine of pre-school children. *Toxicol. Environ. Chem.*, 74, 125-130.
36. Koritnig, S. (1951) Ein Beitrag zur Geochemie des Fluor. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 1, 89–116.
37. Krishnamachari KA (1986). Skeletal fluorosis in humans: a review of recent progress in the understanding of the disease. *Progress in Food and Nutrition Science* 10(3-4):279-314.
38. Liu JL, Xia T, Yu YY, Sun XZ, Zhu Q, He W, Zhang M, Wang A. (2005). [The dose-effect relationship of water fluoride levels and renal damage in children] [Article in Chinese]. *Wei Sheng Yan Jiu* May. 34(3):287-8..
39. Liu Y, Maguire A, Tianqui G, Yanguo S, Zohoori FV. (2017). Fluoride concentrations in a range of ready-to-drink beverages consumed in Heilongjiang Province, north-east China. *Nutrition and Health* 2017, 23(1), 25-32.

40. Maheshwari Meenakshi R. C. (2006). Fluoride in drinking water and its removal, *J. Hazard. Mater.* 137: 456-463.
41. Meenakshi VK, Garg, Kavita, Renuka, Anju Malik (2004). Groundwater quality in some villages of Haryana, India: focus on fluoride and fluorosis. *J Hazard Mater* 106B:85–97.
42. Messaïfa A. (2008). Fluoride contents in groundwaters and the main consumed foods (dates and tea) in Southern Algeria region, *Environmental Geology*, (55), pp. 377 - 383.
43. Nanyaro JT, Aswathanarayana U, Mungere JS, Lahermo P. (1984). A geochemical model for the abnormal fluoride concentrations in waters in parts of northern Tanzania. *J Arf Earth Sci* 2:129–140.
44. Oruc N. (2003). Problems of high fluoride waters in Turkey (hydrogeology and health aspects). The short course on medical geology-health and environment. Canberra, Australia.
45. Petersen PE, Lennon MA (2004). Effective use of fluorides for the prevention of dental caries in the 21st century: the WHO approach. *Community Dentistry and Oral Epidemiology* 32(319-321)
46. Roholm, K. (1937) Fluorine Intoxication. A Clinical–Hygienic Study, With a Review of the Literature and Some Experimental Investigations. H.K. Lewis, London.
47. Smith, F.A. and Hodge H.C, (1979) Airborne fluorides and man. Part I. Critical Reviews in Environmental Control 8.293–371.
48. Subba Rao N, John Devadas D. (2003). Fluoride incidence in groundwater in an area of peninsular India. *Environ Geol* 45:243-251.
49. Susheela A, Kumar AK, Bhatnagar M, Bahadur M (1993) Prevalence of endemic fluorosis with gastro-intestinal manifestations in people living in some north-Indian villages. *Fluoride* 26:97–104.
50. Symonds, R., Rose, W. and Reed, M. (1988) Contribution of Cl⁻ and F-bearing gases to the atmosphere by volcanoes. *Nature* 334, 415–418..
51. Tekle-Haimanot R, Melaku Z, Kloos H, Reiman C, Fantaye W, Zerihun L, Bjorvatn K (2006). The geographic distribution of fluoride in surface and groundwater in Ethiopia with an emphasis on the Rift Valley. *J Sci Total Environ* 367:182–190.
52. Tine S.Ch.M., Diop C.M., Samb F.M., Nong M., Thiam El. D. (2008). L'adsorption du fluor par les os calcines : étude des paramètres cinétiques. *Journal des Sciences et Technologie –2008* Vol. 7 n° 2 pp. 57 - 62.

53. Tokalioglu S. et al. (2004). Determination of fluoride in various samples and infusions using a fluoride selective electrode. *Turkish Journal of Chemistry*, 28 : 203 - 211.
54. Varner JA, Jensen KF, Horvath W, Isaacson RL. (1998). Chronic administration of aluminium fluoride and sodium fluoride to rats in drinking water: alterations in neuronal and cerebrovascular integrity. *Brain Research*. February 16. 784(-2):284-298.
55. Washington, DC (1971). NAS Biologic Effects of Air Pollutants: Fluorides. National Academy of Sciences,
56. Washington, DC (1991). Department of Health and Human Services.. Review of fluoride: benefits and risks. Report of the Ad Hoc Subcommittee on Fluoride.
57. Walter Mertz, U. S. (1987) Trace Elements in Human and Animal Nutrition - Fifth Edition, Dept of Agriculture, Agricultural Research Service, Beltsville Human Nutrition Research Center, Beltsville, Maryland,.
58. Wang Y, et al. (1994) Endemic fluorosis of the skeleton: radiographic features in 127 patients. *American Journal of Roentgenology* 162: 93-8.
59. Wang Y, Reardon EJ (2001) Activation and regeneration of a soil sorbent for defluoridation of drinking water. *Appl Geochem* 6:531-539.
60. WHO, (1984). "Fluorine and Fluorides" in Environmental Health Criteria, Series 36, 25-26, World Health Organization, Geneva.
61. WHO (2006) Guidelines for drinking-water quality. First addendum to third edition, Volume 1, Recommendations. World Health Organization.
62. Wong M.H., Fung K.F. and Carr H.P. (2003). Aluminium and fluoride contents of tea, with emphasis on brick tea and their health implications, *Toxicol. Lett.*, 137, 111-120
63. Yu Yanni, Yang Wenxiu, Dong Zhong, et al. (1996), Changes in transmitter and receptor of cerebral nerves in fetuses from fluoride endemic regions. *Chinese Journal of Endemiology*; 15:257-9.
64. Zhang B, Hong M, Zhao Y, Lin X, Zhang X, Dong J (2003). Distribution and risk assessment of fluoride in drinking water in the west plain region of Jilin Province, China. *Environ Geochem Health* 25:421-31.
65. Zhu L, Petersen PE, Wang HY, Bian JY, Zhang BX. (2003). Oral health knowledge, attitudes and behaviour of children and adolescents in China. *International Dental Journal* 53(5):289-298.
66. Zhu L, Petersen PE, Wang HY, Bian JY, Zhang BX (2005). Oral health knowledge, attitudes and behaviour of adults in China. *International Dental Journal* 55(4):231-241.

ملخص

تم معايرة تركيز أيون الفلورور لـ 24 عينة من مياه تم أخذها من رأس أبار مدينة ورقلة. تراوح تركيز الفلورور من 0,58 مغ/ لتر (عين البيضاء) إلى 1,74 مغ/ل (البور 2). أكثر من 8 % من العينات يفوق تركيزها معيار المنظمة العالمية للصحة (1,5 مغ/ل)، مما تطلب معالجتها وفق طريقة اقتصادية محلية باستعمال مسحوق فحم العظام ونواة التمر. النتائج الدراسة جد متميزة، تركيز الفلورور انخفض بمرود 100 % باستعمال فحم العظام، من 1,74 مغ/ل إلى 0,0 مغ/ل، خلال أقل من ساعتين من التفاعل. أما في مسحوق فحم نواة التمر، نفس المرود تطلب أكثر من 6 ساعات من التفاعل.

كلمات المفتاح : فليورايد، فحم العظام، فحم نواة التمر، إمتزاز.

Abstract

The fluoride concentration for 24 samples of water in Ouargla city wells. The concentration ranged from 0.58 mg/l (Ain Al-Bayda) to 1.74 mg/l (Al-Bor 2). More than 8% of samples exceed the World Health Organization standard (1.5 mg/l), requiring local economic treatment using bone charcoal powder and date kernel. Results The study found that the concentration of fluoride decreased by 100% with bone charcoal, from 1.74 mg/l to 0.0 mg/l, during less than 2 hours of interaction. In the date kernel charcoal powder, the same yield requires more than 6 hours of reaction.

Keywords: Fluoride , Coal bone, Coal date, Adsorption.