Kirkuk University Journal /Scientific Studies (KUJSS)
Volume 13, Issue 2, June 2018, pp. (266 - 281)
ISSN 1992 – 0849 (Print), 2616 - 6801 (Online)

تقدير بعض العناصر الثقيلة لمخلفات المياه الصناعية لمعامل المشروبات الغازية ومعالجتها باستخدام الليكاندات ألكليتيه

خير الله محمد عبدالله[1]، صالح عبد الله احمد[2]، كامران شكر حسين[3]

[1] قسم الكيمياء، كلية العلوم، جامعة تكريت، تكريت، العراق.

[2] كلية الصيدلة، جامعة تكريت، تكريت، العراق.

[3] كلية التمريض، جامعة كركوك، كركوك، العراق.

[1]khery0121@gmail.com, [2]saleh@yahoo.com, [3]kameranshukur@yahoo.com

الملخص

تضمنت الدراسة الحالية تقدير بعض العناصر الثقيلة (الكادميوم ،الخارصين ،النيكل ،النحاس والحديد) لمخلفات المياه الصناعية لمعامل انتاج المشروبات الغازية المنتشرة في محافظة كركوك وبيان مدى كفاءة وانتقائية بعض الليكاندات الحاوية علىS)،N، (O في تقليل نسبة العناصر الثقيلة واستبيان نتائجها.

حددت تراكيز المعادن الثقيلة في مياه المخلفات الصناعية و كانت بين (0.0598–1.251) (0.010–0.086) (0.010–0.228) (1.725–9.399) ملغم/لتر لكل من الكادميوم ،الخارصين ،النيكل ،النحاس والحديد على التتابع. حيث أظهرت النتائج بان تركيز العناصر كانت اعلى من الحد المسموح عدا عنصر الخارصين لم يتجاوز المحددات العراقية. وقد تم القياس باستخدام تقنية الامتصاص الذري اللهبي ودرجة الانصهار وطيف الأشعة تحت الحمراء واللون.

الكلمات الدالة: العناصر الثقيلة ،مخلفات المياه الصناعية ،المشروبات الغازية ،الليكاندات الكليتية

Kirkuk University Journal /Scientific Studies (KUJSS)
Volume 13, Issue 2, June 2018, pp. (266 - 281)
ISSN 1992 – 0849 (Print), 2616 - 6801 (Online)

Determination of Some Heavy Metals Concentrations in Industrial Waste Water of Soft Drink Plants and Reduction of Their Percentage by the Chelating Ligands.

[1]Khairullah M. Abdullah, [2]Saleh Abdullah Ahmed, [3] Kmeran Shukur Hussein
[1]College of science, University of Tikri, Tikrit, Iraq.
[2]College of pharmacy, University of Tikrit, Tikrit, Iraq.
[3]College of Nursing, University of Kirkuk, Kirkuk, Iraq.
[1]khery0121@gmail.com, [2]saleh@yahoo.com, [3]kameranshukur@yahoo.com

Abstract

The current study included the estimation of some heavy metals (cadmium, zinc, nickel, copper and iron) for the industrial water wastes of the beverage production plants in Kirkuk city and the efficiency and selectivity of some thechelating ligands containing (S, N, O) for Reducely the ratio of heavy metals.and the questionnaire of its results.

The concentrations of heavy metals in the industrial waste water were (0.010-0.086), (0.0598-1.2514) (0.10-0.45), (0.010-0.228), (1.725-9.399) mg / L for cadmium, zinc, nickel, Copper and iron on the relay. Where the results showed that the concentration of metals were higher than the permissible limit except the element of zinc did not exceed the limits of Iraq. The measurement has been done using atomic absorption technique, melting point, IR spectrum and color.

الكلمات الدالة: العناصر الثقيلة ,مخلفات المياه الصناعية ,المشروبات الغازية ,الليكاندات الكليتية

Kirkuk University Journal /Scientific Studies (KUJSS)
Volume 13, Issue 2, June 2018, pp. (266 - 281)
ISSN 1992 – 0849 (Print), 2616 - 6801 (Online)

1. المقدمة

تعد صناعة مياه الشرب المعبأة والمياه الغازية أكثر قطاعات صناعة الأغذية والمشروبات حركه وانتشارا بالرغم من التكاليف العالية مقارنة مع خدمات الإسالة ولاسيما في المدن الصناعية[1] ، رافق هذه الزيادة الهائلة من المعامل انخفاضا على مستوى النوعية متمثلا بزيادة الفشل في تطبيق المتطلبات الصحية الواردة في المواصفة العراقية الخاصة بمياه الشرب المعبأة رقم 1937 لسنة 2000 مما أدى إلى إغراق الأسواق المحلية العلامات التجارية التي تفتقر للمواصفات الصحية الخاصة [2]. وتعرف العناصر الثقيلة بأنها العناصر التي تزيد كثافتها عن ($5gm/cm^3$) كافة، وما يقل عنها يدعى بالعناصر النزرة (Trace elements) التي يصعب تحديد تركيزها بدقه،حيث تتميز عن بقية مكونات الملوثات الصناعية الأخرى بعدم إمكانية تفسخها بواسطة البكتريا والعمليات الطبيعية الأخرى فضلاً عن ثبوتيتها التي تمكنها من الانتشار لمسافات بعيدة عن مواضع نشوئِها[3]. إن قسماً من هذه العناصر ضروري لحياة الكثير من الكائنات الحية ولكن بتراكيز قليلة جدا. حيث يستخدم الكروم في عمليات طلاء المعادن بكثرة وفي دباغة الجلود، وفي صباغة الأقمشة والمنسوجات، إن مركب الكروم يقع في السلسلة الاولى وله ترتيب الكتروني $3d^5\ 4s^1$،الكروم الثلاثيCr^3يمكن أن يتحول تحت ظروف بيئية معينه (حرارة ، رطوبة ،أحماضا و قلويات) إلى مركب الكروم السداسي Cr^6 ذو الخاصية السمية والمسرطنة والقابلية للذوبان بسهوله في الأوساط المائية [4].

أما الحديد فهو العنصر السادس من عناصر السلسلة الانتقالية الأولى وترتيبه الالكتروني هو $3d^6\ 4s^2$ وهو احد أكثر معادن القشرة الأرضية وفرة ويكون ما يزيد على 5% من معادن القشرة الأرضية ويعد احد العناصر الأساسية في حياة الانسان، وذلك بسبب دوره الكبير في نقل الاوكسجين في الدم [5].

إن التعرض للتراكيز العالية من الحديد يمكن أن يؤدي إلى الغيبوبة وفشل القلب وتوقف التنفس [6] ، وهو العنصر السادس من عناصر السلسلة الانتقالية الأولى والذي يوجد في اغلب الأحيان بشكل متحد ونادرا ما يوجد كفلز نقي. للحديد حالات أكسدة +4، +3، (+2، +6، +5) تميل الاستقرار يه النسبية لمعقدات الحديد نحو الزيادة وذلك بارتفاع حالة التأكسد[7].

فيما يخص النيكل فهو عنصر بارا مغناطيسي وله درجة انصهار تصل إلى (1452مْ) ، وهو فلز ابيض اللون فضي يأتي ترتيبه ثامن عنصر في السلسلة الانتقالية الأول ترتيب الغلاف الخارجي له $3d^{10}\ 4s^1$ ، ويعتبر عنصر سام لأغلب النباتات والفطريات [8] ‘ التلوث بعنصر النيكل محدوداً جدا في أماكن تعدينه ويتواجد في الطبيعة في بعض مناطق العالم محتويا على تراكيز عالية [9] . ويعتبر من العناصر قليلة الوجود في القشرة الأرضية ولكن توجد له ترسبات.

أما النحاس هو العنصر ما قبل الأخير من عناصر السلسلة الانتقالية الأولى ترتيبه الإلكتروني $3d^{10}\ 4S^1$ فهو فلز طري محمر وذو توصيل عالي للكهربائية والحرارة ومقاوم للتآكل ودرجة انصهاره عالية لذلك فان له استخدامات واسعة في الحالة النقية [10] .

Kirkuk University Journal /Scientific Studies (KUJSS)
Volume 13, Issue 2, June 2018, pp. (266 - 281)
ISSN 1992 – 0849 (Print), 2616 - 6801 (Online)

يستخدم النحاس كمنشط لإنزيمات عديدة وخصوصا الأنزيمات المؤكسدة. ويشكل جزء من صبغة الهيموسيانين الزرقاء التي توجد في الجهاز التنفسي للروبيان والسرطان وهذه الصبغة لها نفس الدور للهيموغلوبين لدى الانسان كما استخدمت معقدات النحاس لشفاء الجروح [11]،أما الخارصين فهو أحد عناصر السلسلة الانتقالية الأولى ذو الترتيب الإلكتروني 3d10 4S2 يظهر في الغالب حالة التأكسد(Zn +2) بصورة مطلقة ويختلف الخارصين عن النحاس في كونه لا يمكن أن يفقد الكترونات من اوربتال d كما في النحاس ليعطي ايونات تأكسدية أخرى كحالة النحاسII،(I، III) وغيرها. وانه لا يمتلك خصائص تراكمية في الجسم كما يحدث في المعادن الثقيلة إلا أن أعراض التسمم به بطيئة قد تصل إلى 35سنة فهو يوجد بنسبة 3% في إمدادات المياه و21% النشاطات المحلية و3% خدمات و6% الطرق والأرصفة و 67% المتدفق التجاري والصناعي وهذه النسب تم إحصاؤها في بريطانيا[12] وأن من أهم مصادره المسببة للتلوث هي من احتراق الغابات وغبار البراكين ومن الصخور الطبيعية، ومياه المجاري، والأسمدة الفوسفاتية [13] وتتراوح تراكيزه في الأتربة الاعتيادية بين (10 – 300) جزء بالمليون وان مستواه في التربة يرجع بصورة رئيسية إلى المواد الأولية وأن الأتربة الناشئة من الصخور النارية القاعدية تكون عالية في محتواها من الزنك[14]، اكتشف الكادميوم كعنصر مستقل منذ عام(1817م) وهو في الغالب يكون بشكل مرافق للخارصين في الطبيعة بسبب التشابه الكبير في التركيب الذري والخصائص الكيميائية لهما الترتيب الالكتروني له 4d10 5s2. ونتيجة لذلك فقد بدأ كملوث في الغذاء والمياه والتربة، ويتأثر ذوبانه في الماء بحامضية الماء، وتحتوي مواقع طمر النفايات والقمامة على تراكيز عالية منه، قد يصل إلى عدة ميكروغرامات/ لتر، وقد تحتوي مياه الشرب على معدل تراكيز يبلغ (1 ملغم / لتر) [8] وان متوسط المحتوى الطبيعي لعنصر الكادميوم في التربة يساوي (0.53) جزء بالمليون (تعد عجلات السيارات، وزرع الألغام، والتعدين، والسقي بمياه الفضلات واستعمال أسمدة فوسفاتية من أهم مصادر تلوث التربة بهذا العنصر)[15].

1.1 الدراسات السابقة عن العناصر الثقيلة :

في دراسة على توزيع العناصر النزرة في مياه نهر شط العرب، وجد أن معدل التراكيز لمياه النهر لكل من الرصاص والزنك والكادميوم والنحاس هي (0.3،0.2،7.6،0.9) مايكرو غرام/ لتر على التتابع أما عنصر النيكل فلوحظ أن تركيزه عالٍ في النهر (1.2– 7) مايكرو غرام / لتر ويعود سبب هذا إلى طبيعة المنطقة التي تعد غنية بالنفط ،وتز داد هذه النسب في المياه الملوثة بالرصاص [16] كما أشارت دراسة إلى تجاوز كل من الرصاص والنيكل للمحددات العالمية لمياه الشرب في الماء الخام لنهر دجلة لمدينة الموصل وتجاوز تركيز الرصاص والنيكل المحددات العراقية لمياه الشرب لمشروع الماء الموحد في الساحل الأيمن وبلغت العينات التي تجاوزت المحددات للمعادن المذكورة (83.3،16.6)% على التتابع [17]. كما لوحظ عند دراسة مياه نهر دجلة من مدينة تكريت إلى مدينة سامراء ارتفاع قيم الكادميوم في مياه النهر بحيث تجاوزت الحدود المسموح بها فتراوحت بين (N.D. – 0.271) ملغم / لتر[18]. ووجدت دراسة عن توافر بعض العناصر الثقيلة في مياه نهر دجلة شمال مدينة تكريت، بينت تراكيز العناصر النزرة نحو(النحاس، والكروم، الزنك ،النيكل ،الكوبلت ،الكادميوم والرصاص) دليلاً على تلوث المياه المحلية بالعناصر الثقيلة ما بعد (2003)م ،حيث سجل الرصاص أعلى القيم يليه عنصر النيكل والكادميوم والكوبلت ثم الكروم والنحاس وأخيرا ألزنك بأقل القيم التي جرت عليها [19]. وتوصلت

Kirkuk University Journal /Scientific Studies (KUJSS)
Volume 13, Issue 2, June 2018, pp. (266 - 281)
ISSN 1992 – 0849 (Print), 2616 - 6801 (Online)

دراسة إلى أن تراكيز الرصاص في المياه المستخدمة للري في مدينة الموصل تتراوح ما بين (N.D. – 0.8) جزء بالمليون ، أما عنصر الكادميوم فقد كان ما بين (N.D.– 0.30) جزء بالمليون[20].

وفيما وجدت دراسة عن الفضلات الصناعية المطروحة إلى نهر دجلة إلى أنّ نسب المعادن كانت للرصاص (N.D.– 0.64) ملغم / لتر، والكادميوم (N.D.– 0.28) ملغم / لتر ، وللزنك (N.D.– 9.3) ملغم / لتر، والنيكل (N.D.– 4.22) ملغم / لتر[21].

2.1 معالجة المياه الصناعية

هنالك عدة طرق للتخلص أو تقليل نسبة العناصر الثقيلة في مخلفات المياه الصناعية ومن هذه الطرق هي الليكاندات الكلابيه حيث تعد المركبات الحلقية غير المتجانسة من المركبات العضوية المهمة التي كانت ومازالت محط اهتمام الباحثين من حيث التحضير والتشخيص ودراسة الفعالية البيولوجية. وتمتلك هذه المركبات تركيباً حلقياً تحتوي على ذرة واحدة مختلفة أو أكثر إضافة إلى ذرة الكربون. ومن أكثر الذرات غير المتجانسة شيوعاً هي الأوكسجين والنتروجين [22]. و تعد الاوكسودايازولات. من المركبات العضوية الأروماتية خماسية الحلقة غير متجانسة تتكون من ذرتي كاربون وذرتي نيتروجين وذرة أوكسجين واحدة، فضلا عن ذلك تمتاز هذه المركبات بأن لها خواصاً جيدة بوصفها أدوية ومبيدات حشرية وأصباغاً وبوليمرات[23]

1.2 الهدف من البحث

1. دراسة نوعية مخلفات المياه الصناعية لمواقع مختلفة ولعدة اشهر للعناصر الثقيلة.
2. إعطاء توضيح حول تأثير المشروبات الغازية ومخلفاتها ومساهمتها في التلوث البيئي وبالتالي تفشي وأنتشار امراض عديده .
3. استخدام الليكاندات الحاوية على الذرات الغير متجانسة (O،S.N) على تكوين معقدات مع العناصر الثقيلة .
4. تقييم وبيان مدى انتقائية الليكاندات الكلابيه من خلال معاملتها مع عدد من الايونات الفلزية ودراسة بعض تطبيقاتها الصناعية من خلال تنقية مخلفات المياه الصناعية التي تحتوي على ايونات العناصر الثقيلة والتي تشكل خطرا على سلامة وصحة المجتمع .

2. الجزء العملي

1.2 جمع العينات.

تم جمع واخذ النماذج وتحليلها شهرياً من شركتين لإنتاج المياه المعدنية والمشروبات ألغازي هو العصائر منتشرة في عموم مدينة كركوك، فقد جرى أخذ ما مقداره (200 ml) من العينات اخذاً مباشراً وجرى ترشيح العينات وتحميضها بإضافة بضع قطرات من حامض النتريك المركز ، وحفظت العينات في الثلاجة ، وبدرجة حراره ($4.0\ C^{O}$) لحين استكمال قياساتها.

Kirkuk University Journal /Scientific Studies (KUJSS)
Volume 13, Issue 2, June 2018, pp. (266 - 281)
ISSN 1992 – 0849 (Print), 2616 - 6801 (Online)

تم نقل النماذج مباشرة إلى مختبرات الشركة ،أستمر العمل بهذا المنوال طيلة فترة إجراء الفحوصات والتحاليل النوعية والتي امتدت من شهر أيلول إلى شهر شباط 2016 –2017 وبمعدل نموذجين شهرياً من كل موقع شركه وذلك لإعطاء فترة كافية من التكرارات وفترة اختلاف الموسم المناخي لضمان إعطاء أفضل النتائجً (أكثر شموليه).

2.2 المواد والأجهزة المستعملة

الجدول 1: يبين الاجهزة المستعملة في الدراسة .

ت	أسم الجهاز	المنشأ
1	جهاز مطيافية الامتصاص الذري اللهبي : Flame Atomic Absorption Spector photo Meter-novAA-350	Germany
2	جهاز قياس درجة الانصهار.Electro thermal Melting point	Germany
3	أطياف الأشعة تحت الحمراء نوع Shimadzu FT-IR 8400S باستخدام أقراصKBr وبمدى (4000–400) سم$^{-1}$	
4	خلاط مغناطيسي نوع JENWAY 1000.	Germany
5	ميزان حساس Sensitive Balance	Germany
6	صفيحة تسخين نوع1000 JENWAY HOTPLATE	Japan
7	اوراق ترشيح Millipore Filter Paper (0.45µm)	Germany
8	حامض النتريك المخفف (0.05)عياريه	India

1.2.2 طريقة العمل .

1.1.2.2 طريقة قياس مخلفات المياه

يتم نقل نماذج مخلفات المياه إلى المختبر حيث يتم ترشيح حوالي 1 لتر من الماء عبر ورق ترشيح، قطر فتحاته 0.45 مايكرون. غسلت الأوراق بحامض النتريك المخفف (0.05 عياري) وبالماء الخالي من الأيونات (Deionizer Distilled Water) ، المحلول جاهز للقراءة لقياس العناصر باستخدام جهاز مطياف الامتصاص الذري.

الجدول 2: يبين الشروط المستعملة لتقدير العناصر الثقيلة في التذرية باللهب.

ت	العنصر	نوع المصباح	طول الموجه (nm)	شدة تيار المصباح (mA)	كمية الوقود (NL/h)	ارتفاع الموقد (mm)	نوع اللهب
1	Fe	H.C.L	248.3	6.0	65.0	8.0	هواء– استيلين
2	Ni	H.C.L	232.0	5.0	55.0	8.0	هواء– استيلين
3	Cu	H.C.L	324.8	4.0	50.0	8.0	هواء– استيلين
4	Zn	H.C.L	213.9	5.0	50.0	8.0	هواء– استيلين
5	Cd	H.C.L	228.8	4.0	50.0	8.0	هواء– استيلين

Kirkuk University Journal /Scientific Studies (KUJSS)
Volume 13, Issue 2, June 2018, pp. (266 - 281)
ISSN 1992 – 0849 (Print), 2616 - 6801 (Online)

2.1.2.2 طريقة قياس المحاليل القياسية

جرى تخفيف المحلول القياسي للعناصر الثقيلة من (1000ملغم/لتر) المجهز من شركة أكسفورد الهندية وبنقاوة 99% حيث تم تحضير تراكيز مختلفة اعتمادا على دقة الانحراف القياسي.

3.1.2.2 تحضير المحاليل القياسية لأيونات العناصر

جرى استخدام محاليل العناصر الثقيلة ولكن لسوء النتائج وعدم امكانية قراءة النتائج بصورة صحيحة فقد تم الاستغناء عن محاليل العناصر الثقيلة واللجوء الى المحاليل القياسية .

جرى تحضير المحاليل القياسية لأيونات العناصر بأخذ 1000 ملغم\لتر من محاليل جاهزة ثم تخفيف الحجوم من محاليل هذه الايونات لتعطي تركيز (100 ppm) لكل ايون ، وبداله حامضيه (PH=6) وتم ضبط الدالة الحامضية لمحاليل الأملاح باستعمال محلولي حامض النتريك وهيدروكسيد الامونيوم (1M) لكل منهما .

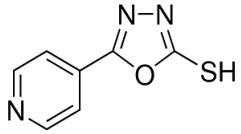
2.2.2 تحضير الليكاند

تم تحضير الليكاندات في مختبرات قسم الكيمياء في كلية العلوم \جامعة تكريت وتم التأكد منها عن طريق قياس I.R ودرجة الانصهار، وفيما يلي طرق تحضيرها حسب الطرق المنشورة في الادبيات[24].

يذاب (0.01 مول،1.79غم) من الاوزونازيد و (0.01 مول،0.56غم) من هيدروكسيد البوتاسيوم في (100 مل) ايثانول ويضاف تدريجياً مع التحريك (12 مل) من ثنائي كبريتيد الكاربون بعد الإضافة يصعد المزيج لمدة (20-22) ساعة ويستدل على اكتمال التفاعل بانقطاع تصاعد غاز كبريتيد الهيدروجين يركز المذيب إلى أقل كمية والمتبقي يضاف إليه ماء مثلج و (5 مل) من حامض الهيدروكلوريك المركز ويحصل على راسب يعاد بلورته بالإيثانول. ثم يقاس درجة الانصهار وتسجل طيف الأشعة تحت الحمراء .

وقد جرى فحص بعض الصفات الفيزيائية للمركب ((**1**)**4-oxadiazol-، 3،thione 5-(4- pyridy l)**) كما مبين ادناه.

جدول 2: يوضح الصفات الفيزيائيه لليكند

omp. No.	Structure	Molecular Formula	M.P (°C)	Yield (%)	Recryst. Solvent	Color
1		$C_7H_5N_3SO$	278-280	94	Methanol	Yellowish White

3.2.2 تحضير المعقدات

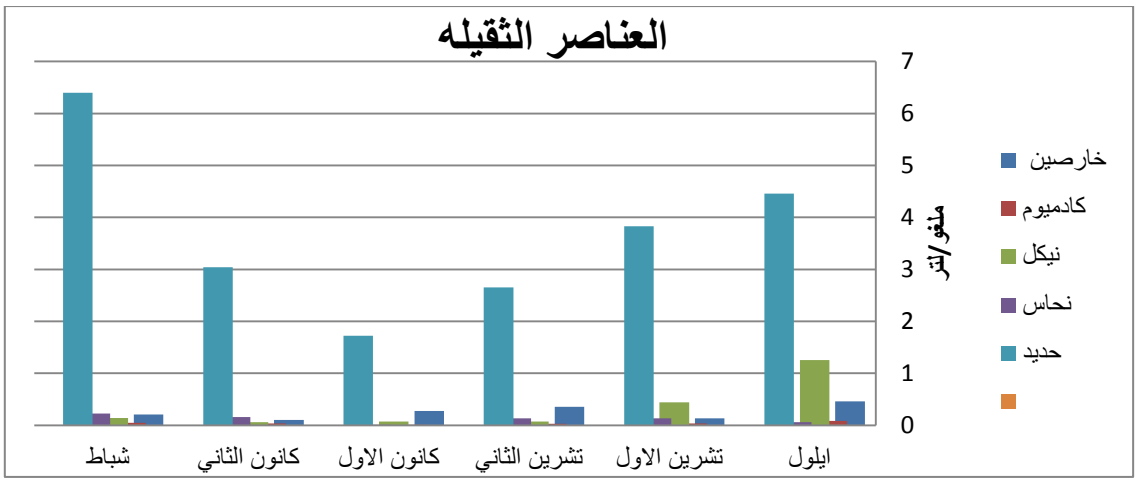
جرى تحضير المعقدات من خلال تفاعل الليكند مع محلول المعادن وتثبيت قيمة الأس الهيدروجيني PH=6 وتم وضعه على Magnetic stirrer with heater لمدة ساعه واحده ودرجة حراره 50 درجه سليزيه ثم قطرات من هيدروكسيد

Kirkuk University Journal /Scientific Studies (KUJSS)
Volume 13, Issue 2, June 2018, pp. (266 - 281)
ISSN 1992 – 0849 (Print), 2616 - 6801 (Online)

الصوديوم لعمل (de protonation) وبأقل سرعة ثم يتم تصفية المحلول عن طريق الفلترة بأوراق الترشيح وبعدها يقاس بجهاز طيف اللهبAtomic Absorption [95].

حيث يتم معاملة المحلول مع الليكاند بإضافة (0.05 لكل 10 مل) من محلول ايونات العناصر بتركيز 100 (ppm) وعند الدالة الحامضية (pH=6)، ولفترة ساعه وبدرجة حراره 50 درجه سليزيه مع التحريك المستمر عن طريق Magnetic stirrer with heater، ثم يبرد المزيج لدرجة حرارة المختبر ويترك لليوم الثاني للحصول على راسب ثم اجريت عملية ترشيح المحاليل ومقارنة الامتصاصية للراشح مع امتصاصية التركيز القياسي لكل ايون (100PPM) فلو كانت أقل من التركيز القياسي فقد ارتبطت بالراتنج أما إذا كانت امتصاصية الراشح مساويه لامتصاصية التركيز القياسي (100 ppm) فهذا يعني أنّ ايونات ذلك العنصر لم ترتبط بالراتنج ويتحدد بذلك دراسة ذلك العنصر.

3. النتائج والمناقشة



الشكل 1: يوضح متوسط معدلات العناصر الثقيلة بالنسبة لأشهر ألسنة.

جدول 3: متوسط معدلات العناصر الثقيلة مع الفروقات المعنوية$p\leq5\%$ حسب اختبار دنكن.

ت	الصفات / أشهر ألسنه	الخارصينZn	الكادميومCd	النيكل Ni	النحاس cu	الحديد Fe
1	أيلول	0.4569 A	0.086230 A	1.2514 A	0.06166 A	4.4600 B
2	تشرين الأول	0.1312 A	0.032837 C	0.4419 B	0.13357 A	3.8267 BC
3	تشرين الثاني	0.3526 A	0.026100 C	0.0686 B	0.13327 A	2.6533 BC
4	كانون الأول	0.2718 A	0.010333 D	0.0686 B	0.01013 A	1.7250 C
5	كانون الثاني	0.1050 A	0.034570 BC	0.0598 B	0.15724 A	3.0417 BC
6	شباط	0.2060 A	0.048053 B	0.1412 B	0.22840 A	6.399 A

Kirkuk University Journal /Scientific Studies (KUJSS)
Volume 13, Issue 2, June 2018, pp. (266 - 281)
ISSN 1992 – 0849 (Print), 2616 - 6801 (Online)

*اختبار Duncan

(هو اختبار ذو المدى المتعدد Duncan's New Multiple Range Test ويتم استخدامه عندما يتجاوز عدد المعاملات عن 4 معاملات من خلال إيجاد عدة فروق معنوية ذات قيم متزايدة ويتوقف حجمها على مدى البعد بين المتوسطات بعد أن يتم ترتيبها تصاعديا) .

1.3 الحديد (Fe)

يوضح الشكل1 التغيرات لقيم الحديد حيث كانت اعلى قيمه (6.399) ملغم / لتر. في شهر شباط واقل قيمه (1.725.) ملغمالتر في شهر كانون الأول. أن قيم الحديد المسجلة هذا يكون متأثراً بظروف الإنتاج ووقت أخذ النموذج ومن المرجح أن مصدر الحديد بالمخلفات السائلة يعود لدخوله مع المعادن الأخرى في تكوين السبيكة الحديد غير القابلة للصدأ Stainless Steel والتي تعتبر بالوقت الحاضر من أهم المواد التي تصنع منها أجهزة ومعدات التصنيع الغذائي التي تأتي بتماس مباشر مع المادة الغذائية (الحمداني ، 2010) [25] يظهر الجدول 3 التحليل الإحصائي لمتوسطات قيم عنصر الحديد بالنسبة للأشهر حيث نلاحظ وجود فروق معنوية وتشابه واختلاف بين الأشهر.

2.3 النيكل (Ni) .

تراوحت قيم عنصر النيكل الذائب شكل 1 بين أدنى قيمة 0.05981 مليغرام/ لتر خلال شهري كانون الثاني وتشرين الثاني وأعلى قيمة (1.2514) مليغرام/ لتر خلال شهر أيلول، وقد يعود السبب إلى كمية المادة العضوية المطروحة مع الفضلات، فضلاً عن ارتفاع درجة الحرارة خلال هذا الشهر يزيد من التبخر وبالتالي يؤدي إلى زيادة تركيز المعدن (الدليمي ،2006) [26] وسجلت الدراسة الحالية قيماً لتراكيز عنصر النيكل اقل من القيم التي سجلها الارياني (2005) [27] إذ تراوحت ما بين (ND –13) مايكرو غرام/ لتر.

و اظهرت نتائج التحليل الإحصائي جدول 3 وجود فروقات معنوية لمتوسطات قيم عنصر النيكل لأشهر ألسنه حيث تم ملاحظة فروق معنوية بين الأشهر.

3.3 النحاس (Cu).

لقد سجلت تراكيز النحاس قيماً مختلفة وقد يرجع ذلك إلى دخول النحاس في تصنيع سبائك المعادن المستخدمة في تصنيع الخطوط الإنتاجية للصناعات الغذائية الدهان [28] وقد يكون السبب استبدال العديد من أجزاء المعمل بقطع نحاسية محلية لعدم توفر قطع الغيار الملائمة.

يبين الجدول 3 متوسطات قيم النحاس لأشهر ألسنه نلاحظ عدم وجود فروق معنوية بين أشهر ألسنه . وقد يعزى السبب إلى إعمال الصيانة السنوية على آليات ومكائن وخطوط الإنتاج المصنوعة من السبائك التي يدخل النحاس في تركيبها وبالإضافة إلى ما يرافق أعمال الصيانة من أعمال تعقيم تشمل التنظيف بالكوستك ورفع درجات حراره عالية تؤثر سلبا على مكونات المعدات.

Kirkuk University Journal /Scientific Studies (KUJSS)
Volume 13, Issue 2, June 2018, pp. (266 - 281)
ISSN 1992 – 0849 (Print), 2616 - 6801 (Online)

4.3 الخارصين :

نلاحظ من الجدول 3 تركيز الخارصين بالنسبة لأشهر ألسنه حيث كانت اقل قيمه 0.1050 ملغم / لتر في شهر كانون الثاني واعلي قيمه 0.4569 ملغم التر فالتوالي. ولوقد بينت النتائج قيما أعلى من القيم التي توصل إليها (الحمداني20091،) [22] إذ سجل قيماً لعنصر الزنك تراوحت ما بين (500–ND) مايكرو غرام/ لترو أظهرت القيم المسجلة ارتفاعا ملحوظاً وقد يعود السبب في ذلك إلى استعمال الخارصين في صناعة مكائن التصنيع الغذائي حيث يستخدم عادة كطلاء الأجزاء الخارجية من الأجهزة والمكائن والتي تكون بتماس مع المادة الغذائية لمنع تأكل الحديد وسجلت الدراسة الحالية تراكيز لعنصر الزنك أقل مما سجله [29]عند دراسته لبعض مياه المجاري والتي تراوحت ما بين (1.877–0.025) ، (9.0–1.1) ملغم/لتر على التوالي.

ومن الجدول 3 وبحسب الدراسة الإحصائية لنتائج عنصر الخارصين في مخلفات المياه الصناعية نلاحظ عدم وجود فروقات معنوية بين أشهر ألسنه .

5.3 الكادميوم (Cd):

نلاحظ من الشكل1 لقيم الكادميوم خلال الستة أشهر (0.08623–0.032837–0.026100–0.010333 – 0.03457– 0.048053) ملغم/ لتر. وقد أظهرت القيم المسجلة للكادميوم ارتفاعاً واضحاً وقد يرجع السبب في ذلك إلى دخول الكادميوم في تكوين السبائك وكذلك دخوله في طلاء الأنابيب المعدنية ، اذ يشكل نسبة 0.2 % من ذلك الطلاء (السعد وجماعته، 2003) [30] .وقد كانت اقل قيمه(0.010333) ملغم\لتر في شهر كانون الأول واعلي قيمه (0.086230) ملغم\لتر لشهر أيلول وهي أقل من القيمة التي سجلها(القهوجي2009،) [31] إذ سجل (0.018) ملغم/لتر . وعند ملاحظة جدول 3 نلاحظ إن هنالك فروقا معنوية بالنسبة لأشهر ألسنه من حيث التداخل والتشابه.

4. الدراسة الكيميائية .

تم تشخيص أطياف الأشعة تحت الحمراء الليكانداتالكليتيه والمعقدات بواسطة تقنية IR . إن أطياف الأشعة تحت الحمراء لليكاندات بشكل عام تمتاز بكونها اقل وضوحا من أطياف المركبات العضوية العادية وذلك لتداخل الحزم وتكرارها مختلفة الطول.

وبشكل عام يمكن توضيح الحزم التي تم الحصول عليها من اطياف الأشعة تحت الحمراء للمركبات الكلابيه المحضرة في الجدول والأشكال توضح طيف IR لبعض المركبات

1.4 المركب 5– بايريدايل4،3،1- اوكسادايازول- 2- ثايون1(4 pyridyl)-5-thione،3،2-oxadiazol-4

تم التأكد من تركيب المادة عن طريق درجة الانصهار . فضلا عن الاختلاف الواضح في ألوان محاليل المزج عن محلولي الليكاند والايون الفلزي قبل المزج ،وهذا يعد دليلا واضحا على حصول تناسق بينهما [32].

Kirkuk University Journal /Scientific Studies (KUJSS)
Volume 13, Issue 2, June 2018, pp. (266 - 281)
ISSN 1992 – 0849 (Print), 2616 - 6801 (Online)

جدول 4: يوضح بعض الخواص ألفيزيائيه لليكند مع بعض المعقدات.

Comp	Formula	M.W%	M.P(°C)	Yield	Color
L1	$C_7H_5N_3OS$	179.20	280	90	Green
$Fe(L1)_2$	_	179.20+29	288-290	80	Brown
$Ni\ (L1)_2$	_	179.20+28	294-296	69	Green
$Cu\ (L1)_2$		179.20+29	310 d	70	Green.blu
$Zn\ (L1)_2$		179.20+30	304-306	82	Cream
$Cd\ (L1)_2$		179.20+48	308-310	79	Yellow wish White

تم تشخيص المركب باستخدام قياس طيف الأشعة تحت الحمراء الجدول 4 اظهر الطيف حزمة امتصاص عند (– 16801590) سم$^{-1}$ تعود إلى تردد مط الآصرة (C=N) وتردد مط الآصرة لمجموعة C=S ما بين (733، 748) سم$^{-1}$وتكون الإزاحة بحدود(10–25) سم$^{-1}$ لوحظ الامتصاص لأواصر فلز– نتروجين وفلز– كبريت في منطقة التردد الواطئ من أطياف الأشعة تحت الحمراء في المعقدات الفلزية إذ ظهرت الحزمة M–N و(420–460)M–S سم$^{-1}$و–514) (440سم$^{-1}$على التوالي) حيث إن هذا المركب يحوي على حلقة 1،3،4 – اوكسادايازول والتي تحتوي على أواصر بأي لمجموعة (C=N) وكذلك الأزواج الالكترونية غير المشاركة على ذرات النيتروجين والأوكسجين والكبريت .

بالنسبة للمعقدات المحضرة أظهرت طيف الأشعة تحت الحمراء مط المجموعة (M–N) في المنطقة المحصورة بين (420–514) مؤكده ارتباط الفلز مع قواعد شيف عن طريق ذرة النتروجين التابعة لمجموعة الأمين [33] كذلك تشير إلى ارتباط الفلز في المعقدات عن طريق ذرة النتروجين التابعة لمجموعة الاوكسادايزول .

2.4 معالجة العناصر الموجودة المحاليل القياسية بواسطة الليكاندات

جرى قياس ودراسة الليكاندات على المحاليل القياسية لايونات العناصر الثقيلة وبتركيز 100ppm حيث جرى تحضير المعقدات من خلال تفاعل الليكند مع محلول المعادن وتثبيت قيمة الأس الهيدروجيني PH=6 وتم وضعه على Magnetic stirrer with heater لمدة ساعه واحده ودرجة حراره 50 درجه سليزيه ثم قطرات من هيدروكسيد الصوديوم لعمل (de protonation) وبأقل سرعة ثم يتم تصفية المحلول عن طريق الفلترة بأوراق الترشيح وبعدها يقاس بجهاز طيف اللهبAtomic Absorption [95].وسعة التحميل للراتنج تمثل الفرق بين تركيز الايونات المعدنية قبل ألمعالجه وبعدها[34].

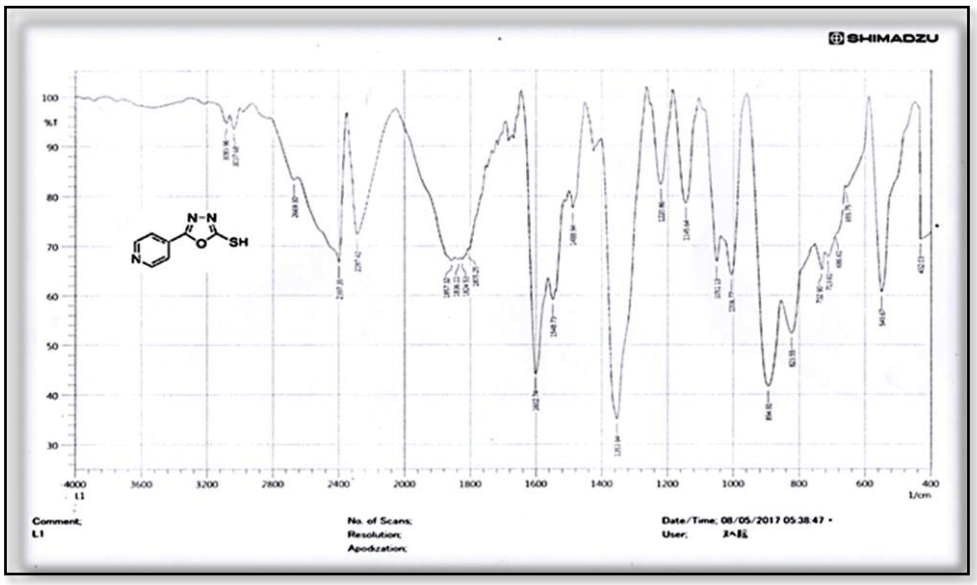
جدول 5: كمية تراكيز الايونات المتبقية بالراشح .

Comp.	سعة التحميل بتركيز 100ppmالمسحوبة من قبل 0.01 gm /20ml من الليكند					
	Zn^{+2}	Cr	Fe^{+3}	Cu^{+2}	Ni^{+2}	Cd^{+2}
L-A	5.38	38.77	19.47	46.32	11.68	37.8

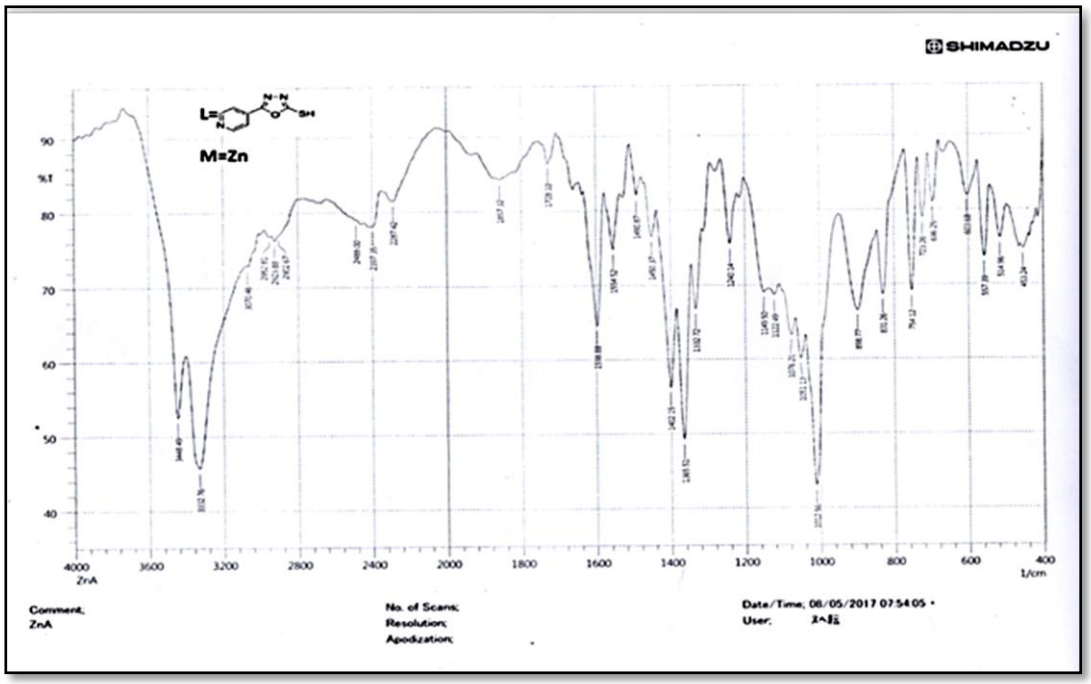
Kirkuk University Journal /Scientific Studies (KUJSS)
Volume 13, Issue 2, June 2018, pp. (266 - 281)
ISSN 1992 – 0849 (Print), 2616 - 6801 (Online)

جدول 6: كفاءة التحميل بالنسبة لليكند.

Comp.	ألنسبه المئوية لسعة التحميل (كفاءة التحميل)					
	Zn^{+2}	Cr	Fe^{+3}	Cu^{+2}	Ni^{+2}	Cd^{+2}
L-A	94.7%	63.23	80.53	53.68	88.3	62.2



الشكل 2: طيف الأشعة تحت الحمراء لليكند.



الشكل 3: طيف الاشعه تحت الحمراء للمعقد (الليكند +ايون الفلز)

Kirkuk University Journal /Scientific Studies (KUJSS)
Volume 13, Issue 2, June 2018, pp. (266 - 281)
ISSN 1992 – 0849 (Print), 2616 - 6801 (Online)

المصـــادر

[1] محمد جواد عباس شبع، " ***الصناعة وأثرها في التنمية الإقليمية في محافظة النجف***"، رسالة ماجستير، كلية الآداب، جامعة الكوفة، العراق (2007).

[2] سراب محمد محمود رزوقي، " ***دراسة واقع صناعة مياه الشرب المعباءه في العراق، بيت الأعوام 1995- 2008***"، المؤتمر العلمي الأول الصحة العامة استثمار لحياة افضل، وزارة الصحه (2008).

[3] حبايب عبد الحسين مجيد، "***تحديد مدى مطابقة مواصفات مياه الصرف الصناعية***". مجلة التقني، 21(4)، (2008).

[4] James, Matthew G., James K. Beattie, and Brendan J. Kennedy. "***Recovery of chromate from electroplating sludge***." *Waste Management and Research* 18, 4, 380 (2000).

[5] Cunningham, W. P.; M. A. Cunningham, and B. W. Saigo"***Environmental science a global concern***". 9th Ed. Higher Education Mc Grow Hill, New York, USA. (2007).

[6] Nicholls, David." ***The Chemistry of Iron, Cobalt and Nickel: Comprehensive Inorganic Chemistry***", Elsevier (2013).

[7] F.A. Cotton and G. Wilkison"***Advanced Inorganic Chmistry***", 5th Ed., Interscience, New York**,** (1988).

[8] مثنى عبد الرزاق العمر، "***التلوث البيئي***"، دار وائل للنشر ، عمان الأردن (2000).

[9] Lupankwa, K., et al. ***"Impact of a base metal slimes dam on water systems, Madziwa Mine, Zimbabwe***." Physics and Chemistry of the Earth, Parts A/B/C29.15, 1145 (2004).

[10] T.M A Aminbhavi, N, S. Birder M. C. Divakar and W. E Rudzinski "***Biolocically active bimetallic complexes from acetylacetonate of copper, cobalt and nickle***" Inorg. Chim. Acta, 92, 99 (1984).

[11] احمد بن ابراهيم التركي، عصام محمد عبد المنعم، "***العناصر الثقيلة مصادرها وأضرارها على البيئة***". مركز الأبحاث الواعدة في المكافحة الحيوية والمعلومات الزراعية، وزارة التعليم العالي ، القصيم– المملكة العربية السعودية (2012).

[12] Eaton, A. D., et al. "***Stndard Methods for the Examination of Water and Wastewater ",*** American Public Health Association, American Water Works Association, (2005).

Kirkuk University Journal /Scientific Studies (KUJSS)
Volume 13, Issue 2, June 2018, pp. (266 - 281)
ISSN 1992 – 0849 (Print), 2616 - 6801 (Online)

[13] Fay, Philip A. "***Precipitation variability and primary productivity in water-limited ecosystems: how plants 'leverage'precipitation to 'finance'growth"*** *New* phytologist, 181(1), 5 (2009).

[14] سعد الله نجم النعيمي، "***مبادئ تغذية النبات***"، (مترجم) تأليف مينكل . ك و د ي أ. كيربي , مديرية دار الكتب للطباعة والنشر, جامعة الموصل. (2000).

[15] Lei M., YueQ. L., Chen T. B., Huang Z. C. , Liao X. Y., Liu Y. R., Zheng G. D. and Chang Q. R. "***Heavy metal concentrations in soils and plants around Shizhuyuan mining area of human province.ActaEcologica Sinica***", 25(5), 1146 (2005).

[16] سعاد عبد عباوي، محمد سليمان حسن، "***الهندسة العملية للبيئة فحوصات الماء*** " . وزارة التعليم و البحث العلمي . جامعة الموصل، العراق. (1990).

[17] A. F. Kasim, "***Removal of selected heavy elements by water treatment processes",*** M.Sc. Thesis, Civil Engineering, College of Engineering, University of Mosul (1990).

[18] محمود, طارق احمد, يحيى, هشام, داود, وعد محمد" ***تلوث مياه الأمطار بالعناصر المعدنية في مدينة الموصل***". مجلة هندسة الرافدين، 4, 3 (1996).

[19] نهاد عبد محمد الدوري، " ***تأثير الملوثات الصناعية والسكنية على نهر دجلة ضمن محافظة صلاح الدين***" رسالة ماجستير, كلية التربية– جامعة تكريت، العراق (2000).

[20] رياض عباس عبد الجبار، شيماء فاتح علي، طاووس محمود كامل، "***دراسة وجود بعض العناصر الثقيلة في مياه نهر دجلة شمال مدينة تكريت***" ، محافظة صلاح الدين ، العراق، مجلة تكريت للعلوم الصرفه، 18(15)، 123 (2013).

[21] B.S. Akin, ***"Contaminant Properties of Hospital Clinical Laboratory Wastewater A Physiochemical and Microbiological Assessment*** "Journal of Environmental Protection, 7, 635 (2016).

[22] علي احمد جاسم الحمداني، " ***إزالة الملوثات من بعض مياه مجاري مدينة الموصل باستخدام بعض النباتات المائية***" رسالة ماجستير، كلية العلوم - جامعة الموصل، العراق (2009).

Kirkuk University Journal /Scientific Studies (KUJSS)
Volume 13, Issue 2, June 2018, pp. (266 - 281)
ISSN 1992 – 0849 (Print), 2616 - 6801 (Online)

[23] J. B. Hendrickson Cram D. J. and Hamond S. G." ***Organic Chemistry***" 3rd. Ed, McGraw Hill Inc., Japan, 967 (1970).

[24] Abdul-Jabbar K. A. AL-Abodi, Falah S. D. AL-Fartusie and Mohammed Z. Thani, **"*Synthesis of New Nicotinic Acid Derivatives and Studyiny Their Effects On Cho Hinesteeas Enzywr Activity*",** Al-Taqani Journal, 18 (1), 57 (2005).

[25] Fariq Amin, S. Ahmed, "***Synthesis of some Chelating Polymer Containing Mannich Bases and Study some of Industrial Application***", PhD thesis, College of Education, University of Tikrit, Iraq (2011).

[26] فاضل سليمان كمونه و إقبال صادق الشيباني، "***مقدمة في كيمياء المركبات الحلقية غير المتجانسة***"، مطبعة جامعة البصرة، 15 (1986).

[27] إبراهيم عمر سعيد الحمداني، "***مسح بيئي لبعض مصادر المياه ومطروحات المجاري والمعالجه النباتيه في الموصل وضواحيها***".أطروحة دكتوراه ، كلية التربيه، جامعة تكريت، العراق . (2010).

[28]قاسم احمد رمل الدليمي، ***اثر الذوبان الثلجي في الجريان السطحي المباشر لنهر دجلة***", رسالة ماجستير، كلية التربية– جامعة الانبار، العراق (2006).

[29]عادل قائد علي الارياني، "***تقدير الخصائص النوعية والعناصر الأثرية والثقيلة في ترب ومياه مجاري مدينة الموصل وفي النباتات المروية بها وتحديد كفاءة زهرة الشمس. Helianthus annuus L في إزالتها***" أطروحة دكتوراه، كلية العلوم– جامعة الموصل، العراق (2005).

[30]سمير عبد الرحيم سعيد, رياض محمد صالح كرجيه، خطاب إدريس عبد القادر, معاذ حامد مصطفى، " ***دراسة تحليلية لتلوث مياه نهر دجلة بمطروحات المنشاة العامة للسكر في الموصل***". مجلة علوم الرافدين, 2(4)، 103 (1981).

[31]مازن صديق اليأس محمد القهوجي، " ***استصلاح مياه مجرى الخرازي لأغراض الري***"، رسالة ماجستير، كلية الهندسة المدنية–جامعة الموصل، العراق (2009).

[32] Sahoo, K. K., Das, P. K. and Nayak, S. C. "***Synthesis and Characterization of Some Cobalt (III)***" J. Elctronal Chem. 35, 1011 (1973).

Kirkuk University Journal /Scientific Studies (KUJSS)
Volume 13, Issue 2, June 2018, pp. (266 - 281)
ISSN 1992 – 0849 (Print), 2616 - 6801 (Online)

[33] Achilleas, G., Spyridoula, K., Christine,A., Mitsopoulou, J. S, Christos, P and Nick, H.. "***Metal complexes of the Schiff base ligand L=1,2-bis (2'-pyridylmethy-leneimino)benzene with*** Ni^{2+}, Fe^{2+} ***and*** Cu^{2+} ***and their reactions with bridged bidentate ligands***". The crystal structure of the complex [NiL(H2O)2] Cl2. Polyhedron, 18(1), (1998).

[34] افين خيرالله محمد، " ***تحضير بعض البوليمرات الكلابيه المحتويه على حلقة 1,3-اوكسازبين المشتقه من بعض قواعد شف الاروماتيه*** " رسالة ماجستير، كلية العلوم، جامعة تكريت، العراق (2016).