The Quantitive Estimation of Free Formic Acid Extracted from of the species Ant Workers, *Messor rufitarsis* (Fab.) and *Crematogaster auberti* Emery

التقدير الكمي لحامض الفورميك الحر المستخلص من شغالات نوعي النمل *Crematogaster auberti* Emery و *Messor rufitarsis* (Fab.)

سعاد أرديني عبدالله ندى صبيح عثمان*
قسم وقاية النبات- كلية الزراعة والغابات- جامعة الموصل
* مستل من اطروحة الدكتوراه للباحث الثاني

الخلاصة

تم استخلاص وتشخيص وتقدير حامض الفورميك من شغالات نمل *Messor rufitarsis* (Fab.) و *Crematogaster auberti* Emery، حيث جمع النوع الأول من تربة حقول كلية الزراعة والغابات والنوع الثاني من أشجار الحمضيات المصابة بالمن من حديقة منزل بلغت مساحتها 400 م^2 في حي الوحدة في الموصل، واستعملت لتشخيص حامض الفورميك الحر الموجود في محلولي الاستخلاص لنوعي النمل آنفي الذكر طريقتان، الأولى: عن طريق حساب زمن الاحتجاز (Retention Time R_t) بوصفه تشخيصا نوعيا للمكونات والثانية حساب المساحة تحت الذروة بوصفه تشخيصا كميا لها. وقد تم التشخيص النوعي لحامض الفورميك والاستدلال على وجوده في محلولي الاستخلاص باستخدام جهاز كروماتوغرافيا السائل عالي الأداء High performance Liquid Chromatography (HPLC)، وتم التقدير بطريقتين التسحيح المباشر والمجهادي. وبينت النتائج ظهور ذروة حامض الفورميك النقي (القياسي) عند زمن احتجاز 3.459 دقيقة، في حين ظهرت الذروة في النوع الأول من النمل *M. rufitarsis* عند الدقيقة 3.407 ، وفي النوع الثاني *C. auberti* عند الدقيقة 3.342 ، مما يدل على دقة الطريقتين وتوافقيتهما في التقدير الكمي لحامض الفورميك، كما بلغت النسبة المئوية لحامض الفورميك الحر (0.398 و0.760)٪ ، في نوعي النمل الآنفي الذكر، على التوالي.

Abstract

The extraction, classification (diagnosing) and estimation of free formic acid from of the species ant workers, *Messor rufitarsis* and *Crematogaster auberti*, had been done. The first species was gathered from the College of Agriculture and Forestry fields and the second from Citrus trees infested by Aphids from a house garden of an area of (400 m^2) in AL-wahda district in Mosul city, to diagnose free formic acid that is presented in the extract solution from the above two species of ant two methods were used : The first one was: qualitative method of component, estimate, (retention time R_t) and the second: quantitive method, estimation under peak area. The specific diagnose for formic acid showed that in two extract solutions, using High Performance Liquid Chromatography (HPLC). The two methods (direct and potentiometric titration) were used for estimation. The results exemplified the appearance of the peak for the pure formic acid (standard) had happened at seizing time 3.459 minutes, the peak recorded with the first species of ant *M. rufitarsis* was at 3.407 minute, and with the second species of ant *C. auberti*, it was at 3.342 minute, the percentages of free formic acid reached (0.398 and 0.760)% in both of ant species respectively.

المقدمة

يطلق على حامض الفورميك تسميات عديدة منها Formylic acid، Aminic acid، Hydrogen carboxylic acid، Hydroxy(oxo)methane، Metacarbonoic acid، Oxocarbinic acid ، Oxomethanol، Hydroxymethanone، methanoic acid، وهو سم يفرز من آلة اللسع للنمل، يتم استخلاصه بطريقة التقطير لأجسام النمل (1). يعد حامض الفورميك مادة كيميائية دفاعية لأنواع من النمل وقد استخدم في السيطرة على نمل النار الأحمر *Solenopsis invicta* Buren إذ يتنافس مع أنواع النمل الأخرى للحصول على الغذاء وبذلك يفرز حامض الفورميك وبذلك يؤدي إلى إحداث تسمم وموت لشغالات الأنواع الأخر عند ملامستها له والتي كانت أكثر تحسسا من الإناث المجنحة والملكات عادة وبذلك يتم السيطرة عليها (2).

إن النمل يهاجم ويدافع عن نفسه باللسع ويقوم بحقن حامض الفورميك Formic acid إلى داخل جسم العدو، كما ويفرز نمل النار *S. invicta* حامض الفورميك عن طريق غدة فرمون تتبع الأثر والذي يطلق عليه فرمون تتبع
الأثر لغرض جمع الغذاء ، والذي يتصف بأن عناصر الإثارة فيه سريع التطاير نسبياً وأن آثاره لا تبقى على الزجاج أكثر من مئة ثانية، وان النمل الذي يتلقى هذه الإشارة يحدد على الفور التغير في تركيز الفرمون عندما يتحرك، وإذا لزم الأمر فإنه يدور مرة أخرى إلى الخلف حتى يصل إلى مصدر الغذاء (3). استخدم (4) تقنية CE-UV للتحليل الكمي لمركبات غدة فرمون تتبع الأثر في النمل القاطع للأوراق *Atta sexdens* لإرشاد شغالات المستعمرة إلى مصدر الغذاء (والذي يعد نظام اتصال كيميائي فعال بين أفراد المستعمرة التي تضم أكثر من 5 مليون فرد) ووجد فيها نسبة من حامض الفورميك بلغت 0.8 % مع 20 % ميثانول في الماء. وجد (5) فيرمون تتبع الأثر المفرز من قبل النمل الشجري C*rematogaster ashmeadi* (Mayr) (والذي كان أكثر انتشاراً وانجذاباً للطعوم التي وضعت على سطح التربة وعلى بعد متر واحد من جذوع أشجار نوعي الصنوبر). ودرس (6) سلوكية ثلاثة أنواع من النمل الحاصد للبذور شملت *Pogonomyrmex barbatus* و *P. maricop* و*P. rugosus* وظهر من خلال دراستهم أن شغالات النوع الأخير تفضل مسالك العودة المعلمة بفرمونات مفرزة من غدة دوفورس من شغالات مستعمرتها على المسالك التي تعلمها المستعمرة الجديدة من النوع نفسه. وذكر (7) أن مسارات النمل لا تمتلك أية قطبية polarity أساسية وهذا يعني أن النملة التي تسير في مسار مستقيم غير متفرع لا تستطيع أن تميز فيما إذا كانت منطلقة من العش أم عائدة إليه. وقد أوضحوا أن مسارات النمل تشكل عادة علامة على شكل حرف "Y" مع المسارين الثانويين ويتحدد بينهما زاوية مقدارها60° . ويعتبر حامض الفورميك Formic acid انموذج للمنتجات المفرزة خارجيا التي يمكن ان تعمل في الوقت نفسه كفرمون وكالمون Allomones دفاعي، إذ انه شديد التأين ومحفز شمي ويعد سمة دفاعية مميزة لنمل سليمان Formicine ants، ففي الكثير من أنواعه يعمل ناتج غدد السم هذا كمحفز قوي لسلوك الإنذار. قام (8) بتحليل محتويات غدة دوفورس للنمل المجنون *Paratrechina longicornis* باستخدام تقنية GC-MS ووجدوا ان مكوناتها السامة هو حامض الفورميك. وقد درست التداخلات المعقدة للمركبات التي تفرز من غدد حشرة النمل الأوربي الأحمر *Myrmica rubra* L. وجد أن النملة يمكن أن تنتج فرمون تتبع الأثر من الغدة السامة وتضعه على الاسطح بواسطة آلة اللسع مما يجعل الحشرات الأخرى تتبع هذا الأثر بهدوء، أما في حالة ملاقاة النمل لأي عدو فإن النملة تقوم بفرز وإطلاق إفرازات من غدة دوفورس، وهذه الإفرازات لها القدرة الكبيرة على الإثارة مما تجعل الحشرات الأخرى تجري بسرعة في خطوط على شكل متعرج متجهة ناحية مصدر الفرمون، أما الشغالات الصغيرة في العمر فإنها في حالة إثارتها تقوم بتعليم ممر من العش وحتى مكان قريب من العدو وهذا الممر يكون مؤشر بوساطة الإفرازات الناتجة من غدتي السم وغدة دوفورس (3). ونشر (9) أن النمل مثل جميع الحشرات يستخدم قرون الاستشعار في الشم، إذ يتحرك بأزواج ويعطي معلومات عن الاتجاه، ويتحرى عن الغذاء ومهمة المحافظة عن العش. وجدان فيرمون تتبع الاثر المفرز من غدة دوفورس في النمل جنس *Crematogaster* الموجود في البرازيل وافريقيا حاوي على مواد مختلفة (10 و 11) قسم منها كانت دفاعية ومنها تعمل كمادة سامة للنمل مثل تأثير النيكوتين (12). كما ويستعمل حامض الفورميك كمادة حافظة ومضاد بكتيري يضاف إلى علف الماشية في اوربا ويستخدم في صناعة منتجات تنظيف للمرافق الصحية بدل الحوامض المعدنية (13) ويضاف للسايلج ويدخل في صناعة الجلود ودباغتها وصبغ المنسوجات وإنتاج المطاط (14) كما ويضاف للأغذية المصنعة لقتل بكتيريا *Escherichia coli* (13 و15 و 16) كما وانه يستخدم في مكافحة آفة الفاروا *Varroa mite* وحلم القصبات *Acarapis woodi* اللتين تصيبان نحل العسل (1) وللاسباب انفة الذكر اجري هذا البحث بهدف الحصول على حامض الفورميك المستخلص من شغالات النمل الموجودة بوفرة في مدينة الموصل، وبخاصة النوعين النمل الحاصد *Messor rufitarsis* والنمل الشجيري *Crematogaster auberti* لتعدد استعمالاته وفوائده.

المواد وطرائق العمل

تم استخلاص حامض الفورميك من شغالات النمل *Messor rufitarsis* و*Crematogaster auberti* إذ تم جمع النوع الأول من حقل كلية الزراعة والغابات والنوع الثاني من أشجار الحمضيات المصابة بالمن، تم وضعها داخل علب بلاستيكية شفافة وجلبت إلى المختبر، حيث وزن ما تم جمعه من شغالات النوعين بميزان حساس، وقد بلغ وزن شغالات النوع الأول 19.5 غرام والنوع الثاني 3.6 غرام، وأجريت عملية الاستخلاص لكل نوع على حده، لكن بأتباع الطريقة نفسها والتي شملت: وضع الوزن المعلوم من شغالات كل نوع من النمل داخل ثمبل Thumple متوسط الحجم أضيف اليه 30 مل من الايثانول، وسدت فتحته بقطعة قطن معقمة، وبعدها وضع في جهاز السكسوليت Soxhlet والحاوي على دورق دائري وضع داخله 120 مل من مادة الايثانول بوصفه مذيبا مع إضافة قطعة زجاجية صغيرة داخل الدورق وذلك لمنع تصاعد الفقاعات عند تشغيل الجهاز لمدة 24 ساعة بدرجة حرارة 100 م° بغية إنجاز عملية استخلاص الحامض، ومن ثم تم ترشيح محتويات الدورق والثمبل بوساطة ورق الترشيح قطره 9 سم، وحفظ الراشح في قناني معقمة غامقة اللون للحفاظ عليه من الأكسدة بالضوء ومن ثم وضعت القناني داخل الثلاجة لمنع تبخر المكونات لحين تشخيصها.

واستعملت لتشخيص حامض الفورميك الحر الموجود في محلولي الاستخلاص لنوعي النمل آنفي الذكر طريقتان، الأولى: عن طريق حساب زمن الاحتجاز (Retention Time R_t) بوصفه تشخيصا نوعيا للمكونات. والثانية حساب المساحة تحت الذروة بوصفه تشخيصا كميا لها (17).

وقد تم التشخيص النوعي لحامض الفورميك والاستدلال على وجوده في محلولي الاستخلاص باستخدام جهاز كروماتوغرافيا السائل عالي الأداء High performance Liquid Chromatography (HPLC) المجهز من شركة Shimadzu اليابانية نوع LC2010HT باستخدام عمود فصل LC = SUPELCOSILTM8 وذو أبعاد , 15cm/ 4.6mm 5um . تم حقن 1 مايكروليتر، وكان محلول الفصل مكون من ماء: ميثانول 35: 65 عند درجة حرارة 30°م وضغط 3.6- 3.7 ميكاباسكال MPa.

وقد تم التقدير الكمي بطريقتين حسب ما ذكره (18) حيث شملت:

الطريقة الأولى:

تسحيح حجم محدد من محلول الاستخلاص مباشرة مع محلول قياسي من هيدروكسيد الصوديوم NaOH (0.005 عياري) بعد إضافة قطرتين من دليل الفينونفثالين إلى أن تغير لون المحلول إلى اللون الوردي، وتم حساب حجم القاعدة (هيدروكسيد الصوديوم (NaOH) المكافئ لحامض الفورميك المسحح).

اما **الطريقة الثانية** فشملت:

تسحيح حجم من محلول الاستخلاص مجهادياً مع محلول قياسي من هيدروكسيد الصوديوم (0.005 عياري) وتمت متابعة التغير الحاصل في فرق الجهد بعد إضافة محلول هيدروكسيد الصوديوم، وتم أخذ حجم هيدروكسيد الصوديوم المكافيء لحجم محلول الاستخلاص المستخدم في التسحيح واستخدم جهاز pH meter لقياس الدالة الحامضية وفرق الجهد.

وبعد إجراء كل طريقة من الطريقتين تم حساب عيارية حامض الفورميك بتطبيق المعادلة الآتية :

عيارية حامض الفورميك × حجم حامض الفورميك = عيارية هيدروكسيد الصوديوم × حجم هيدروكسيد الصوديوم

ثم استخرج وزن حامض الفورميك بتطبيق المعادلة الآتية :

$$\text{عيارية حامض الفورميك} = \frac{\text{وزن حامض الفورميك} \times 1000}{\text{الورن المكافئ لحامض الفورميك} \times \text{الحجم (مل)}}$$

كما استخرجت النسبة المئوية لحامض الفورميك بتطبيق المعادلة الآتية :

$$\text{٪ لحامض الفورميك} = \frac{\text{وزن حامض الفورميك} \times 100}{\text{وزن النمل}}$$

النتائج والمناقشة

يوضح الشكل (1) ظهور ذروة لحامض الفورميك النقي (القياسي) والمجهز من شركة Fluka السويسرية عند زمن احتجاز3.459 دقيقة ويمثل الشكلان (2- أ و ب) كرماتوغرافيا محلولي الاستخلاص الذي يدل على وجود حامض الفورميك في محلولي الاستخلاص حيث ظهرت ذروة واضحة عند الدقيقة 3.407 وذلك بعد حقن المحلول المستخلص من شغالات النمل *M. rufitarsis* الشكل (2- أ) وذروة عند الدقيقة 3.342 بعد حقن المحلول المستخلص من شغالات النمل *C. auberti* الشكل (2- ب) .

توضح نتائج تطبيق الطريقة الأولى المستخدمة في التقدير الكمي لحامض الفورميك المستخلص من شغالات النمل *M. rufitarsis* ، ان حجم محلول الاستخلاص المستخدم في التسحيح 2 مل، وحجم هيدروكسيد الصوديوم المكافيء لحامض الفورميك المسحح 4,5 مل، وعيارية هيدروكسيد الصوديوم 0.005 عياري، وان الدليل المستخدم في التسحيح هو دليل الفينونفثالين، وان حجم محلول الاستخلاص الكلي 150 مل، وان الوزن المكافيء لحامض الفورميك 46.03 غم ووزن النمل المعامل على وفق طريقة الاستخلاص 19.5 غم.

وبما أن عدد ملي مكافئات حامض الفورميك = عدد ملي مكافئات هيدروكسيد الصوديوم.

وعليه فقد بلغت عيارية حامض الفورميك 0.01125 عياري، أما وزنه فقد بلغ 0.07767 غم/150 مل، وان النسبة المئوية لحامض الفورميك بلغت 0.398٪ .

أما نتائج تطبيق الطريقة الثانية من التقدير الكمي لحامض الفورميك المستخلص من شغالات النمل آنفة الذكر فوجد ان حجم هيدروكسيد الصوديوم المكافيء إلى 10 مل من محلول الاستخلاص المستخدم في التسحيح بلغ 21.2 مل، وان حجم محلول الاستخلاص الكلي كان 150 مل، وان عيارية هيدروكسيد الصوديوم 0.005 عياري.

وبما ان عدد ملي مكافئات حامض الفورميك = عدد ملي مكافئات هيدروكسيد الصوديوم، لذا فإن عيارية حامض الفورميك بلغت 0.0106 عياري، وان وزن حامض الفورميك بلغ 0.07318 غم/150 مل، وان النسبة المئوية لحامض الفورميك بلغت 0.375٪. وقد عرف (19) الفرمونات من انها مركبات عضوية متكونة من الكاربون والهيدروجين والاوكسجين واحيانا النتروجين يتراوح وزنها الجزيئي بين (80-300) وهي عبارة عن حوامض دهنية او مشتقات من الحوامض الدهنية او تربينات Terpens او مركبات التربينويد Terpenoids.

ومن خلال مقارنة النتيجتين المتحصل عليهما بالطريقتين الآنفتي الذكر، يلاحظ وجود تقارب في قيمتي النسبة المئوية لحامض الفورميك التي بلغت (0.398 و 0.375)٪ لطريقتي التسحيح المباشر والتسحيح المجهادي، على التوالي، مما يدل على دقة الطريقتين وتوافقيتهما في التقدير الكمي لحامض الفورميك.

اما عن نتائج تطبيق الطريقة الأولى المستخدمة في التقدير الكمي لحامض الفورميك المستخلص من شغالات النمل *C. auberti* ان حجم محلول الاستخلاص المستخدم في التسحيح 5 مل، وحجم هيدروكسيد الصوديوم المكافيء لحامض الفورميك المسحح 3,7 مل، وعيارية هيدروكسيد الصوديوم 0,005 عياري، وان الدليل المستخدم في التسحيح هو دليل الفينونفثالين، إذ بلغ حجم محلول الاستخلاص الكلي 150 مل، والوزن المكافيء لحامض الفورميك 46.03 غم ووزن النمل المعامل على وفق طريقة الاستخلاص 3.6 غم.

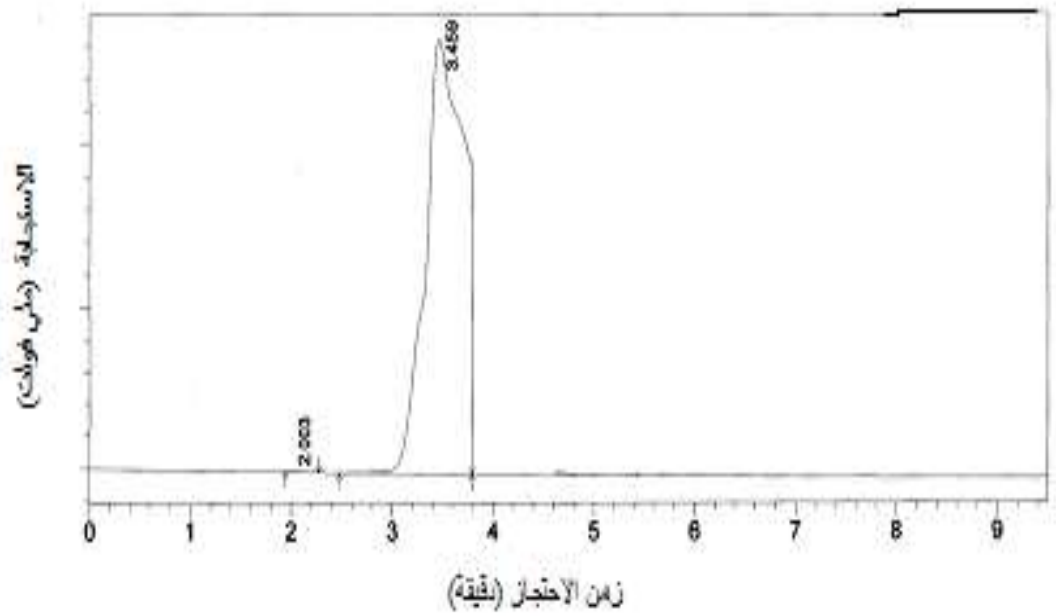
وبما ان عدد ملي مكافئات حامض الفورميك = عدد ملي مكافئات هيدروكسيد الصوديوم

وعليه فقد بلغت عيارية حامض الفورميك 0.0037 عياري أما وزنه فقد بلغ 0.025546 غم/150 مل، وان النسبة المئوية لحامض الفورميك بلغت 0.709٪ .

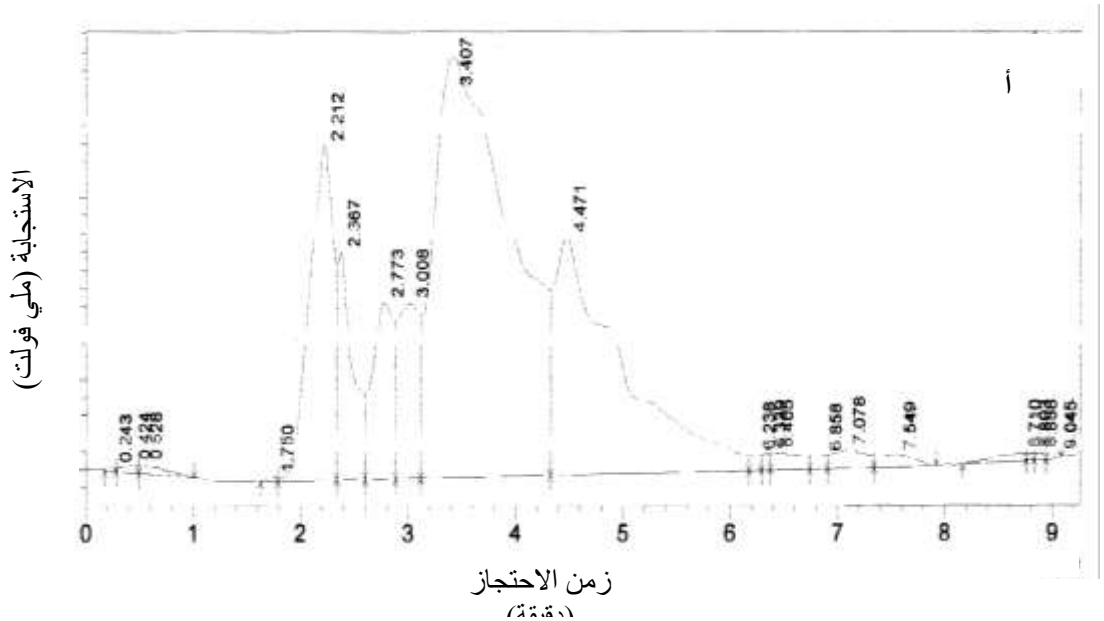
اما من حيث نتائج تطبيق الطريقة الثانية من التقدير الكمي لحامض الفورميك المستخلص من شغالات النمل الآنف الذكر، فقد وجد ان حجم هيدروكسيد الصوديوم المكافيء إلى 15 مل من محلول الاستخلاص المستخدم في التسحيح الذي بلغ 11.9 مل، وان حجم محلول الاستخلاص الكلي كان 150 مل، وان عيارية هيدروكسيد الصوديوم 0.005 عياري.

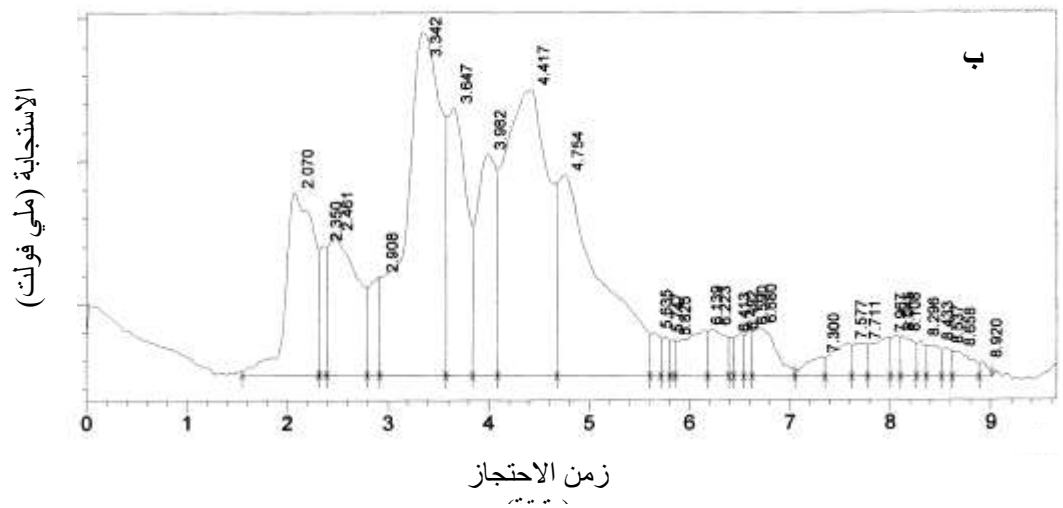
وبما أن عدد ملي مكافئات حامض الفورميك = عدد ملي مكافئات هيدروكسيد الصوديوم، لذا فإن عيارية حامض الفورميك بلغت 0.003966 عياري، وان وزن حامض الفورميك بلغ 0.02738 غم/150 مل، وان النسبة المئوية لحامض الفورميك بلغت 0.760٪.

ومن خلال مقارنة النتيجتين المتحصل عليهما بالطريقتين الآنفتي الذكر، يلاحظ وجود تقارب في قيمتي النسبة المئوية، إذ بلغت (0.709 و 0.760)٪ لطريقتي التسحيح المباشر والمجهادي، على التوالي، مما يدل على دقة الطريقتين وتوافقيتهما في التقدير الكمي لحامض الفورميك، وتقاربت النتائج مع ماوجده (4) إذ اجروا دراسة استخدموا فيها تقنية الـ CE-UV كطريقة للتحليل الكمي لمركبات غدة فرمون تتبع الأثر في النمل القاطع للأوراق لتتبع أثارها ولإرشاد شغالات المستعمرة إلى مصدر الغذاء (والذي يعد نظام اتصال كيميائي فعال بين أفراد المستعمرة التي تضم أكثر من 5 مليون فرد) واثبتوا من خلال تلك الطريقة قدرة التاين للمركبات من خلال حركتها فضلا عن احجامها وظهرت نسبة من حامض الفورميك ونسبة من الميثانول في الماء بلغت 0.8 % بلغت 20 %، على التوالي.



الشكل (1): ذروة حامض الفورميك النقي (القياسي) المجهز من شركة Fluka السويسرية





الشكل (2): ذروة حامض الفورميك
أ- المستخلص من شغالات النمل *M. rufitarsis*
ب ـ المستخلص من شغالات النمل *C. auberti*

المصادر

1. Anonymous. 2013a. Formic Acid Dangers and Uses in Nature and in Humans. www.chm.bris.ac.uk/motm/formic/formich.htm.
2. Chen, J., Rasid, T. and G. Feng. (2012). Toxicology of formic acid to red imported fire ants, *Solenopsis invicta* Buren. Pest Management Science. 68: 1393-1399.
3. روكستين، موريس (1991). الكيمياء الحياتية للحشرات (ترجمة: هاني جهاد العطار و محمد فرج السيد)، دار الكتب للطباعة والنشر، جامعة صلاح الدين، 848 ص.
4. Leitao, A. A., de Lacerda Miranda, P. C. M. and A. V. C. Simionato. 2011.Simple and rapid CE-UV method for the assessment of trail pheromone compound of leaf- cutting ants' venom gland' . Electrophoresis. 32: 1074-1079.
5. Tschinkel, T. R. and C. A. Hess (1999). Arboreal ant Community of a pine forest in northern Florida. Ann- Entomol. Soc. Am. Lanham, Md. Entomol. Soc. Am. 29(1): 63–70 (Abs.).
6. Hlldobler, B. ; E. D. Morgani ; N. J. Oldham ; J. Liebig and Liu Yue (2004). Dufour gland secretion in the harvester ant genus *Pogonomyrmex*. Chemoecology. J. 14(2): 101–106 (Abs.).
7. Jackson, D. E. ; M. Holcombe and FLW. Ratnieks (2004). Trail geometry gives polarity to ant foraging networks. Nature. 432: 907–909.
8. Witte, V. ,. Abrell, L., Attygalle, A. B. and Wu, Xiaogang. 2007. Structure and function of Dufour gland pheromones from the crazy ant *Paratrechina longicornis* . Chemoecology. 17(1): 63-69.
9. Anonymous, (2006). Ant, Wikipedia, the free encyclopedia, " http://en.wikipedia.org/wiki/Ant ". 6.3.2006.
10. Leclercq, S., De biseau, J.C., Daloze, D., Braekman, J. C., Quinet, Y. & J. M. Pasteels. 2000a. Five new furanocembrenoids from the venom of the ant *Crematogaster brevispinosa ampla* from Brazil. – Tetrahedron Letters 41: 633-637.
11. Laurent, P., Hamdania, A., Braekman, J. C., Daloze, D., Isbell, L.A,. Biseau, J. C. de & J. M. Pasteels. 2003: New -alk(en)yl-1,3,5-trihydroxycyclohexanes from the Dufour gland of the African ant *Crematogaster nigriceps.* – Tetrahedron Letters 44: 1383-1386.
12. Leclercq, S., Braekman, J. C., Daloze, D. & Pasteels. J.M. 2000b: The defensive chemistry of ants. – Progress in the Chemistry of Organic Natural Products 79: 115-229.
13. Werner R. and K. Heinz .2002. "Formic Acid" in Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry 2002, Wiley-VCH, Weinheim. doi:10.1002/14356007.a12_013
14. Bizzari, S.N. and M. Blagoev (2010). "CEH Marketing Research Report: FORMIC ACID". Chemical Economics Handbook. SRI consulting. http://www.sriconsulting.com/CEH/Public/Reports/659.2000/.
15. Griggs, J. P. J. (2005). "Alternatives to Antibiotics for Organic Poultry Production". The Journal of Applied Poultry Research **14** (4): 750. http://japr.fass.org/cgi/content/abstract/14/4/750.
16. Garcia, V.; Catala-Gregori, P.; Hernandez, F.; Megias, M. D. and J. Madrid (2007). "Effect of Formic Acid and Plant Extracts on Growth, Nutrient Digestibility, Intestine Mucosa Morphology, and Meat Yield of Broilers". The Journal of Applied Poultry Research **16** (4): 555. doi:10.3382/japr.2006-00116. http://japr.fass.org/cgi/content/full/16/4/555.
17. حبوش، البرتين (1983). طرق الفصل في التحليل الكيميائي، مطبعة جامعة الموصل، الموصل، العراق، 248 ص.
18. العباجي، مؤيد قاسم و ثابت سعيد الغبشة (1982). أسس الكيمياء التحليلية،مطبعة جامعة الموصل،الموصل،العراق،550 ص.
19. احمد، رعد فاضل و حميد حسين محمد (1989). الفرمونات الحشرية وتطبيقاتها الحقلية ، مطبعة التعليم العالي في الموصل، جامعة الموصل، الموصل، العراق، 192 ص.

.