الامتزاز الحيوي لعناصر الرصاص والكادميوم والنيكل من مياه الصرف الصناعي باستخدام الطحالب الكبيرة الجافة

*لمياء عبد السادة نجر * أحمد عيدان الحسيني * هاني سعدي ناجي * رسل مكي طالب**

استلام البحث 20، كانون الاول، 2012
قبول النشر 3، اذار، 2014

الخلاصة:

تم استخدام تقنية الامتزاز الحيوي لايونات عناصر الرصاص والكادميوم والنيكل بواسطة مسحوق طحلب *Chara* sp. المجفف لعينة من مياه الفضلات في معمل انتاج البطاريات كطريقة بديلة عن الطرق التقليدية. تراوحت نسب الازالة لعنصر الرصاص مابين 92-97%، أما عنصر الكادميوم فقد تراوحت نسب الإزالة ما بين70 – 98.7 % ، في حين تراوحت نسب الازالة لعنصر النيكل ما بين 46.6 – 96.6% في زمن معالجة لا يتجاوز الثلاث ساعات مع وزن جاف تراوح بين 300-500 ملغم من مسحوق الطحلب ، وبدالة حامضية بلغت 4 وبسرعة 60 دورة بالدقيقة في هزاز كهربائي. اثبت فحص جهاز المطياف للاشعة تحت الحمراء (FTIR) Fourier transformation Infrared لعينة الطحلب المستخدم عن تواجد المجاميع الفعالة في الجدران الخلوية للطحلب ممثلة بمجاميع الكاربوكسيل والهيدروكسيل والالكيل والامين والامايد المسؤولة عن تقييد العناصر الثقيلة بها . وفي تجربة اتزان الامتزاز الحيوي للعناصر Biosorption kinetics تبين من خلال النتائج ان اعلى نسبة امتزاز لعنصر الرصاص كانت 96.6 % في الدقيقة 30 ولعنصر الكادميوم اعلى نسبة امتزاز كانت 100% في الدقيقة 15، في حين كانت 40% في الدقيقة 75 لعنصر النيكل،اما توازن الامتزاز الحيوي باستخدام مسحوق طحلب *Chara* sp. لعنصري الرصاص والنيكل كان في الدقيقة 90.

الكلمات المفتاحية: الامتزاز الحيوي، العناصر الثقيلة ، طحلب الكارا، FTIR ، مياه عادمة صناعية.

المقدمة:

غالبا ما تحتوي مياه الصرف الصناعي المطروحة من معامل الصناعات الالكترونية و الطلاء الكهربائي و انتاج البطاريات على كميات مفرطة من العناصر الثقيلة، والتي تسبب مشاكل تلوث المياه. تتجمع تلك العناصر داخل اجسام الكائنات الحية المائية والتي تنتقل عبر السلسلة الغذائية مما تسبب الاضرار الكبيرة عند وصولها للانسان. يؤدي تلوث المياه الى تغيير الخصائص الفيزيائية والكيميائية وينتج من ذلك تعريض كمية المياه الصالحة للاستعمال البشري للخطر . ومن المعروف ان كمية المياه العذبة محدودة ولا تشكل الا (2%) من المجموع الكلي لكمية المياه والتي تشكل (71 %) من سطح الكرة الارضية [1]. اشار [2] الى ان الصناعات الحديثة مسؤولة الى حد كبير عن تلوث البيئة المائية بملوثات عديدة ومن اخطرها العناصر الثقيلة. تستخدم معظم انواع الصناعات كالصناعات الكهربائية والالكترونية (وبضمنها الطلاء الكهربائي) و صقل المعادن و الصناعات المعدنية و معامل الدباغة الصناعات الكيميائية صناعة البطاريات وصناعة الاصباغ كميات من المياه وتعد هذه المياه المستعملة مصدرا مهما للتلوث خصوصا في المدن والمناطق الصناعية [3] . وتكمن خطورة العناصر الثقيلة عند دخولها الماء كونها ذائبة فيه [4] ، كما انها تتراكم حيويا داخل الاجسام الحية عن طريق السلسلة الغذائية وبذلك يزداد خطرها كلما اقتربت السلسلة الغذائية من الانسان وهذا ما يعرف بالتراكم الحياتي Bioaccumulation. على الرغم من التاثيرات السلبية للعناصر الثقيلة الا ان هناك الكثير منها اساسية للجسم عند التراكيز الواطئة ولكنها تصبح سامة ومؤذية عند التراكيز العالية ،اذ تعمل على التداخل مع التركيب الخلوي وايقاف او تخريب المجاميع الوظيفية في الجزيئة الحياتية .هنالك عناصر ثقيلة سامة حتى عند التراكيز الواطئة التي اطلق عليها العناصر الخطرة وهي الرصاص والنيكل والكادميوم [5]. للعناصر الثقيلة تاثيرات في فسلجة جسم الانسان ،اذ وجد ان التعرض للرصاص يسبب فقر الدم وامراض الكبد والكلية وتشوه الدماغ واحيانا الموت [6] . التعرض للكادميوم يسبب مرضا شائعا يسمى ايتاي- ايتاي وهو مرض يتصف بالام شديدة جدا في العظم [7]. اما النيكل يؤثر في عملية تخليق الاحماض النووية DNA,RNA، اذ يعمل على اعاقة ازدواج الاشرطة في الدنا. ويسبب العديد من انواع السرطان منها سرطان الرئة ،الجلد واالتجويف الانفي [8]. تهدف الدراسة الى خفض بعض العناصر الثقيلة الخطرة المتواجدة في المياه العادمة الصناعية مثل معمل انتاج البطاريات والحاوية على 20 و 1و0.3 ملغم/لتر لكل من الرصاص والكادميوم والنيكل على التوالي ، وذلك

*وزارة العلوم والتكنولوجيا- دائرة بحوث البيئة و المياه

باستخدام الطحالب الجافة الكبيرة لكفاءتها بعملية الامتزاز الحيوي ،علماً ان الحدود المسموح بها وضمن محددات نظام صيانة الانهار والمياه العمومية من التلوث رقم (25) لسنة 1967 هي 0.1 و 0.01 و 0.2 للرصاص والكادميوم والنيكل على التوالي .

الامتزاز الحيوي Biosorption هو ظاهرة تجمع مادة بشكل ايونات او ذرات او جزيئات على سطح مادة اخرى، يسمى السطح الذي يحدث عليه عملية الامتزاز بالسطح الماز adsorbent والمادة التي يتم امتزازها بالمادة الممتزة adsorbate ، وهي وسيلة لمعادلة او اشباع قوى الجذب الموجودة على سطح معين صلب او سائل وهذه القوى هي امتداد للقوى الموجودة داخل المادة المازة [9]. من اكثر المواد المازة والتي لها مستقبل واعد في تجارب الامتزاز الحيوي هي الكتل الطحلبية المجففة والتي اثبتت كفاءة عالية وسريعة في ازالة العناصر الثقيلة من المحاليل المائية اكثر من بقية الاحياء المجهرية مثل البكترياوالفطريات والخمائر، لانها لاتتاثر بسموم العناصر الثقيلة ولاتحتاج الى اوساط زرعية لادامتها ومن الممكن استخدامها لعدة مرات للمعالجة ويتم خزنها لفترات طويلة في درجة حرارة الغرفة وبدون تنقية و متوفرة في المسطحات المائية وتمتلك مساحة سطحية كبيرة مما تجعلها مرشحات مثالية للمعالجة [10] .تهدف الدراسة الى استخدام مواد صديقة للبيئة ومتوفرة ورخيصة الثمن في خفض وازالة العناصر الثقيلة بدلا من استخدام مواد كيميائية تضيف مواد خطرة تزيد من التلوث البيئي.

المواد وطرائق العمل:

جمع عينات طحلب *Chara* sp.

جمعت العينات من سواقي المياه في موقع جامعة بغداد في الجادرية من شهر كانون الاول الى اذارمن عام 2012. غسلت العينات في ماء الحنفية ومن ثم غسلت مرتين بالماء المقطر لازالة بقايا الرمل والاملاح.جففت العينات تحت اشعة الشمس لمدة يومين ، ومن ثم طحنت العينات بواسطة طاحونة كهربائية ونخلت بواسطة منخل حجم ثقوبه 1ملم للحصول على جزيئات بحجم 500-600 مايكرون من طحلب *Chara* sp. ،وضع المسحوق في قناني بولي اثيلين وخزنت العينات بالثلاجة لحين استخدامها حسب طريقة Mello [11].

فحص الاشعة تحت الحمراء Fourier (FTIR) transformation Infrared

تستعمل هذه التقنية لغرض توضيح عملية ارتباط ايونات العناصر الثقيلة بالمجاميع الفعالة الموجودة على اسطح الجدران الخلوية للمواد المازة (Adsorbents) مثل طحلب *Chara* sp.، اذ تعطي خارطة المجاميع الفعالة الموجودة على تلك السطوح الخلوية والمسؤولة عن الامتزاز الحيوي وتفسر الية الامتزاز .باستخدام جهاز Spectrophotometer نوع Shimaozu FTIR -800

تم الكشف عن المجاميع الفعالة بوضع 100 مل من محاليل الرصاص ،الكادميوم والنيكل وبتركيز 20 ملغم / لترمن خلال أستخدام معادلة التخفيف (1) بالاعتماد على المحلول القياسي للعنصر الثقيل البالغ (1000 ملغم / لتر) في قناني بلاستيكية حجم 250 مل،واضيف 1 غم وزن جاف من مسحوق طحلب *Chara* sp. لكل قنينة،وعدلت الحامضية باستخدام O.IM NaOH O.IM HNO3 الى PH=4 . غلقت فوهات القناني باحكام ووضعت في هزاز وبسرعة 60 دورة بالدقيقة ولمدة 3 ساعات وفي درجة حرارة 25 م . رشحت العينات بعد ذلك بواسطة اوراق ترشيح 0.45 مايكرون ، جفف العالق الطحلبي المحمل بالعنصر الثقيل وتم سحقه بصورة جيدة ومن ثم فحصه بواسطة جهاز الاشعة تحت الحمراء حسب طريقة Naja [12].

معادلة التخفيف

$$C_1 \cdot V_1 = C_2 \cdot V_2 \quad \text{.....} \quad (1)$$

اختبار قابلية طحلب *Chara* sp. لامتزاز ايونات العناصر الثقيلة

اجريت التجارب في درجة حرارة الغرفة في قناني بلاستيكية حجم 250 مل باضافة 100 مل من عينة مياه الفضلات في معمل انتاج البطاريات وتم اضافت 0.1و0.2و0.3و0.4و0.5و0.6و0.7و0.8و0.9و1 غم مسحوق طحلب *Chara* sp. لكل القناني وبدالة حامضية 4 . وضعت القناني في هزاز بسرعة 60 دورة بالدقيقة وتحت درجة حرارة 25 مْ و لمدة ثلاث ساعات . رشحت العينات باستخدام ورق ترشيح حجم 0.45 مايكرون، وضعت العينات في قناني بلاستيكية وتم قياس تراكيز العناصر الثقيلة بجهاز Atomic Absorption . تم حساب نسبة الازالة المئوية لعناصر الرصاص والكادميوم والنيكل من المعادلة التالية (2) بالاعتماد على [13]:

$$\text{نسبة الازالة (\%)} = \frac{\text{س - ص}}{\text{س}} \times 100 \quad \text{.....} \quad (2)$$

إذ : س تعني التركيز الابتدائي ملغم /لتر.

: ص تعني التركيز النهائي ملغم /لتر.

دراسة حركية الامتزاز الحيوي

تم وضع 100 مل من عينة معمل انتاج البطاريات في قناني بلاستيكة واضيفت اليها0.4 غم وزن جاف من مسحوق طحلب *Chara* sp. بوسط pH 4 ، وضعت القناني في حمام مائي

هـزاز وبدرجـة حـرارة 25مْ وبسـرعة 60 دورة بالدقيقة، ثم رشحت العينات كما ذكر اعلاه وقيست تراكيز العناصر المتبقية بعد 15 و 30 و45 و 60 و 75 و 90 و 120 و 150 و 180 دقيقـة علـى التوالي وذلك لتعيين وقت حصول توازن الامتزاز الحيوي للعناصر الثقيلة .

تحليل النتائج أحصائيا

تم تحليل النتائج احصـائياً باستخدام برنـامج التحليل SAS لبيان معنوية النتائج .

النتائج و المناقشة:

1- معالجـة عنصـر الرصـاص والكـادميوم والنيكـل مـن ميـاه الصـرف الصـناعي باسـتخدام الطحالب الجاف .

تحتوي الخلية الطحلبية على 89.6% من وزنها مـاء عنـد تجفيـف العينـة الطحلبيـة واسـتخدامها كمسحوق في امتزاز عنصر الرصاص والكادميوم والنيكل ، وتزداد المساحة السطحية للجدار الخلوي الطحلبي ويصبح اكثر مسامية مما يسمح بدخول ايونات العناصر الثقيلة وارتباطها بالمجاميع الفعالة [14]. عوملت 100 مل من عينة ماء معمل انتاج البطاريات المحتوية على التراكيز 20و 1و 0.3 ملغم/لتر من ايونات الرصاص والكادميوم والنيكل على التوالي ، مع اوزان مختلفة من مسحوق طحلب .*Chara* sp المجفف والتي تراوحت بين 0.1 -1 غم ، اجريت التجارب بوسط قاعدي بلغ 10وهو وسط عينة المعمل الغير معدل مع تعديله الى وسط حامضي بلغ 4 درجات ، وبسرعة 60 دورة بالدقيقة ولمدة 3 ساعات في هزاز وبدرجة 25 درجة مئوية.بينت النتائج خفض تركيز ايون عنصر الرصاص بمدى تراوح بين 0.95-1.9 ملغم / لتر ،اما نسبة الازالة بلغت 90.6-95.2 %بالوسط القاعدي . بينما عنصر الكادميوم فقد تراوح مدى الخفض بين 0.01-0.04 ملغم/لتر ونسبة الازالة بلغت 98.7-60% ، في حين تراوح خفض عنصر النيكل بين 0.08-0.17 ملغم/لتر، أما نسبة الازالة وصلت 43.3-73.3 % كما موضح في الجداول (1و2و3) . يعود سبب انخفاض تراكيز ايونات الرصاص والكادميوم والنيكل في الوسط القاعدي وارتفاع نسبة الازالة المئوية لتلك العناصر الى ترسيب تلك الايونات عند تفاعلها مع جذر الـ OH والمتوفر بصورة كبيرة في المحاليل القاعدية ، حيث تتكون هايدروكسيدات تلك العناصر في pH=6 فما فوق مما يؤدي الى ترسيبها والذي يقود الى سوء فهم عن كفاءة الامتزاز الحيوي لذلك يجب تحديد الـ pH الملائم للامتزاز الحيوي فمثلا عنصرالرصاص يبقى ذائبا في pH اقل من 7 بينما عنصر الكادميوم يبقى ذائبا في pH اقل من6.3 ، أما في pH الواطيء تتنافس البروتونات مع ايونات المعدن الثقيل للارتباط بالمجاميع الفعالة مما يؤدي الى انخفاض الامتزاز الحيوي[15] ، لذلك أجريت تجارب البحث في pH =4 وهذا ما اشار اليه [16] في دراسته.

جدول (1) النسبة المئوية لازالة عنصر الرصاص بتركيز 20 ملغم/لتر بوسط pH 10 الغير معدل باستخدام مسحوق طحلب *Chara* sp الجاف

الوزن (غم)	التركيز المتبقي ملغم/ لتر	%
0.1	1.3	93.5
0.2	0.95	95.2
0.3	1.3	93.5
0.4	1.1	94.5
0.5	1.3	93.5
0.6	1.2	94
0.7	1.6	92
0.8	1.6	92
0.9	1.45	92.7
1.0	1.9	90.5

جدول (2) النسبة المئوية لازالة عنصر الكادميوم بتركيز 1 ملغم/لتر بوسط pH 10 الغير معدل باستخدام مسحوق طحلب *Chara* sp الجاف

الكتل (غم)	التركيز المتبقي ملغم / لتر	%
0.1	0.03	97
0.2	0.03	97
0.3	0.025	97.5
0.4	0.04	60
0.5	0.021	97.9
0.6	0.01	99
0.7	0.02	80
0.8	0.03	97
0.9	0.04	60
1.0	0.013	98.7

جدول (3) النسبة المئوية لازالة عنصر النيكل بتركيز 0.3 ملغم/لتر بوسط pH 10 الغير معدل باستخدام مسحوق طحلب *Chara* sp الجاف

الكتل (غم)	التركيز المتبقي ملغم/ لتر	%
0.1	0.09	70
0.2	0.09	70
0.3	0.1	66.6
0.4	0.17	43.3
0.5	0.13	56.6
0.6	0.16	46.6
0.7	0.08	73.3
0.8	0.12	60
0.9	0.15	50
1.0	0.16	46.6

بلغ خفض عنصر الرصاص بالوسط الحامضي 0.6-1.474 ملغم/لتر وبنسبة ازالة بلغت 92.6-

97 %، و بلغ خفض عنصر الكادميوم 0.013-0.04 ملغم/لتر وبنسبة ازالة 70-98.7 % ،اما مدى خفض عنصر النيكل وصل الى 0.01-0.16 ملغم/ لتر وبنسبة ازالة تراوحت بين 46.6-96.6 % كما موضح في الجداول (4و5و6). يعتمد الامتزاز الحيوي للعناصر الثقيلة باستخدام الكتل الطحلبية المجففة على التركيز الابتدائي للمعدن في المحاليل السائلة ، حيث تزداد كفاءة الامتزاز بزيادة التركيز الابتدائي للعنصر الثقيل الى ان تتشبع المواد المازة (الطحالب المجففة) بالمعدن [17] ، من خلال نتائج الجدول (4) يتضح بأن للكتل المذكورة من مسحوق الطحلب تأثير في نسبة التركيز المتبقي من عنصر الرصاص بتركيز 20 ملغم / لتر بدليل وجود فرق معنوي ما بين الأوزان الابتدائية والنهائية ، كما أظهرت النتائج كفاءة المسحوق الطحلبي في نسبة الأزالة وبجميع الأوزان وبدون فرق معنوي حسب التحليل الاحصائي للنتائج ، وكان افضل وزن في نسبة الازالة هو 0.6 غم حيث بلغت نسبة الازالة 97% ، بينت دراسة [18] بأنه عند استخدام الطحالب الكبيرة المجففة اعطت نسبة ازالة 99 % من عنصر الرصاص وذلك في 100 مل من عينة الصرف الصناعية لمعمل انتاج البطاريات ، وعند استخدام الطحلب *Caulerpa lentillifera* حقق ازالة 90-95% من عينة تحتوي على عنصر الرصاص بتركيز 18 ملغم / لتر [19] . أما عند استخدام طحلب *Pithophora odegonia* فقد بلغت نسبة ازالة عنصر الرصاص 97% [20]. بينت النتائج في جدول (5) بأن افضل وزن في أمتزاز عنصر الكادميوم هو 0.5 غم من عينة تحتوي على 1ملغم / لتر كادميوم حيث سجل أقل تركيز متبقي 0.013 ملغم / لتر وبأعلى نسبة ازالة والتي بلغت 98.7% كما كانت هناك فروق معنوية سواء كانت في التركيز المتبقي او في نتائج النسب المئوية للازالة حسب التحليل الاحصائي للنتائج، وفي دراسة مقاربة بينت استخدام انواع متعددة تعود لجنس *Cladophora* spp. نسب ازالة من عنصر الكادميوم 80-94% [21] ، في حين سجل طحلب *Euglena gracilis* كفاءة 80% في ازالة عنصر الكادميوم [22] . اما الجدول (6) اعطت نتائج استخدام اوزان مختلفة من مسحوق طحلب *Chara* sp. بانه كان للوزن 0.3 غم أفضل تأثير في امتزاز عنصر النيكل وبنسبة 96.6% كما يلاحظ ان التركيز المتبقي بلغ 0.01 ملغم / لتر من العينة التي تحتوي 0.3ملغم / لتر ، واعطت نتائج التحليل الاحصائي وجود فروق معنوية ما بين الأوزان المستخدمة لكل من التركيز المتبقي ونسب الإزالة. اشارت دراسة [23] بان طحلب *Sargassum vulgaris* اظهر كفاءة عالية في ازالة عنصر الكادميوم أكثر من عنصر النيكل .

أثبتت دراسة [24]عند استخدام الطحالب البحرية الكبيرة في أمتزاز العناصر الموجودة في عينة تحتوي على مزيج من عناصر الرصاص والكادميوم والنيكل بان اكثر العناصر امتزازاً هو الرصاص ويليه الكادميوم ومن ثم النيكل (Pb>Cd>Ni).

جدول (4) النسبة المئوية لازالة عنصر الرصاص بتركيز 20 ملغم/لتر بوسط pH 4 باستخدام مسحوق طحلب *Chara* sp الجاف

الكتل (غم)	التركيز المتبقي ± الخطأ القياسي ملغم / لتر	%
0.1	0.02 ± 1.474	92.00
0.2	0.01 ± 1.40	93.00
0.3	0.02 ± 1.00	95.00
0.4	0.02 ± 0.90	95.50
0.5	0.02 ± 0.70	96.50
0.6	0.02 ± 0.60	97.00
0.7	0.02 ± 0.07	96.50
0.8	0.07 ± 0.65	96.70
0.9	0.07 ± 0.67	96.60
1.0	0.07 ± 0.90	95.50
قيمة LSD	* 0.449	NS 8.093
* (P<0.05)، NS: غير معنوي.		

جدول (5) النسبة المئوية لازالة عنصر الكادميوم بتركيز 1 ملغم/لتر بوسط pH 4 باستخدام مسحوق طحلب *Chara* sp الجاف

الكتل (غم)	التركيز المتبقي ± الخطأ القياسي ملغم / لتر	%
0.1	0.002 ± 0.04	96.00
0.2	0.001 ± 0.03	97.00
0.3	0.001 ± 0.02	98.00
0.4	0.001 ± 0.015	98.50
0.5	0.001 ± 0.013	98.70
0.6	0.07 ± 0.20	80.00
0.7	0.001 ± 0.02	80.00
0.8	0.002 ± 0.025	97.50
0.9	0.001 ± 0.03	70.00
1.0	0.001 ± 0.02	80.00
قيمة LSD	* 0.061	* 11.748
* (P<0.05)		

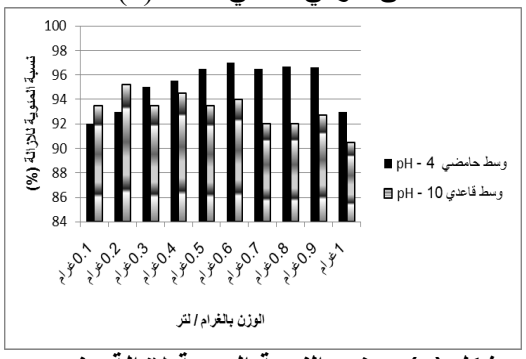
جدول (6) النسبة المئوية لازالة عنصر النيكل بتركيز 0.3 ملغم/لتر بوسط pH 4 باستخدام مسحوق طحلب *Chara* sp الجاف

الكتل (غم)	التركيز المتبقي ± الخطأ القياسي ملغم / لتر	%
0.1	0.001± 0.02	93.30
0.2	0.001 ± 0.015	95.00
0.3	0.001 ± 0.01	96.60
0.4	0.003 ± 0.09	70.00
0.5	0.003 ± 0.09	70.00
0.6	0.003 ± 0.09	70.00
0.7	0.002 ± 0.14	53.30
0.8	0.002 ± 0.15	50.00
0.9	0.002 ± 0.14	53.30
1.0	0.003 ± 0.16	46.60
* قيمة LSD	* 0.041	* 14.552
(P<0.05)		

*** قيمة LSD :- هو القيمة التي تستخدم للمقارنة بين معدليين لتبيان معنوية النتائج .**

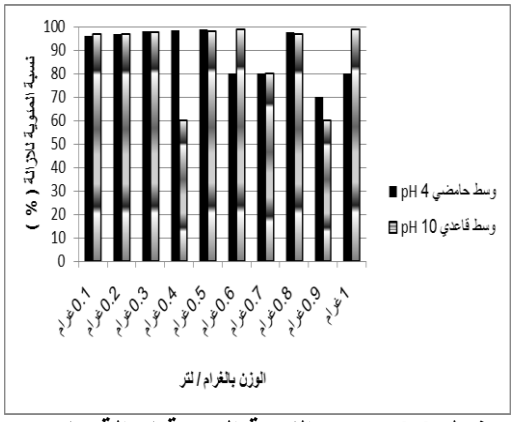
2- كفاءة طحلب *Chara* sp الجاف لامتزاز العناصر الثقيلة

تقل كفاءة الامتزاز الكلية للطحلب عندما يكون هناك اكثر من عنصر من العناصر الثقيلة في المحاليل السائلة وبنسبة 30 – 50% بسبب تنافس تلك المعادن على المجاميع الفعالية الموجودة في الطحلب [25].الامتزاز الحياتي يقل مع زيادة تركيز الكتلة الحياتية ويعزى ذلك الى التداخل بين المواقع الفعالة عند التراكيز العالية للكتلة الحيوية ، إذ ترتبط الخلايا مع بعضها وتقل المساحة السطحية المعرضة للتفاعل ومن ثم يقل الامتزاز [26] ومثال ذلك زيادة امتزاز النيكل بوساطة الطحالب عندما يقل تركيز الكتلة الحياتية [27] . بالاضافة الى هذا تبين نسبة الازالة باستخدام الدالة القاعدية لعنصر الرصاص التي وصلت الى 93.5 و 95.2 و 93.5 و 94.5 و 93.5 و 94 و 92 و 92 و 92.7 و 90.5 % على التوالي أما بأستخدام الدالة الحامضية وصلت نسبة الازالة الى 92 و 93 و 95 و 95.5 و 96.5 و 97 و 96.5 و 96.7 و 96.6 و 95.5 % على التوالي كما في الشكل (1).



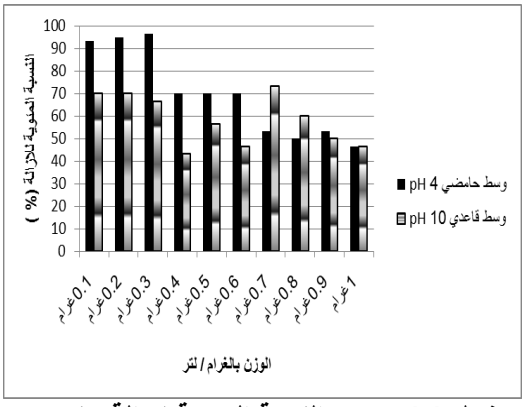
شكل (1) يوضح النسبة المئوية لازالة عنصر الرصاص باستخدام مسحوق طحلب *Chara* sp. الجاف بالوسطين الحامضي والقاعدي

بالاضافة الى هذا تبين نسبة الازالة باستخدام الدالة القاعدية لعنصر الكادميوم وصلت الى 97 و 97 و 97.5 و 60 و 97.9 و 99 و 80 و 97 و 60 و 98.7 % على التوالي أما بأستخدام الدالة الحامضية وصلت نسبة الازالة الى 96 و 97 و 98 و 98.5 و 98.7 و 80 و 80 و 97.5 و 70 و 80 %على التوالي كما موضح ذلك في شكل (2) .



شكل (2) يوضح النسبة المئوية لازالة عنصر الكادميوم باستخدام مسحوق طحلب *Chara* sp. الجاف بالوسطين الحامضي والقاعدي

أما نسبة الازالة باستخدام الدالة القاعدية لعنصر النيكل وصلت الى 70 و 70 و 66.6 و 43.3 و 56.6 و 46.6 و 73.3 و 60 و 50 و 46.6 % على التوالي أما بأستخدام الدالة الحامضية وصلت نسبة الازالة الى و 93.30 و 95.00 و 96.60 و 70 و 70 و 70 و 53.30 و 50 و 53.30 و 46.60 %على التوالي كما في الشكل (3) .

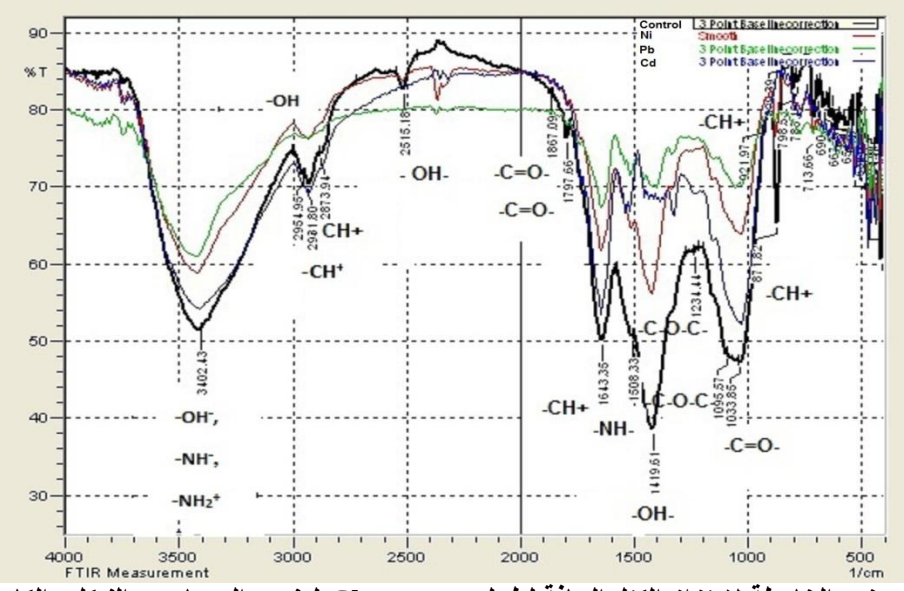


شكل (3) يوضح النسبة المئوية لازالة عنصر النيكل باستخدام مسحوق طحلب *Chara* sp. الجاف بالوسطين الحامضي والقاعدي

3- المجاميع الفعالة لطحلب *Chara* sp الجاف

استخدمت تقنية FTIR للتحري والكشف عن المجاميع الفعالة الموجودة على اسطح الجدران الخلوية لطحلب *Chara* sp. المجفف من خلال الاطوال الموجية المعبرة عن تردد ذبذبات الطحالب . شخصت المجاميع الفعالة المسؤولة عن الامتزاز الحيوي لايونات عناصر الرصاص والكادميوم والنيكل والمتمثلة بمجاميع الكاربوكسيل والهيدروكسيل والالكيل والامايد والامين . الشكل(4) يوضح المجاميع الفعالة للطحلب قبل

المعاملة وبعد المعاملة مع اطوالها الموجية ، إذ تبين وجود مجاميع فعالة مختلفة الاطوال الموجية والشحنات من خلال العلاقة بين معامل النقل (%T) والاطوال الموجية . تتميز هذه التقنية بعدة صفات منها الكشف السريع عن المجاميع الفعالة والذي يتطلب التحليل كميات قليلة من العينة ولا يعمل الجهاز على تحطيم العينة [28]. التحليل الطيفي للكتلة الحيوية لطحلب *Chara* sp. يبين وجود اصرة N=H في مجاميع الامين والامايد المتواجدة في البروتينات والحوامض الامينية والكلايكوبروتين ، بينما مجاميع الكاربوكسيل C-O والهيدروكسيل H-O تتواجد في الحوامض الدهنية والسكريات المتعددة المكونة للجدار الخلوي لهذا الطحلب ، حيث تكون هذه المجاميع الفعالة هي المسؤولة عن الامتزاز الحيوي لعناصر الرصاص والكادميوم والنيكل [29] .الجدار الخلوي للطحالب الخضراء يحتوي على سكريات متعددة متباينة والتي توفر المجاميع الفعالة لفصل وحجز العناصر الثقيلة ، حيث تطلق المعادن الثقيلة في المياه شحنات كهربائية موجبة بينما تنتج المجاميع الفعالة شحنات سالبة مما يؤدي الى جذب العناصر الثقيلة وتنظيف المياه منها [30].



شكل (4) يوضح الخارطة لامتزاز الكتل الجافة لطحلب *Chara* sp لعنصر الرصاص والنيكل والكادميوم

الجدول(7) يوضح قمم الحزم للمجاميع الفعالة لطحلب *Chara* sp. الغير معاملة والمحملة بايونات عناصر الرصاص والكادميوم والنيكل.اذ بينت النتائج ان اعلى ارتباط كان لعنصر الرصاص يليه الكادميوم ومن ثم النيكل. من خلال التحليل الاحصائي للنتائج تبين وجود فروق معنوية ، حيث اتضح بوجود فرق معنوي للعناصر المحملة بالطحلب ضمن الطول الموجي الواحد ومن جهة اخرى اعطى التحليل الاحصائي وجود فروق معنوية للعنصر ضمن الاطوال الموجية معاً وضمن مستوى احتمالية ($P<0.05$).

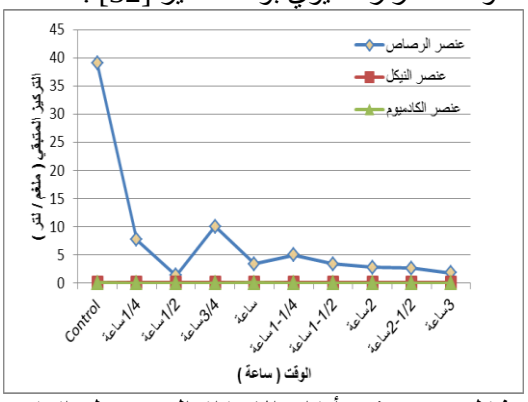
جدول(7) يوضح قمم المجاميع الفعالة لطحلب *Chara* sp. قبل وبعد أمتزاز العناصر الثقيلة .

الأطوال الموجية	Virgin (Control)	طحلب محمل بـ Ni	طحلب محمل بـ Cd	طحلب محمل بـ Pb	قيمة LSD
1033	48	52	64	70	* 9.61
1234	62	68	74	74.5	* 7.27
1419	38	54	68	70	* 9.58
1643	50	52	62	68	* 8.33
2931	71	68	78	76	* 8.47
2402	52	54	59	62	* 8.29
المجموع	321	348	405	420.5	* 43.65
					(P<0.05) *

4- الطاقة الحركية للامتزاز الحيوي Biosorption kinetics

في الشكل (5) يبين اتزان الامتزاز الحيوي لعناصر الرصاص و الكادميوم والنيكل باستخدام مسحوق طحلب *Chara* sp الجاف ، حيث كانت نسبة امتزاز ايون الرصاص 96.6 % بوقت تماس بلغ 30 دقيقة ان التركيز العالي لعنصر الرصاص كان السبب في حدوث نسبة الازالة العالية [18]. بلغت

نسبة امتزاز عنصر الكادميوم 100% خلال 15 دقيقة بينما بلغت نسبة امتزاز عنصر النيكل 40% بوقت تماس 75 دقيقة ، يعتبر عنصر الكادميوم عنصر خفيف والذي يميل الى تشكل مركبات معقدة ثابتة في سوائل مختلفة بواسطة الأواصر التساهمية والروابط الأيونية ، أما عنصر النيكل عنصر متوسط والذي يميل لتشكيل معقدات أقل ثباتاً بواسطة الترابط الأيوني الضعيف [31].اما اتزان الامتزاز الحيوي لعناصر الرصاص والنيكل من قبل مسحوق طحلب الكارا كان في الدقيقة 90 . ان الطاقة الحركية السريعة لأيونات العنصر الثقيل والتي تحيط بالمجاميع الفعالة الموجودة على الاسطح الخارجية للجدران الخلوية الطحلبية تفسر حدوث الامتزاز الحيوي بوقت قصير [32] .



شكل (5) يوضح أتزان الامتزاز الحيوي لتراكيز العناصر الثقيلة في مياه الصرف الصناعي

الاستنتاجات:

1. اعلى نسبة امتزاز لعنصر الرصاص كانت في الدقيقة30 وبنسبة 96.6 % ولعنصر الكادميوم اعلى نسبة امتزاز كانت 100% في الدقيقة 15 في حين كانت 40% في الدقيقة 75وذلك لعنصر النيكل.
2. يجب ان تهيأ تجارب الامتزازالحيوي في pH 3-5 لضمان بقاء العنصر في الحالة الذائبة .
3. الاستفادة من نتائج الدراسة الحالية باستخدام منظومة في عملية معالجة المياه الملوثة بالعناصر الثقيلة المختلفة
4. شخصت المجاميع الفعالة في الجدران الخلوية لطحلب *Chara* sp. بوساطة تقنية FTIR ، والمسؤولة عن الامتزاز الحيوي لعنصر Ni، Pb، Cd .

المصادر :

1-السعدي ،حسين علي (2006) البيئة المائية.دار اليازوري العلمية للنشرو التوزيع.عمان.الأردن.

2-Vieira, K.H.and Volesky, B.(2000). Biosorption a solution to pollution. International Microbiol.3:17-24.

3-Faisal,M.and Hassanine,S. (2004). Microbia conversion of Cr(II)in industrial effluent. African J. Biotechnol.3:610-617.

4-Wrigat,R.T. (2005). Environmental sciences toward a sustainable future 9th ed.pearson prentice Hall.New Jersy,p466-464.

5-Voleskey,B.(2004). Sorption and biosorption .Sorbex ,INC ,St .Lambert, Quebec,36-103.

6-Jain,S.K. and Vasudevan, P. (1989).Removal of some heavy metals from polluted water by aquqtic plants:studieson duckweed and water velent .Biol.Wastes.28,115-126.

7-Yasuda,M. AND Kitagawa,A. (1995). Morphometic studies of renal lesions in (itai-itai) disease : chronic cadimium nephropathy .Nephron. 69,14-19.

8-Ciubar, R.and Bonoiu,A.(2006).The effects of nickel on the fibroplast-mediated collagen matrix contration. Romanian J.Biophs.2:125-133.

9-Mahavi,A.H.; Nabizaeh, R.; Gholami,F. and Khaivi,A. (2007). Adsorption of chromium from wastewater by *Platanus orientalis* leaves. Iran. J.Environ.Health. Sci.Eng. 4: 191-196.

10-Yun,Y.S.and B.Volesky, 2001. Biosorption of trivalent chromium on the brown seaweed biomass. Environ. Sci. Technol.,32(21):4353-4358.

11-Mello,N.T.(2005).Use of macro algae in the removal of Ni in aqueous solution.

12-Naja,G.(2005).Lead biosorption study with Rhizopus arrhizus using a metal-based titration Technique, J. Colloid and Interface Science.

13-Uten, F.(1978). Standard methods and terminology in fin-fish nutrition from Proc. World Symp. On finfish nutrition and fish feed technology, Hamburg. 2:20- 23.

14-Min-Gyu,L., and Sarg.Kyu,K. (2002). Biosorption charaefer in the mix of H.M. Solation by Biosorbents of marine Brown Algae Korcen . Chen .,19(2).277-284.
15-Quintelas,C.and Tavares,T., (2008). Biosorption of Cr by three different bacterial supported on granular activated carbon A comparative study.J.Hazardous Materials,153,799-809.
16-Tsezos,M.and Bell,J. (1989). Comparison of the biosorption and and desorption of hazardous organic pollutants by live and dead biomass. Water Research,23(8):561-568.
17-Mehta,S.K. and Gaur ,J.P.(2005).Use of algae for rempving heavy metal ions from wastewater. J.Hazard.Mate., 25 (3) : 113-152.
18-Marta,M. and Valdinste,L.S.(2001).Macro algae as Lead Trapping Agents in Industrial Effluent.A factorial Design Analysis .J.Braz.Chem.Soc.,12(4)499-506.
19-Ronbanchob,A.and Prasert,P.(2004).Biosorption of binary mixtures of heavy metals by green macro alga,Caulerpa lentillifera. J.Sci. Technol.,26:199-207.
20-Alpana,S.K. and Gaur,J.P. (2007). Removal of heavy metals from aqueous solution by common freshwater filamentous algae.World J.Microbiol.Biotechnol.,23,1115-1120.
21-Steren,P. and Ryan Dorn,W. (2002). Cadimum removal using Cladophora in batch –semi batch and flow reactors.Bioresours Tech.81(3):249-255.
22-Mendoza – Cozatl ,D.G. and Morenon-Sanchez ,R .(2006) .Simulation Cd,Zn and Pb uptake and accumulation by photosynthetic Euglena gracilis .Arch .Environ .Contam .Toxic ,1,51:521-528.
23-Ofer,R.and Argamen,Y. (2003). Marine macro algae as Biosorbents for Cd and Ni in water .Water Environ. Research 75(3):246-252.
24-Ofer, R. and Yorachmie,A. (2004). Mechanisms of biosorption of different heavy metals by brown marine macro algae. Biotechnol. and bioengineering, 87(4): 451-458.
25-Artola,A., and Rigok,M. (1999).Competitive biosorption of copper ,cadmium, mixtures using anaerobically digested sludge nickel and zinc from metal ion .Biohydron Etallargy Environ .toward the Mining of the 21st Centers ,175-183.
26-Selatnia,A. and Kerchich,Y.(2004). Biosorption of Lead from aqueous solution by bacterial dead Streptomvces rimosus biomass .Biochem .Erg.J. 19:127-135.
27-Mohamadi,C. and Torto,N.(2007). A comparative study of the kinetics of Nickle Biosorption by river green algae obtained from different environment . Ejeafche .6: 2165- 2172.
28-Nirmal Kumar,J.I. and Rita N.Kumar.(2009).Biosorption of heavy metals from aqueous solution by green marine macro algae from Okha Port. Gulf of Kutch, India.Am-Euras.J.Agric.Environ.Sci.,6,317-323.
29-Kokinos JP,Egliton TI and Goni MA,(1998).Characterization of a highly resistant biomacromolecular material in the cell wall of a marine dinoflagellate resting cyct.OrgGeochem ,28(5):265-288.
30-Fourest, E. and Volesky, B. (1996).Contribution of Sulfonate groups and Alginate to heavy metals biosorption by the dry biomass of Sargassum fluitans.Environ. Sci. Technol.,30:277-282.
31-Schiewer,S. and Volesky,B. (2000). Biosorption processes for heavy metals removal.In Environ. Micro-Metal Interaction :Lovely, D.R., Ed.;ASM ress:Washington,D.C.;pp:329-357.
32-Waihung,L.(1999).A comparative investigation on the biosorption of lead by filamentous fungal biomass.Chemosphere,39,2723.

Biosorption of Lead, Cadmium and Nickle from Industrial Wast water by Using Dried Macroalgae

*Lamyia A. Thijar** *Ahmed A. Al-Hussieny** *Hani S. Naji** *Rosal M. Talib**

*Ministry of Science and Technology- Department Environment and water Research

Abstract:

Biosorpion of lead (Pb), Cadmium (Cd) and Nickl(Ni) by dried biomass of *Chara* sp. for sample of BMP was used as alternative approach of conventional method. The range of removal percentages was between 92-97%, 70-98.7% and 46.6-96.6% for Pb, Cd and Ni respectively at 3h.Treatment time, with 300-500 mg dried weight from *Chara* sp. powder at pH 4, with 60 rpm at shaker. FTIR analysis showed the active groups which are responsible for sequestration of heavy metals represented by carboxyl, hydroxyl alkyl, amine and amide. The Biosorption equilibrium experiment for elements showed that the highest sorption percentage for three elements was, Pb 96.6% after 30 minute, for Cd was 100% after 15 minute and 40% to Ni after 75 minute, while the biosorption equilibrium by using *Chara* sp. was at 90 minute for Pb and Ni.