

Compared the Efficiency of Two Methods (Chemical and Biological) for Removal (Cadmium, Copper and Zinc) from Contaminated Water

2nd Conference on Environment and Sustainable Development 28-29-Oct-2015

Muntaha N. Althweni

Ministry of Science and Technology, Baghdad

Email:alsalman1955@yahoo.com

Jenan H. Mohammed

Ministry of Science and Technology, Baghdad

Mayami H. Awad

Ministry of Science and Technology, Baghdad

Teba S. Ganee

Ministry of Science and Technology, Baghdad

Abstract

In the present study two methods were used to compare the efficiency of removing heavy metals (cadmium, copper and zinc) from contaminated water, and by applying the method of adding a chemical polymer dynamically (Alginic acid) and the method of adding a biological pure culture type of (green algae), different concentrations, respectively (1.0, 0.75, 0.5, 0.25 ppm) was prepared for each element. Both of these methods have been applied and the same working conditions of temperature and pH of the time (72 hours), and then detect the level of residual concentrations of the elements mentioned using Flame atomic spectroscopy technique for measuring the absorbance. The results showed that the two methods effective in drag tested with the superiority of biopolymer algae free in reducing cadmium and copper. While convergence efficient ways to remove the zinc from aqueous media contaminated.

Key words: Heavy metals, Biopolymer, Adsorption, Green algae, Pollution.

مقارنة كفاءة طريقتين كيميائية وبيولوجية في ازالة (الكاديوم والنحاس والزنك) من الماء الملوث

الخلاصة

تم في الدراسة الحالية اجراء مقارنة بين كفاءة طريقتين لإزالة العناصر الثقيلة (الكاديوم والنحاس والزنك) من الماء الملوث، وذلك بتطبيق طريقة كيميائية بإضافة بوليمر حيوي (حامض الالجنيك) وطريقة بيولوجية بإضافة مزارع نقيه من أنواع من (الطحالب الخضراء). حضرت تراكيز مختلفة على التوالي (0.25, 0.5, 0.75, 1.0 ملغم/لتر) لكل عنصر. وطبقت كلا الطريقتين بنفس ظروف العمل من درجة الحرارة والأس الهيدروجيني pH والزمن (72 ساعة)، ومن ثم الكشف عن مستوى

التراكيز المتبقية من العناصر المذكورة باستعمال تقنية المطياف الذري اللهي لقياس الامتصاصية. أظهرت النتائج أن الطريقتين فاعلة في سحب العناصر المختبرة مع تفوق البوليمر الحيوي على الطحالب الحرة في خفض امتصاصية عناصر (الكاديوم والنحاس). بينما تقاربت كفاءة الطريقتين في سحب عنصر الزنك من الوسط المائي الملوث.

الكلمات المرشدة: العناصر الثقيلة، البوليمر الحيوي، الادمصاصية، الطحالب الخضراء، التلوث.

المقدمة

طبقت عديد من طرق معالجة المياه الملوثة الحاوية على العناصر الثقيلة منها طريقة المعادلة، وذلك بخلط النفايات السائلة الحامضية والقاعدية الناتجة من نفس مصدر التلوث وترسيب العناصر على شكل أملاح أو الأكسدة كما في أكسدة السيانيد أو الاختزال في وسط حامضي لمحاليل الكروم أو باستعمال تقنية التنافذ العكسي، كذلك طبقت طريقة التبادل الأيوني باستعمال الراتنجات في عملية المعالجة، كما جربت تقنية الامتزاز باستخدام الفحم المنشط أو الصخور الطبيعية أو بعض المواد الصناعية ذات القابلية على الامتزاز ولكن معظم هذه الطرق مكلفة اقتصادياً وتحتاج إلى الخبرة المتخصصة في التطبيق [1]، لذلك تبلوره في السنوات الأخيرة نزعة لدى الباحثين تؤكد على أهمية استخدام البوليمرات الحيوية في سحب المعادن الثقيلة من المياه الملوثة باعتبارها واحده من الطرق الناجحة والكفوة في المعالجة المتقدم [2,3,9]. ولكن في مجال استخدام البوليمرات الحيوية لاتزال الدراسات محدودة جداً ولذلك توجهت الدراسات والبحوث الى تقنيات بديلة تستخدم المصادر الطبيعية للبيئة، ومن بين هذه التقنيات (المعالجة الحيوية) ومحاولة استعمال الأحياء المختلفة لسحب وتحطيم متبقيات السموم البيئية المتنوعة ومن بينها المعادن وخاصة الثقيلة والسامة منها من أجل المحافظة على مكونات البيئة ومنها النظم المائية [4] تنوعت الدراسات والبحوث الدولية في طريقة استعمال مختلف هذه الكائنات الحية والبحث عن الأكفا بينها، بشكلها الطري أو الأجزاء الجافة منها لاختبار مدى قدرتها على التراكم الحيوي وسحب السموم البيئية، تمثلت هذه الأحياء بالقواقع والأعشاب والحشائش والنباتات المائية والطحالب والفطريات والبكتريا بمختلف أنواعها [5,8,13,19].

أما في مجال معالجة التلوث بالمعادن الثقيلة بهذه التقنيات فإن الدراسات المطبقة في العراق والمنطقة فهي دراسات محدودة جداً، ونذكر منها على سبيل المثال دراسة [10,11,12,14] حيث استخدم هؤلاء الباحثين أنواع مختلفة من الطحالب والنباتات المائية في سحب المعادن الثقيلة.

لك فان الدراسة الحالية هي محاولة لتطبيق منهجين في الدراسة باستعمال بوليمر حيوي كمادة كيميائية معالجة، وجنس من الطحالب في ادمصاص وسحب بعض العناصر مثل النحاس والكاديوم والزنك من مياه معاملة أو حاوية على تراكيز مختلفة من هذه العناصر والمقارنة بين كفاءتها أو استعمالهما مكمليين لبعضها البعض. إذ تعتبر الطحالب من المحلات أو المحطمتات الحيوية Bioremedator لمعظم السموم البيئية وبشكل خاص العناصر الثقيلة، من خلال امتلاكها لخاصية التراكم الحيوي والإزالة البيئية لهذه العناصر من الأوساط التي تتعرض للتلوث بالمعادن المختلفة، حيث أن نشاط الكثير منها يزداد فعالية مع تواجد هذه المعادن بنسب معقولة في الوسط المائي [6].

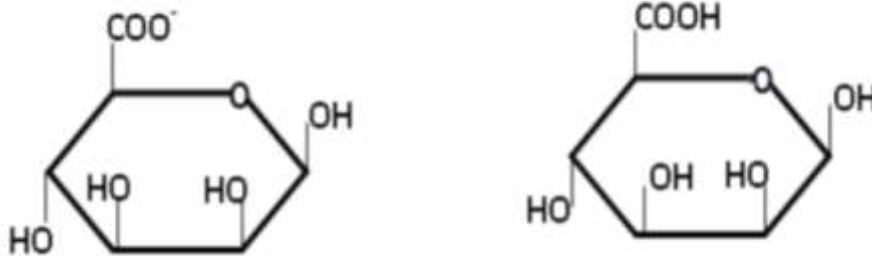
أما بالنسبة للبوليمرات الحيوية فان لها استخدامات عديدة في مجالات الطب والصناعة وفي السنوات الاخيره بدأت بعض الدراسات باستخدامها في مكافحة التلوث بمختلف المجالات ومنها تلوث المياه كما في دراسات الباحثين [17,18]. وفي الدراسة الحالية تم اختيار حامض الألجينيك من بين هذه البوليمرات لغرض اختبار كفاءته في سحب بعض ايونات العناصر الثقيلة وذلك لما يتميز به من قابلية على الارتباط بالايونات الموجبة أولاً وسهولة التخلص منه بعد الارتباط بالايون الموجب. وصف هذا البوليمر بعدة توصيفات وتسميات في المراجع العالمية المختلفة، منها حمض الألجينيك أو الحمض الألجيني Alginic Acid .

المواد وطرق العمل
المواد المستخدمة

الجينات الصوديوم Sodium alginate، حامض الهيدروكلوريك HCl، خليط مكون (30% إيثانول +70% ماء)، لتحضير حامض الالجنيك مزرعة نقية من الطحالب الخضراء، محاليل مائية من العناصر الثقيلة المدروسة (Cd, Cu, Zn) مختلفة التركيز. لغرض تنفيذ الدراسة الحالية والتجارب يجب توفر الأجهزة التالية: أدوات زجاجية مختلفة الأغراض والأحجام، ميزان حساس، فرن كهربائي، جهاز قياس الحامضية pH، حمام مائي هزاز، جهاز قياس الامتصاصية.

طريقة تحضير حامض الالجنيك

يحضر حامض الالجنيك من الجينات الصوديوم حيث يضاف 10 غم إلى بيكر حجم 400 مل يحتوي على 100 مل من خليط مكون (30% إيثانول +70% ماء) مع 5 مل من حامض HCl المركز (35%) يستمر الخلط لمدة ساعتين في درجة حرارة الغرفة وعند نهاية التفاعل يتم الترشيح للمادة الناتجة وهو حامض الالجنيك وغسله بواسطة الخليط المذكور سابقا ومن ثم تجفيفه في فرن بدرجة 60 درجة مئوية لمدة ثلاث ساعات [7] وبعدها يبدأ الأخذ من هذا الحامض لوزنها وإجراء التجارب المطلوبة.



التركيب الجزيئي لحامض الالجنيك

الطحالب المستخدمة في الدراسة

أما بخصوص الطحالب المستخدمة في الدراسة فقد تم الحصول على مزارع نقيه من مختبر البيئة والتلوث التابع لقسم علوم الحياة في كلية التربية ابن الهيثم، وتم استخدامها بأخذ 5 مل من المزرعة النقية وإضافتها إلى الأوساط المائية الحاوية على تراكيز معلومة من (Cd, Cr, Zn) [15].

طريقة تحضير تراكيز مختلفة من المحاليل الحاوية على العناصر الثقيلة

تم تحضير قناني حجمه سعة 100 مل نظيفة وجافة لغرض تحضير محاليل مائية من العناصر الثلاثة المختارة حيث تم تحضير اربعة تراكيز لكل عنصر (0.25, 0.5, 0.75, 1.0 ملغم/لتر) وذلك باستخدام محاليل قياسيه وإكمال الحجم بماء خالي من الايونات، وبعد اتمام التحضير لكل عنصر تم قياس الدرجة الحامضية للمحاليل وتعديلها على (pH ≈ 5) ولقد اجري التقييم الأول في هذه المرحلة وقياس الامتصاصية للعناصر المدروسة (Cd, Cu, Zn) ومن ثم تقسيم المحاليل بحيث تأخذ 25 مل ونعالجها بإضافة 0.025 غم من حامض الالجنيك بعد تجفيفه بصوره تامة ومن ثم وضعها في حمام مائي بدرجة 30 م مع الرج وترك المحاليل لمدة ثلاثة أيام وبنفس الأسلوب اخذ 25 مل من المحاليل وأضيف لها 5 مل من مزرعة الطحالب المحضرة سابقا وترك المحاليل لمدة ثلاثة أيام وبعدها إجراء عملية الترشيح والحصول على محاليل راتقة وجاهزة لإجراء الفحوصات وتم حساب قيم الامتصاصية لجميع النماذج المعاملة بالطريقة الكيميائية وبالطريقة البايولوجية.

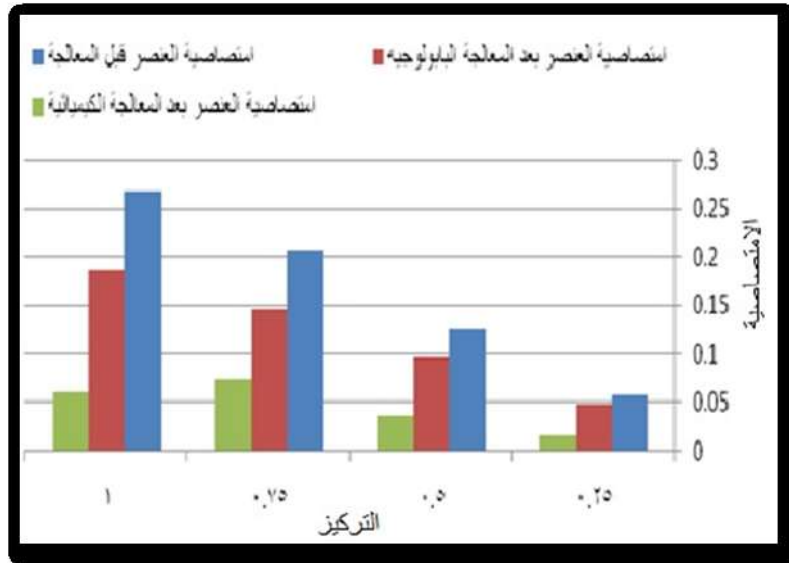
النتائج والمناقشة

عند استعراض النتائج التي حصلنا عليها لتراكيز العناصر المدروسة نلاحظ أن جميع هذه التراكيز قد انخفضت ولجميع العناصر عن المستوى التي كانت عليه قبل اضافة أي من المعالجتين، وحسب جداول قيم الامتصاصية (3,2,1) والأشكال (3,2,1) وكما نلاحظ من النتائج أيضا أن قابلية الامتصاصية تزداد لكل عنصر عند ازدياد التركيز وبالترتيب من تركيز (0.25 ملغم/لتر) الى تركيز 1 ملغم/لتر).

ومن الجدول رقم (1) نجد أن أقل نسبة امتصاصية عند اضافة الطحالب كانت عند التركيز 1 ملغم/لتر (0.187) بينما في حالة إضافة البوليمر الحيوي سجلت 0.061 بينما توزعت نسب الامتصاصية بين كلا القيمتين مع التراكيز (0.25, 0.5, 0.75) على الترتيب. كذلك تبين النتائج إن انخفاض قيم الامتصاصية لعنصر الكاديوم باستعمال البوليمر الحيوي كان اكبر من منه في حالة الطحالب المستخدمة في الطريقة البابولوجية، ولكن النتائج تبين كفاءة كلا الطريقتين في المعالجة.

جدول (1). يبين قيم الامتصاصية لعنصر الكاديوم قبل وبعد المعالجة البيولوجية والكيميائية

تركيز العنصر ملغم/لتر	امتصاصية العنصر قبل المعالجة	امتصاصية العنصر بعد المعالجة البيولوجية (بالطحالب)	امتصاصية العنصر بعد المعالجة الكيميائية (بالبوليمر)
0.25	0.058	0.049	0.017
0.50	0.127	0.097	0.038
0.75	0.208	0.146	0.074
1	0.268	0.187	0.061



شكل (1). يبين قيم الامتصاصية لعنصر الكاديوم قبل وبعد المعالجة البيولوجية (بالطحالب) والكيميائية (بالبوليمر الحيوي)

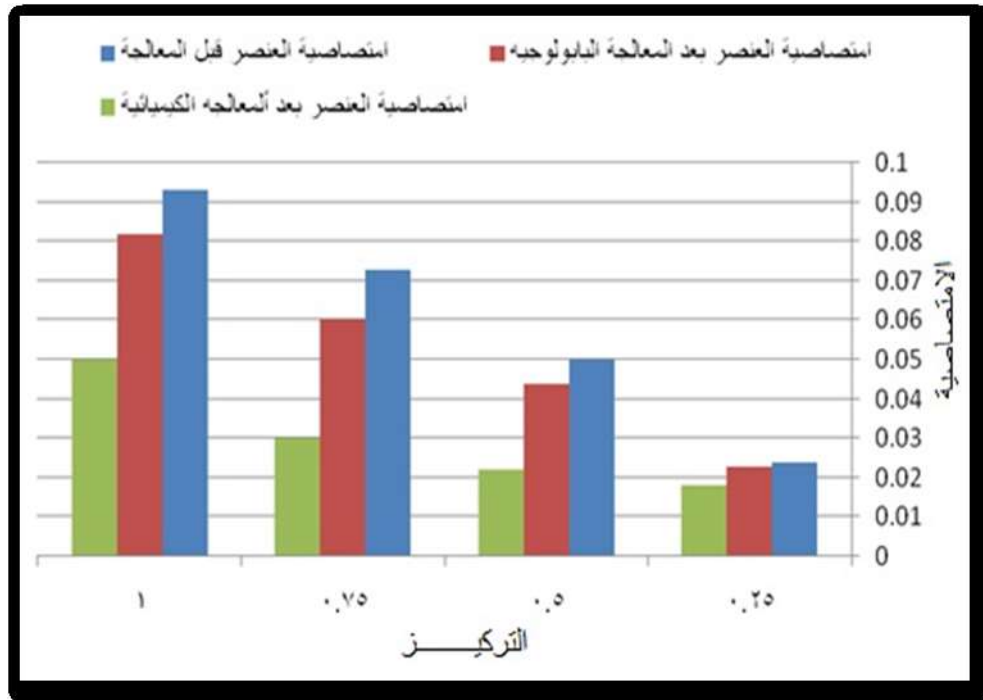
ومن الجدول (2) والشكل (2) الذي يبين الوسط الحاوي على عنصر النحاس، نجد أن أقل نسبة امتصاصية عند إضافة الطحالب كانت عند التركيز (ملغم/لتر) (0.82 ملغم/لتر) بينما في حالة إضافة البوليمر الحيوي سجلت (0.050 ملغم/لتر) وتوزعت نسب الامتصاصية بين كلا القيمتين مع التراكيز

0.25, 0.5, 0.75 ملغم/لتر على الترتيب. وهذا يعني أن قابلية السحب للبوليمر المستخدم في هذه الطريقة اكبر من سحب الطحالب المستخدمة في الطريقة البايولوجية للنحاس وتتماشى مع النتيجة التي تم الحصول عليها في سحب عنصر الكاديوم.

جدول (٢). يبين قيم الامتصاصية لعنصر النحاس قبل وبعد المعالجة

تركيز العنصر ملغم/لتر	امتصاصية العنصر قبل المعالجة	امتصاصية العنصر بعد المعالجة البايولوجية (بالطحالب)	امتصاصية العنصر بعد المعالجة الكيميائية (بالبوليمر)
0.25	0.024	0.023	0.018
0.50	0.050	0.044	0.022
0.75	0.073	0.060	0.030
1	0.093	0.082	0.050

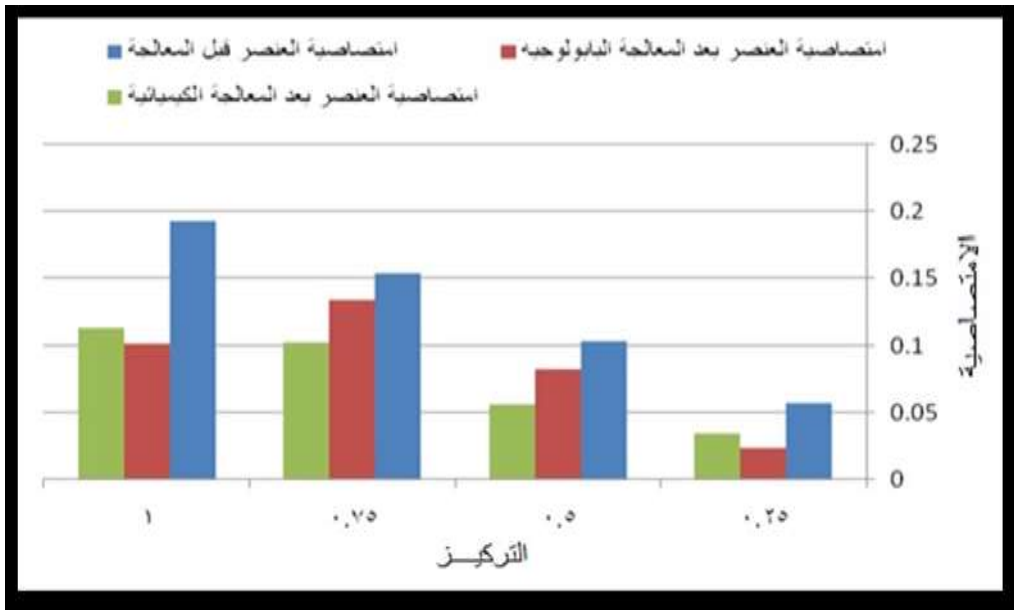
الجدول رقم (3) والشكل (3) الخاص بعنصر الزنك يبين أن نسبة امتصاصية العنصر كانت عند إضافة الطحالب عند التركيز 1 ملغم/لتر (0.101). بينما في حالة أضافه البوليمر الحيوي سجلت (0.113). ومن النتائج نجد أن نسبة انخفاض تركيز الزنك عند استعمال الطحالب في المعالجة كانت أفضل من استخدام البوليمر وهو يختلف عما هو عليه في عنصر الكاديوم وعنصر النحاس، وأيضا عند التركيز 0.25 ملغم/لتر كان سحب الزنك في الطريقة البيولوجية أفضل من الطريقة الكيميائية، بينما توزعت نسب الامتصاصية بين كلا القيمتين مع التركيزين (0.5, 0.75 ملغم/لتر) على الترتيب.



شكل (٢). يبين قيم الامتصاصية لعنصر النحاس قبل وبعد المعالجة البيولوجية والكيميائية

جدول (3). يبين قيم الامتصاصية لعنصر الزنك قبل وبعد المعالجة

تركيز العنصر ppm	امتصاصية العنصر قبل المعالجة	امتصاصية العنصر بعد المعالجة البيولوجية (بالطحالب)	امتصاصية العنصر بعد المعالجة الكيميائية (بالبوليمر)
0.25	0.057	0.024	0.034
0.50	0.103	0.082	0.056
0.75	0.154	0.134	0.102
1	0.193	0.101	0.113



شكل (3). يبين قيم الامتصاصية لعنصر الزنك قبل وبعد المعالجة البيولوجية والكيميائية

ومن خلال استعراض النتائج تبين أن الطريقة الكيميائية وباستخدام الحامض المحضر كماده ادمصاص أو بوليمر حيوي لإزالة ايونات العناصر الثقيلة من المحاليل المائية كانت أسرع من الطريقة البيولوجية، ونعتقد أن السبب يعود هنا الى طبيعة الارتباط المباشر بين العناصر والأذرع المخيلية للبوليمر وذلك نتيجة قابليته على الارتباط بالايونات الموجبة لهذه العناصر، وهذا الارتباط يتأثر بدرجة محدودة بمتغيرات الوسط المائي، وهذا الاستنتاج يتفق مع [7,3] بينما تتأثر أن شدة تخفيف السمية وزيادة التراكم وسحب العنصر الثقيل من المياه الملوثة باستعمال الكائنات الحية ومنها الطحالب على جملة من العوامل، منها زيادة عدد الخلايا الطحلبية ونوعية العنصر الثقيل المستهدف بالإزالة كما يرى [21,20] من خلال استخدامهم لطحلب *Senedesmus obliquus* و *S.gudricauda* في إزالة عناصر النحاس والكروم والحديد والكاديوم، من المحاليل الملوثة بهذه المعادن.

أما الباحث عبد [14] فقد وجد أن هنالك تباين في إمكانية سحب عناصر الرصاص والكروم والكاديوم من قبل طحلب *Scenedesmus dimorphus* وقد أوعز ذلك الى الطبيعة الكيماوية للعناصر ووجد كذلك أن هذه القابلية تزداد مع زيادة التركيز، أما دراسات [15,10,1] فقد أشارت الى أن التراكيز المختلفة من المعادن الثقيلة تختلف فيما بينها من حيث التحفيز والتثبيط والتأثير السلبي التراكمي على الطحالب المختبرة في المعالجة الحيوية أو المعرضة لوسط ملوث بالمعادن الثقيلة لمعرفة مستوى التأثير الحيوي لهذه المعادن على الخصائص الفسلجية والايض والإنتاجية الحيوية للطحالب في الوسط المائي. لذلك يمكن الاستنتاج بأن استجابة خلايا الطحالب بشكل عام وقابلية مراكمتها للعناصر الثقيلة قد اعتمدت مسارين هما خاصية كيميائية فيزيائية بإدمصاص المعادن على سطح الخلايا وخاصية فسلجية من خلال السحب والامتصاص المنتظم للعنصر الكيماوي كجزء من التغذية النباتية المعدنية.

المصادر

- [1] AL-Salman, I.M.A. "Laboratory study on the use of green algae *Scenedesmus obliquus* in dilution of toxicity of water polluted with some heavy metals," *Al-Mustansiriya Journal of Science* 9(2), 51-57, 1998.
- [2] Cozzi, D., Desideri, P.G and Lepri, L. "The mechanism of ion exchange with Alginic acid," *J Chromatogr*, 40, 130-137, 1969.
- [3] الثويني، منتهى نعمة، محمد، جنان حسين، عواد، ميامي حاكم و السلطان، إبراهيم مهدي "اختبار عدة لتقدير تراكيز العناصر الثقيلة في غبار الأرصفة" المؤتمر العلمي النسوي الأول لوزارة العلوم والتكنولوجيا، ١٢ كانون الأول - بغداد - العراق، ٢٠١٢.
- [4] Ahluwalia, S.S. and Goyal, D. "Microbial and plant derived biomass for removal of heavy metals from wastewater," *Biosource Technology*, 98, 2243-2257, 2007.
- [5] Montero, C. and Castro, M. and Malcata, F. "Biosorption of zinc ions from aqueous solution by the microalga *Scenedesmus obliquus*," *Environ. Chem let.*, 9, 169-176, 2011.
- [٦] Zhang, X. Hu, Y. Liu, Y. and Chen, B. "Arsenic uptake, accumulation and phytofiltration by duckweed (*Spirodela polyrhiza* L)," *Environ. Scie.*, 23(4), 601-606, 2010.
- [7] Hussien, H.A., Senousi, M. A, Saad, E. E. and Khoda, M. "Removal of Pb (II) ions from aqueous solutions onto carbohydrate biopolymer," *J. of Sebha Univ for Pure and Applied Sciences*, 6(2), 19-30, 2007.
- [8] Mustafiz, S., Basu, A., Islam, M., Dewaidar, A. and Chaalal, O. "A Novel method for heavy metals removal using fish scales," *Energy Sources*, 24, 1043-1051, 2002.
- [9] Gutinck, D. L and Bach, H. "Engineering bacterial biopolymers for the Biosorption of heavy metals, new product and novel formulations," *Appl Microbiol Biotech*, 54,451-460, 2000.
- [10] قاسم، ثائر، حسن، فكرت، الحيال، عذراء، النعيمي، فالح وحسن، اخلاص. "تأثير الكاديوم والرصاص في نمو الطحالب الخضر المزروعة بوجود بعض المغذيات النباتية". المؤتمر الدولي الثاني للتنمية والبيئة في الوطن العربي، ٢٣-٢٥ مارس، جامعة اسيوط جمهورية مصر ٢٠٠٤.
- [11] جاسم، عادل قاسم "تقييم مدى كفاءة النباتات المائية في تحسين نوعية مياه الاهوار الجنوبية وبعض القنوات الداخلية في مدينة البصرة". أطروحة دكتوراة مقدمة الى كلية الزراعة في جامعة البصرة، العراق، ٢٠٠٨.

- [12] حنف، رجاء كاظم "التراكم الحيوي لعنصري النحاس والرصاص في ثلاثة أنواع من النباتات المائية في شط العرب"، رسالة ماجستير، كلية العلوم، جامعة البصرة، ٢٠٠٩.
- [13] Gjorgieva, D., Kadifkova, T. Baceva, K. and Stavilov, T. "Assessment of heavy metals pollution in Republic of Macedonia using a plant Assay," *Arch. Environ. Contam Toxicol*, 60, 233-240, 2011.
- [14] عبد، رائد كاظم "استخدام بعض الطحالب والنباتات المائية الشائعة في المعالجة الحيوية للمياه الملوثة من محطات المعالجة في مدينة الديوانية"، أطروحة دكتوراه مقدمة لكلية التربية، جامعة القادسية، العراق، ٢٠١٤.
- [15] السلطان، ابراهيم مهدي، أسماعيل، عباس مرتضى، عيسى، الطاف عبد الواحد، سلمان، سعاد كاظم "إزالة النيكل والكاديوم بواسطة طحلب (*Secenedesmu quadricauda* (Chodat)" مجلة جامعة بابل، عدد خاص بالمؤتمر الدولي البيئي الخامس، ٣-٥ كانون الأول- ٢٠١٣ جامعة بابل، العراق.
- [16] Park, E. and Lee, S. "Cadmium uptake by Non-vaable Biomass from marine alga *Ecklonia radiate* Turn. Biotechnolog," *Bioprocess Eng*, 7, 221-224, 2002.
- [17] الثويني، منتهى نعمه و عباس، حميد كاظم و محمد، عقيل ابو طالب و فنجان، عبد الأمير مطلق. "استخدام احد البوليمرات الحيوية لإزالة بعض العناصر الثقيلة من الماء"، مجلة كلية التربية الأساسية، الجامعة المستنصرية، ١٩(٧٨)، ٢٠١٣.
- [18] Khalil, Z.I. and Asker, M.S. "Effect of pH on growth and biochemical responses of *Dunaliella bardawil* and *Chlorella ellipsoidea*," *Microbiol Biotechnol*, 26, 1225-1231, 2010.
- [19] Brown, P.A., Gill, S. A. and Allen, S.J. "Metal removal from wastewater using peat," *Water Research*, 34, 3907-3916, 2000.
- [20] محمد، موفق حسين و السعدي، حسين علي و قاسم، ثائر ابراهيم. "التأثير التراكمي لبعض المعادن الثقيلة في الطحلب (*Secenedesmu quadricauda* (Trup) de Brebisson) العراقية لعلم الأحياء، ٢(١)، ٢٤-٣١. ٢٠٠٢.
- [21] AL-Salman, I.M.A "Study the influence of Zn, Cd, Co and Sulfate Ions SO_4^- on Bio-productivity of green algae". Thesis submitted for Ph. D degree in Ecology and Hydrobiology, Dept. General Ecology and Hydrobiology, Coll. of Biol., University of Moscow USSR, 1989.