طرق حديثة لتنقية المياه الملوثة من عنصر الحديد باستخدام كاشفات طبيعية بتقنية النانو تكنولوجي

آمال أمين محمد عايديه [١][٢]
[١] الكليه الجامعيه بالليث- جامعه ام القرى-السعوديه
[٢] قسم الكيمياء الحيويه النباتيه – المركز القومى للبحوث-الدقى

A novel method for iron toxicity removal from polluted water using natural nano particles technology

Amal Amin Mohamed[1][2]
[1] Chemistry Dept., University College - Al Leith- Umm Al-Qura University, Saudi Arabia-,
[2] Plant Biochemistry Dept., National Research Centre, 33 El Bohouth St., Dokki, Giza, Egypt.

ملخص البحث (Abstract):

إن توافر مياه الشرب النقية الخالية من أى عناصر ثقيلة هو من أهم أهداف مسئولى منطقة مكة المكرمة وخاصة خلال موسم الحج. نظرا لتعدد أوجه النشاط البشرى والزيادة في عدد الزائرين فى فتره الحج . فقد وجد أن هذه الأنشطة من أهم مسببات التلوث البيئ ببعض العناصر السامة (مثال الكادميوم- حديد – رصاص) و أيضا نظرا لارتفاع نسبة عادم السيارات الناتجة من باصات نقل الحجيج فى منطقه مكة المكرمة.

وعليه فإن الحاجة الملحة لتنقية المياه فى المناطق المقدسه سواء فى منطقة مكة المكرمة او المدينة المنورة اصبح امرأ ضروريا مما دفع إلى إيجاد طرق حديثه وغير مكلفة لحل هذه المشكلة.

و يعتبر استخدام تقنية النانو من أهم التطبيقات الحديثة لحل هذه المشكله .حيث يمكن الاعتماد على مواد نانونية جديدة ومصنعة من مصادر طبيعية ومتوفرة فى البيئة ورخيصة الثمن و تستخدم في معالجة المياه السطحية الملوثة ببعض أيونات المعادن السامة .وعليه فقد تم فى هذا البحث استخدام كاشفات طبيعية ومحضرة من الطحالب البحرية و المعروف بمقدرتهم على امتصاص العناصر الثقيلة وخصوصا اذا تم تجهيز هذه الطحالب بتقنية النانو لزيادة المقدرة على أمتزاز ايونات المعادن الثقيلة وزياده التوتر السطحى لها ورفع كفائتها فى الادمصاص.

في هذه الدراسة تم دراسة قدرة طحلب السارجسوم **Sargassum seaweed** على إزالة التلوث (تم استخدام عنصر الحديد كمثال للعناصر الثقيله) وتم تحضير عينات تحوي ماده كلوريد الحديديك السامه وتم إضافة تركيزات مختلفه من مسحوق النانو لطحلب**sargassum seaweed** و مع وجود عينات اعتبرت كشواهد ضابطة او كنترول للمقارنة (لا تحوي ملوثات). وقد تم تقدير بعض المركبات الفعالة الهامة داخل خلايا الطحالب مثال الفينولات والفلافونيدات والتى لها دور فى امتصاص العناصر السامة. وقدأظهرت النتائج امكانية استخدام المادة النانونية فى ازالة نسبة عالية من الملوث (كمثال عنصر الحديد) وبالتالى فانه يمكن خفض تركيزات العناصر الثقيلة فى مياه الشرب بطرق حديثة و أمنة طبيعية وغير مكلفة وبالتالى المحافظة على صحة الحجيج.

Water contamination is one of the most critical problems facing the Officials people in Makkah Region due to an increase in population growth and crowded traffics especially during Hajj season. Heavy metals contamination in groundwater has become a serious threat to environmental and human health. Nanotechnology uses materials of sizes smaller than 100 nm in at least one dimension. However, metallic pollutants metals such as : $Hg2+$, Zn^{2+} , Ni^{2+} , Cu^{2+} , Cd^{2+} , $Pb^{2+,}$ Fe^{2+} are among the most dangerous owing to their toxicity and non-biodegradable nature. Several advanced

techniques exist for the reduction of the environmental impact of groundwaterr containing heavy metal ions, such as using phytoremidation technique . The importance of these nano-particles has increased due to their materials possess novel and significantly changed physical, chemical, and biological properties. . The objective of this work is to use this natural low-cost biosorbent at a laboratory scale . To achive this objective seaweed algae (prepared in a nano-particles form) as bio-adsorbent used to remove heavy metals (Iron) . The results show the effectiveness of nanoparticles in water purification and environmental remediation. The data obtained may be helpful for designing and establishing a continuous treatment of seaweed algae as a purfication solution for wastewater enriched in Fe(II).

المقدمة:

تلوث الاراضى بالعناصر الثقيلة يعرف بأنه التلوث الغير مرغوب فيه فيغير من صفاتها وخواصها الطبيعية أو الكيميائية أو الحيوية بشكل يجعلها تؤثر سلباً بصورة مباشرة أو غير مباشرة على من يعيش فوق سطحها من انسان وحيوان ونبات. وكذلك يؤثر على المياه الجوفية . وقد لوحظ أنه فى منطقة مكة المكرمة وخلال موسم الحج يزداد تلوث المياه الجوفية و يعود ذلك إلى التخلص من المخلفات السائلة والصلبة دون معالجة إلى الأودية. وقد أثبتت الدراسات الحديثة أن الامتصاص الحيوي للعناصر السامة باستخدام انواع محددة من الطحالب او من النباتات هي احدى تلك التقنيات البديلة رخيصة الثمن والآمنة للبيئة عوضاً عن الطرق التقليدية باهظة الثمن (1) وفى هذه المقدمة سوف يتم التعرف على الطحالب البحرية والميكانيكية التي تستطيع بها هذه الطحالب أن تمتص و تراكم المعادن الثقيلة والسامة في أنسجتها ويطلق عليها اسم تقنية phytoremediation - الفيتوريمديشن .

الحشائش او الطحالب البحرية Seaweed:

هناك أنواع معينة من الطحالب أو الحشائش البحرية يطلق عليها اسم " مطهرة للأرض" لها مقدرة امتصاص السموم من التربة الملوثة فهى تمتص عناصر من الزرنيخ - الحديد – الزنك- الكادميوم داخل انسجتها . وتحتوي عائلة الطحالب على نحو ٢٢ ألف نوع، وهي تعيش في المناطق الرطبة الظليلة وفي المياه العذبة او المالح. وهناك بعض أنواع من الطحالب البنيه والمتواجدة على شاطىء البحر الاحمر فى محافظه الليث لها اهمية اقتصادية. و تستخدم الطحالب في العديد من دول العالم كاليابان ومعظم الدول فى استخلاص عدد كبير من العقاقير الطبية ومستحضرات التجميل ولها فائدة كمضادة للبكتريا ومضادة للاكسدة (٢) .**ولوحظ** أن هناك أنواع من الحشائش البحرية (Seaweed) يطلق عليها الطحالب البنية السارجسوم لها العديد من الأهمية الطبية(٣) وأيضا يمكن أن تستخدم في خفض محتوى المواد السامة مثال النيتروجين والفوسفور. وهي تساعد أيضا على التخلص من المعادن السامة من النفايات الصادرة عن الصناعات كما هو واضح فى **الشكل رقم (١)** .

فقد أشارت الدراسات التى تمت بواسطه العلماء (٤) على مستخلصات الأعشاب البحرية إلى أن إضافة هذه المستخلصات للتربة تؤدي إلى تحسين صفاتها الفيزيائية والكيميائية والبايلوجية وتزيد من قابليتها للاحتفاظ بالرطوبة كما وتزيد من نشاط الأحياء المجهرية .وتؤثر مستخلصات الأعشاب البحرية في نمو وإنتاجية النباتات تبعا لنوع المستخلص أو العشب البحري وطريقة الاستخلاص والتركيز المستخدم وطريقة الإضافة ووقتها وعدد مرات الإضافة ونوع النبات ومراحل نموه كما و وجد إن استخدام هذه المستخلصات يؤدي إلى الإسراع من إنبات البذور وقوة نمو الشتلات كما وتزيد من نمو الجذور والمجموع الخضري وكمية الحاصل وتحسين نوعيته وتؤخر شيخوخة الثمار كما وتزيد من مقاومة النبات للإجهاد الحيوي وغير الحيوي (5) كما وأن هذه المستخلصات تعمل كمضاد للأكسدة لاحتوائها على مركبات فينولية وصبغات بنية . بالاضافه الى ذلك فان هذه الاعشاب البحرية لها مقدرة على تراكم وامتصاص العناصر الثقيلة بداخل انسجتها-مرجع رقم (٦) ..(A.O.A.C. 1970) .

التركيب الكيميائى للطحالب البنية :

عند اجراء تحليل كيميائي لمثل هذه الاحياء تبين احتوائها على العديد من المركبات الهامة مثال الهرمونات - والفيتامينات والاملاح المعدنية –والبروتينات – واحماض امينيه كبريتيه- والعديد من المركبات الحيوية الهامة وبالتالي اتجه تفكير الباحثين الى إمكانية استخدام مثل هذه الطحالب او الاعشاب البحرية كفلتر طبيعى يقوم بامتصاص العناصر الثقيلة - وتكلفته ارخص (7)

ميكانيكية امتصاص العناصر الثقيله بواسطة الطحالب :

من ظواهر استجابة النباتات للعناصر الثقيلة استحثاث بناء مركبات بروتينية من الأحماض الأمينية تكون نسبة الحمض الامينى الكبريتى السيستين بها عالية وقد أطلق عليها أسم المخلبيات النباتية . تبنى هذه المخلبيات في السيتوبلازم بدءً بمركب الجلوتاثيون حيث تعمل على تكوين معقد مخلبي مع العنصر الثقيل ومن ثم ينقل المعقد إلى الفجوة. داخل انسجة النبات وتكون النتيجة امتصاص العنصر السام من التربة والتخلص من سميته كما هو واضح فى المرجع رقم .(٨)

وعليه تتم عمليه امتصاص العناصر الثقيلة بواسطة جدر خلايا الطحالب .حيث تحتوى هذه الجدر على مجاميع الكربوكسيل ، الأمينو ، ، والسلفونات والاحماض الامينية الكبريتية مثال الجلوتاثيون وهي المجموعات الكيميائية الرئيسية التي تشارك في الامتزاز الكاتيونى للعناصر الثقيلة وتكوين مركبات مخلبية حول العنصر وبالتالى تقلل من اضراره .أيضا يوجد مجموعات السكريات (حمض الألجنيك ، عديد السكريات) البروتينات ، وpeptidoglycans - والتى . يتم عليها عملية التبادل الأيوني ويعتبر ذلك هو واحد من آليات الإمتصاص الرئيسية لامتصاص المعادن الثقيلة بواسطة الطحالب.و**الشكل (٢)** يوضح هذه الميكانيكية

فوائد واستخدامات تكنولوجيا النانو لتنقية المياه :إن توفير المياه الصحية بصورة جيدة هو الاحتياج الأول للانسان واستخدام التقنيات الحديثة لضمان سلامته هو الهدف الأساسى للمملكة فى الوقت الحالى وبخاصة خلال موسم الحج . ومن بين تلك التقنيات الحديثة هى تقنية النانو بهدف أستغلال اى مركبات طبيعية غير مستغة وخصوصا استخدامها فى مجال ازالة الملوثات - وتهتم تقنيه النانو بابتكار تقنيات ووسائل جديدة تقاس أبعادها بالنانوميتر وهو جزء من مليار جزء من المتر.

((100 nm–١) . تتلخص فكرة استخدام تقنية النانو في إعادة الترتيب الذري للمادة واعطائها خصائص جديدة هامة حيويا ويعتمد خصائص هذه المنتجات على كيفية ترتيب هذه الذرات وزيادة التوتر السطحى لها .

أهداف البحث:

استخدام الطحالب البحرية المنتشرة على شواطئ الليث (والغير مستغلة) كطريقة حيوية لامتصاص العناصر السامة – هذا العمل هو الاول من نوعه ولم يقم أي باحث من قبل بدراسة الطحالب المنتشرة على شواطئ الليث ومعرفة تركيبها الكيميائي وتأثيرها على امتصاص العناصر السامه لمعرفة تأثير استخدام الطحالب على تقليل التلوث (وتحويل الطحالب من شيء مهمل الى ثروة) ويمكن تلخيص نقاط اهداف البحث الى ما يلى:

١. أظهار كل ما يتعلق بالطحالب البنية وفائدة استخدامها فى تنقية المياه في الاراضي المقدسة.
٢. استعراض بعض المركبات الكيميائية الحيوية مثال الفينولات والفلافونيدات فى الطحالب وارتباطها بمركب مخلبى مع العناصر السامة .
٣. اثبات قدرة مستخلص الطحالب النانوى على امتصاص الحديد الموجود بشكل يصل الى السمية في بيئة الأراضى المقدسة.
٤. الاستفادة من الطحالب البحريه وتحويلها من نفايات غير مستغلة إلى ثروة .

منهجية وطرق البحث:

الحصول على عينة من الطحالب من شاطىء الليث : تم تجميع عينات الطحالب البنية السارجسوم من شاطىء الليث فى منطقه المد والجذر وتم تجميعها فى اكياس بلاستيكية و ذلك لاستخدامها فى التجربة تم غسل الطحالب جيدا لازالة الشوائب ثم غسيلها بالماء المقطر- بعض العينات استخدمت كما هى طازجة لتقدير الفينولات والفلافونويدات اما باقى العينات تم طحنها بواسطه مطحنة النانو واستخدامها فى تقدير امتصاص عنصر الحديد كمثال للعناصر الملوثة .تم تنفيذ هذه التجارب فى معامل قسم الكيمياء -بالكلية الجامعية - الليث -جامعة ام القرى.

تقدير الفينولات : تم اخذ وزنة محددة من الطحالب وطحنها وتم الاستخلاص باستعمال الايثانول والهكسان (اختلاف قطبية المذيب يؤثر على الكمية المستخلصة وتم النقع لمدة ٢٤ ساعة. ثم قدرت الفينولات الكلية باستعمال كاشف Folin-Ciocalteu وأخذ الامتصاص الضوئي على الطول الموجي ٧٥٠ نانوميتر ومعايرة القراءات على المنحنى القياسي لحامض الجاليك Gallic acid كما بينها المرجع رقم ٩ (Singleton and Rossi, 1965) ثم أخذ المعدل. وحساب التركيز (ملجم ./ جم وزن طازج):

تقدير الفلافونويدات بطريقه كلوريد الالومونيوم:

تم اخذ حجم ٢٠٠ ميكروليتر من كل مستخلص (الايثانول والهكسان) والتكملة الى ٢ مل ميثانول- ثم اضافة كلوريد الومونيوم بتركيز ١٠% - ثم اضافة خلات الصوديوم – وقياس اللون الاصفر المتكون على طول موجى ٤١٥ نانوميتر. كما تم تحضير تركيزات مختلفة من المحلول القياسى الكيورستين لحساب تركيز الفلافونيدات mg quercetin/g of fresh weight - وذلك حسب المرجع رقم ١٠ -(**Chang et al. (2002**

تجهيز عينة الطحالب فى شكل نانو :

تم طحن عينة الطحالب بواسطة مطحنة كور النانو –Ball mail – Retsch – Germany - فى معمل الكيمياء- الكلية الجامعية – الليث – وظروف الطحن كانت كالتالى – السرعه ٢٤٤ rpm–الوقت لمده ٣ ساعة لاتمام تحويل جميع الجزيئات الى نانو- كما هو واضح فى شكل (٤).

تجهيز المحاليل والقياسات الخاصة بامتصاص الحديد:

تحضير المحاليل الملوثة بالعناصر الثقيلة لمحلول الحديد FeCl3 : تم تحضير هذه العينة بأخذ وزن 0.5 g من كلوريد الحديديك و إذابته في 500 ml من الماء المقطر ثم اضبط قيمة الرقم الهيدروجيني لهذا المحلول تقريبا 4 . ثم تبدأ التجربة بأخذ اوزان مختلفة من مسحوق الطحالب النانو و هي (100, 150 , 200 and 250 mg) و وضع كلاً منها في طبق بترى حجم 100 ml من تركيز كلوريد الحديدك (كمصدر لمحلول ملوث بالعناصر الثقيله) (شكل ٥ و ٦) ثم تركها لمدة ساعة ثم ساعتين بمعزل عن الضوء.

بعد مضي الوقت المطلوب : بعد ترك المحاليل السابقة ساعة واحدة ثم ساعتين تم القياس بواسطة جهاز الاسبكتروفوتوميتر ، و ذلك بإخذ 1 ml من كل محلول من محاليل الحديد الملوثة المضاف لها مسحوق الطحالب فى صوره النانو و وضع عليه 1.2 ml من الكاشف و هو ثيوسيانات الأمونيوم ثم اخذ قيمة الامتصاص بجهاز الاسبكتروفوتوميتر للحديد المتبقى بعد ازاله نسبة من الحديد بواسطه مسحوق النانو. والحساب تم باستخدام محلول قياسى.

النتائج والمناقشة:

تمت هذه الدراسه بهدف اختبار كفاءه مسحوق من النانو تم تحضيره من الحشائش البحرية على مقدرته على امتصاص عنصر الحديد و هذه الدراسة أعطت النتائج المتوقعة منها .

تركيز الفينولات والفلافونيدات : من النتائج الواضحة فى جدول رقم (١) وجد أن مسحوق الطحالب النانوى احتوى على تركيزات عالية من المركبات الطبيعية مثال الكلوروفيل الفينولات – وكان تركيز الفينولات المستخلصة بالايثانول القطبى أعلى من المذيب الغير قطبى الهكسان وهذه المركبات قامت بالارتباط بالحديد وبالتالى فان ذلك يعمل على تقليل تركيز الحديد تدريجياً في المحلول المائي مع مرور الوقت . حيث أشارت النتائج السابقة **بحث رقم (١١)** المركبات الفينولية والفلافونيدية المتواجدة فى خلايا الطحالب لها مقدرة على الارتباط بالعناصر السامة وباتالى التقليل من ضررها .

أزالة الحديد بواسطة الطحالب:

وكما يتضح أيضا من **جدول (٢)** أنه بعد مرور ساعتين من وقت تحضين مسحوق الطحالب النانوى من محلول عنصر الحديد وبتركيز 250 mg مسحوق النانو فإن نسبه إزاله العنصر من المحلول كانت بنسبه ٧٩ % وهي تعتبر أعلى قيمة حيث كانت درجة الامتصاص عاليه جدا . و هذا يدل على قدرة مسحوق الطحالب النانوى على امتصاص الحديد من المحلول الملوث .

والتفسير لذلك أن الامتصاص الحيوي لأيونات المعادن بوساطة الطحالب ينشأ من نسق الأيونات لمختلف المجموعات الوظيفية على جدر خلايا الطحالب .حيث أن جدر الخلايا الطحلبيه تحتوي على السكريات كوحدات البناء الأساسية وأيضا الحموض الأمينية و الكربوكسيلية والفوسفات بالإضافة إلى الكبريت ,والمجموعات الأمينية في البروتينات على جدار الخلايا والنيتروجين كل هذه المركبات تعمل على امتصاص والارتباط بالعنصر السام وبالتالى تقليل التلوث.

الخلاصة:

وجد فى هذا البحث أن تقنية ازاله التلوث المائى بالعناصر الثقيلة باستخدام الطحالب والتى سبق تحضيرها بتكنولوجيا النانو ساهمت فى تقليل تلوث المياه بالمعادن وخاصه الحديد . وهذه التقنية إذا تم استثمارها بالشكل المناسب سوف تساهم في حمايةالمياه

الجوفية والثروة السمكية حيث لها دور في تخليص البيئة من مضار التلوث والمياه العادمة واستثمارها فيما يخدم الإنسان والبيئة وخصوصا فى الأماكن المقدسة .

أبرز التوصيات:

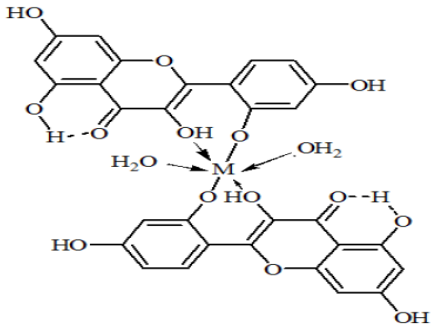
١. العمل على استخدام علوم تكنولوجيا مواد النانو الحديثة وتفعيل الدراسات والأبحاث والمشروعات التطبيقية لمعالجة مياه الشرب ومياه الصرف الصحي والصناعي والزراعي والمياه الجوفية (الآبار) في منطقه مكة المكرمة باستخدام المعالجة الحيوية بالطحالب.

٢. استخدام الخامات المتاحة فى البيئة مثل الاعشاب البحرية في صناعة المواد الجديدة لمعالجة المياه بأنواعها والبيئة من الملوثات المتعددة من خلال الأبحاث في مواد النانو محليًا ودراسة تطبيقاتها,

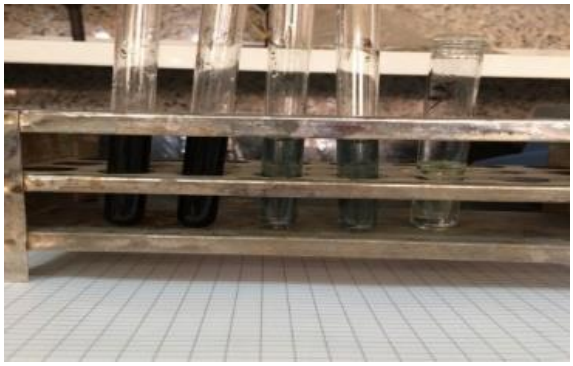
٣. إقامة محطات معالجة لمياه الصرف الصحي تعتمد على الطحالب في التنقية

الأشكال والجداول:

شكل (١) الأعشاب البحرية البنية السارجوسم sargassum seaweed

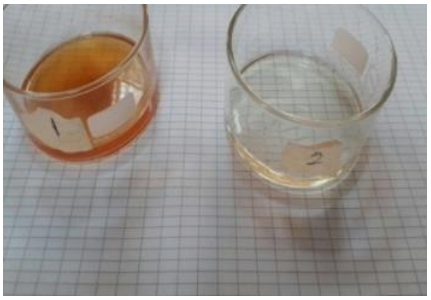


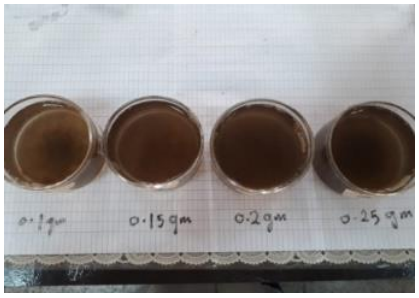
شكل (٢) يوضح ميكانيكية الارتباط بالعنصر (M) بواسطه الفينولات الموجودة فى جدر خلايا الطحالب



شكل (٣) يوضح تقدير الفينولات بطريقه الفولن

شكل (٤) يوضح حبيبات الطحالب بعد الطحن بالنانو





شكل (٥و٦) يوضح تجربة امتصاص الحديد بواسطة مسحوق النانو

Table (1): Total phenolic (TP) and total flavonoid (TF) contents and their ratio of sargassum seaweed

Polyphenolic compounds	sargassum seaweed	
	Ethanol	Hexane
Total phenolic (mg GAE /g)	1244 ±0.77	981±1.02
Total flavonoid (mg QE /g)	706 ±0.30	511 ±0.22
Total flavonoid/ Total phenolic		

Table (2): Removal efficiency (%) of iron using sargassum seaweed

Sargassum concentration (mg)	Removal efficiency(%) of Fe	
	Time after(1 hr)	Time after(2 hr)
100	24.1	65.6
150	28.3	68.1
200	35.1	72.2
250	55.4	79.0

المراجع:

١. **رستم،محمود** (١٩٩٣) :الطحالب ودورها في تنقية المياه الملوثة. أسبوع العلم / ٣٣ /، دمشق.

2. **Manal Y. Sameeh1 and Amal A. Mohamed ,Ahmed ElAzzazy (2016)**. Polyphenolic contents and antimicrobial activity of different extracts of Padina boryana Thivy and Enteromorpha sp marine algae .Journal of Applied Pharmaceutical Science 6(9):087-092.

3. **Wilke A, Buchholz R, Bunke G (2006**) Selective biosorption of heavy metals by algae. Environ Biotechnol 2: 47-56.

4. **Namvar FR, Mohammed R, Baharara J, Zafar-Balanejad S, Fargahi F, Rahman HS (2013**). Antioxidant, antiproliferative and anitangiogenesis effects of polyphenol-rich seaweed (Sargassum muticum). Biol. Med. Res. Int. Volume 2013 (2013), Article ID 604787, 9 pages.
5. **Therios and E.Tsabolatidou.2009** .The effects of a seaweed extract in addition to nitrogen and boron fertilization on productivity ,fruit maturation, leaf nutritional status andoil quality of the Olive Cultivar Koroneiki . Journal of the Science of Food and Agriculture ,89 :984-988.
6. **A.O.A.C.1970.** Official Methods of Associat- ion of Official Analytical Chemist , Washin- gton , D.C., pp. 910 .
7. **Burtin, P. (2003)** Nutritional value of seaweeds. Electron. J.Env. Agric. Food Chem., 2, 498–503.
8. **Antunes WM, Luna AS, Henriques CA, da Costa ACA (2003**) An evaluation of copper biosorption by a brown seaweed under optimized conditions. Electron J Biotechnol 6: 174-184.
9. **Singleton V.L., Orthofer R., Lamuela-Raventos R.M. (1999):** Analysis of total phenols and other oxidation substrates and antioxidants by means of Folin-Ciocalteu reagent. Methods in Enzymology, 299:152–178
10. **Chang CC, Yang MH, Wen HM, Chern JC (2002).** Estimation of total flavonoid content in Propolis by two complementary colorimetric methods. J. Food Drug Anal. 10:178-182.

١١- الطحالب، د.محمد محمد الحسيني حسن، إعداد : د.عبد العزيز قبلّان السارانى و د.إدريس بن منير التركي، قسم الأحياء كلية العلوم، فرع جامعة الملك عبد العزيز، المدينة المنورة، الط بعة الأولى– عام 2000 م، الفصل الأول