

## إزالة بعض المعادن الثقيلة من مياه الصرف الصحي باستعمال الكيتوسان المستخلص من مخلفات القشريات

عادل يعقوب يوسف الدبيل<sup>(1)</sup> وصباح مالك حبيب الشطي<sup>(2)</sup>\* وجمال محمد عيسى النور<sup>(1)</sup>

(1). قسم الأسماك والثروة البحرية، كلية الزراعة، جامعة البصرة، العراق.

(2) قسم علوم الأغذية والتقانات الإحيائية، كلية الزراعة، جامعة البصرة، العراق.

(\* للمراسلة: د. صباح مالك حبيب الشطي. البريد الإلكتروني: sabahalshatty@yahoo.com).

تاريخ القبول: 2018/03/23

تاريخ الاستلام: 2017/09/24

### الملخص

تمّ دراسة الدور الحيوي لمركّب الكيتوسان، والمحصّر بالطريقة الكيميائية من قشور الروبيان نوع *Penaeus semisulcatus* والهيكل الخارجي للسرطان البحري *Portunus pelagicus* في بعض التطبيقات الزراعية والصناعية، حيث استخدم بتركيز 1% (وزن:حجم) وعلى أس هيدروجيني (4 و 8) لمدة 12 ساعة، في ترسيب ومسك المعادن الثقيلة (الرصاص، والزنك، والحديد، والنحاس والكاديوم)، لمخلفات مياه الصرف الصحي. تمّ تقدير تركيز المعادن بواسطة جهاز مطياف الامتصاص الذري Flame Atomic Absorption Spectrophotometer. أظهرت نتائج الدراسة بأن أعلى تركيز للعناصر المعدنية للمياه كانت قبل المعاملة بمركّب الكيتوسان، حيث أظهرت حصول انخفاض واضح في تركيز المعادن كنسبة مئوية بعد معاملتها بالكيتوسان، إذ امتلك كيتوسان السرطان البحري إمكانية عالية في خلب العناصر المعدنية مقارنةً بكيتوسان قشور الروبيان، وقد بيّنت النتائج أن أعلى نسب مئوية لخلب العناصر المعدنية كانت عند الأس الهيدروجيني 4 مقارنةً مع 8 وقد أثبتت نتائج الدراسة إمكانية الكيتوسان العالية في خلب وترسيب الأيونات المعدنية من المياه الملوثة.

**الكلمات المفتاحية:** المعادن الثقيلة، مياه الصرف الصحي، الكيتوسان، القشريات.

### المقدمة:

تعدّ المعادن الثقيلة من المركّبات الضارة جداً بسبب طبيعتها غير القابلة للتحلّل، إذ تمتلك خصائص حيوية تجعلها تتجمّع وتتركز في الأعضاء المختلفة من جسم الإنسان والحيوان (Wilson and Pyatt, 2007). البعض من هذه المعادن تُعدّ مكونات مهمة في عمليات الأيض إلا أنها تُعتبر سامة في حالة زيادة مستوياتها في الجسم (Gazso, 2001)، إن الحديد، والنحاس، والزنك، والكوبلت، والمنغنيز، تُعدّ من المعادن الضرورية، لما لها من دور مهمّ في الأنظمة الحيوية (Mashi et al., 2004; Garcia et al., 2005) ولكن إذا تراكمت بكميات كبيرة في البيئة، فإنها تسبب العديد من التأثيرات السامة على الإنسان والأحياء البيئية (Kocasay and Sahin, 2007). إن من أهم مصادر التلوّث البيئي بالمعادن الثقيلة هي اطلاق مخلفات المصانع، ومياه الغسل فضلاً عن مياه المجاري بصورة مباشرة إلى البيئة (Navarro et al., 2008; Singh et al., 2004)، إضافةً إلى ذلك تتراكم العديد من المعادن الثقيلة في الأراضي الزراعية نتيجة ري المزارع بالمياه العادمة غير المعالجة مما يتسبب في العديد من المشاكل الصحية (Muchuweti et al., 2006) التي بدورها تنتقل إلى جسم الإنسان والحيوان عن طريق التغذية على المحاصيل النباتية الملوثة بالمعادن الثقيلة (Mendil, 2006; Tripathi et al., 1999)، وبالنتيجة سوف تتراكم المعادن الثقيلة في جسم الإنسان بصورة تلقائية مثل عنصر الكاديوم (Oliver, 1997). إن عملية تصريف المياه الملوثة صعبة، ومكلفة نسبياً، وهناك العديد من طرائق العلاج التقليدية التي عادة ما تكون غير فعّالة، ومكلفة (Abatneh and Sahu, 2014)، لذا تمّ الإتجاه إلى استعمال العديد من البدائل الحيوية الطبيعية منها مركّب الكيتوسان، وبتكاليف منخفضة جداً، إذ تمتلك هذه المواد فعالية عالية في مسك المركبات المعدنية وخليها بسهولة (De Castro Dantan et al., 2001). يُعدّ الكيتوسان واحداً من أهم العوامل المخترة المستخدمة لإزالة المواد الصلبة العالقة، والعناصر المعدنية، من مياه الصرف المختلفة؛ كميّاه المصانع، والمجاري، ومياه الري، عن طريق قابليته على تكثيف الأيونات المعدنية الثقيلة، حيث تعمل مجاميع الأمين في الكيتوسان كمستقبل للإلكترونات بصورة انتقائية مع الأيونات المعدنية، وهذا يعتمد على تركيز الكيتوسان وزمن التفاعل (Savant and Torres, 2003). قام (Ahmed and Fekry, 2013) بتصنيع شريط من جزئيات أكسيد الحديد، والكيتوسان الثانوية، وذلك لتحديد وإزالة أيونات الزرنيخ، والرصاص، والنيكل، في محلول مائي، وبيّنت النتائج أن المركّب الجديد يمكن تطبيقه بنجاح في عينات مياه الصرف وبتكاليف منخفضة جداً.

أشار Dhodapkar and Kumar, (2014) إلى استخدام تقنية البصمة الالكترونية لزيادة كفاءة الكيتوسان، وتخصه في خلب بعض العناصر المعدنية المهمة، مثل: الفضة، والذهب، والرصاص، بهدف استردادها من النفايات الالكترونية. قام Soundarrajan *et al.*, (2014) بطلاء الكريون بمركب الكيتوسان، لاستخدامه في خلب عنصري الكروم والكاميوم، وفقاً للأس الهيدروجيني المثالي لكل منهما وهو 5 و 5.5 على التوالي. وقد بينت النتائج كفاءة الكيتوسان كعامل خلب لهذين العنصرين. إن الكيتوسان بوليمير حيوي موجب الشحنة، يتألف من وحدات متكررة للجلكوز أمين، ويشتق من الكايتين الذي يعد مكوناً أساسياً للهيكل الخارجي للقشريات، بخطوات تتضمن إزالة البروتينات Deproteinization والعناصر المعدنية Demineralization والصبغات Decoloration وأخيراً إزالة مجاميع الأسيتيل Deacetylation جزئياً أو كلياً (Shahidi *et al.*, 1999; No and Meyers, 1995). ونظراً لأهمية الكيتوسان واستعماله في العديد من التطبيقات، واستخداماته الواسعة في المجالات المختلفة منها الغذائية، والصناعية، والطبية، والبيئية، ويهدف الاستفادة من مخلفات الأغذية البحرية أو المخلفات السمكية بشكل عام، واستغلالها بشكل جيد في إنتاج مركبات أو مواد حيوية ذات خصائص وظيفية جيدة مثل الكيتوسان، لذا تهدف هذه الدراسة إلى الاستفادة من المخلفات، وإنتاج الكيتوسان، واستعماله في إزالة بعض المعادن الثقيلة من مياه الصرف الصحي، بدلاً من استعمال المواد الكيميائية الضارة للبيئة المائية، واستغلال دوره في خلب بعض العناصر المعدنية، وترسيب المعادن الثقيلة في المياه، وإمكانية التخلص منها أو اختزالها لاستخدامها في المجالات الزراعية.

#### مواد البحث وطرقه:

استُخدم في الدراسة قشور الروبيان نوع *Penaeus semisulcatus* والهيكل الخارجي للسرطان البحري *Portunus pelagicus*، التي تم الحصول عليها من الأسواق المحلية في محافظة البصرة، بهيئة نواتج عرضية لعملية تنظيف القشريات الطازجة. وقد أجريت هذه الدراسة خلال الفترة (2012-2014)، وهذا البحث هو جزء من أطروحة دكتوراه والتي تضمنت استخلاص الجيلاتين، والكيتوسان من مخلفات الأسماك والقشريات ودراسة خواصهما وتطبيقاتهما (النور، 2014).

#### استخلاص الكيتوسان من مخلفات القشريات:

فُصل الهيكل الخارجي للسرطان البحري، وغُزلت قشور الروبيان عن بقية المخلفات، وغُسلت بماء الحنفية بصورة جيدة، للتخلص من الجزء اللحمي الباقي حسب طريقة Toan, (2009)، ثم وضعت في أواني مشبكة للتخلص من الماء الزائد، وجرت عملية إزالة المعادن Demineralization بمعاملة القشور بمحلول حامض الهيدروكلوريك تركيز 4 % بدرجة حرارة 30 °م لمدة 12 ساعة، وبنسبة (1:5) (و:ح)، بعد غسل القشور بالماء الجاري لمدة 8 ساعات أجريت عملية إزالة البروتينات Deproteinization باستخدام محلول هيدروكسيد الصوديوم، تركيز 4 % بدرجة حرارة 30 °م لمدة 20 ساعة، وبنسبة (1:5) (و:ح)، بعدها غُسلت القشور جيداً بالماء المقطر لمدة 5 دقائق، وتمت عملية إزالة الصبغات Decoloration بمعاملة العينة بالأسيتون، ومن ثم محلول هيبوكلورات الصوديوم تركيز 0.315 % بدرجة حرارة الغرفة لمدة 5 دقائق، وبنسبة (1:10) (و:ح). أخيراً غُسل الناتج (الكايتين) بالماء المقطر، وجفف في درجة حرارة الغرفة لمدة 18 ساعة. تم تحضير الكيتوسان بإجراء عملية إزالة مجاميع الأسيتيل Deacetylation وذلك بمعاملة الكايتين المجفف بمحلول هيدروكسيد الصوديوم تركيز 50% ودرجة حرارة 65 °م لمدة 20 ساعة وبنسبة (1:10) (و:ح). غُسلت القشور بالماء المقطر الخالي من الأيونات Deionized water لمدة 15 ساعة ثم جففت في حرارة الغرفة ولمدة 18 ساعة، كما موضح في الشكل (1).



الشكل 1. مخطط استخلاص الكيتوسان من القشريات

### تحضير محلول الترسيب باستعمال الكيتوسان:

استُعملت الطريقة المبينة من قبل Nomanbhay and Palanisamy, (2005) وذلك بخلط الكيتوسان مع مياه الصرف الصحي بتركيز 1% (100:1) (وزن:حجم) وعلى أس هيدروجيني (4 و 8) لمدة 12 ساعة (ضبط الأس الهيدروجيني باستعمال حامض الكبريتيك وهيدروكسيد الصوديوم تركيز 0.1 عياري). وضع المزيج خلال الساعات الستة الأولى على الهزاز المغناطيسي magnetic stirrer بعدها ترك الخليط بدرجة حرارة الغرفة ساكناً لمدة 6 ساعات أخرى، رشح الماء وأزيل الراسب، وأخذ الراشح ومن ثم تم تقدير المعادن الثقيلة للماء قبل وبعد المعالجة بالكيتوسان.

### تقدير المعادن الثقيلة في عينات مياه الصرف الصحي:

أخذ 100 مل من العينة ووضعت في دورق الهضم، وأضيف إليها 6 مل من حامض النتريك  $\text{HNO}_3$  المركز ووضعت في حمام مائي بدرجة حرارة 70 °م لمدة 30 دقيقة، بعدها تركت العينات لتبرد وأضيف إليها 6 مل من حامض النتريك المركز، ووضعت على Hot plate بدرجة حرارة 70 °م حتى يصل إلى مرحلة قبل الجفاف، من ثم أضيف إليه 2 مل من حامض الهيدروكلوريك HCL المركز و50 مل من الماء المقطر، ثم فصلت باستعمال جهاز الطرد المركزي على 3600 دورة/دقيقة ولمدة دقيقة واحدة، وبعد انتهاء عملية الفصل، أخذ الراشح وأضيف إليه 100 مل ماء مقطر، وفحصت العينات (الرصاص، والزنك، والحديد، والنحاس والكاديوم)، بجهاز الامتصاص الذري Atomic Absorption في المختبر المركزي التابع لكلية الزراعة، جامعة البصرة. حسب الطريقة المذكورة في (Schnitzer and Hoffman, 1976). كان عدد المعاملات، هو معاملتين الأولى معاملة استخدام كيتوسان السرطان البحري والثانية معاملة استخدام كيتوسان الروبيان مع إجراء المقارنة بمعاملة الشاهد (السيطرة control) ماء الصرف الصحي، ويواقع ثلاث مكررات لغرض التحليل الاحصائي.

### التصميم والتحليل الإحصائي:

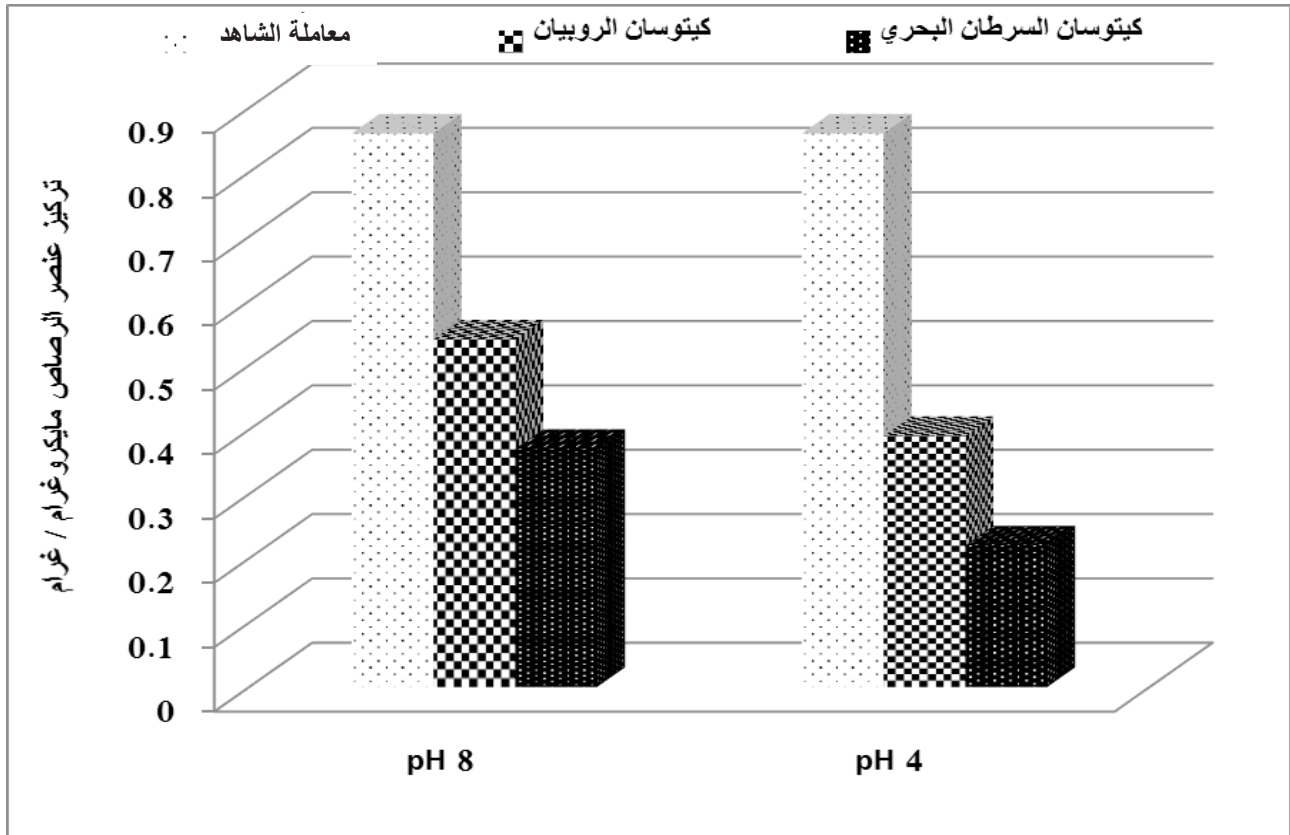
حللت البيانات إحصائياً بالبرنامج الإحصائي SPSS (2001) واستعمل التصميم العشوائي الكامل (CRD) Completely Randomized Design واختبرت الفروقات بين العوامل المدروسة باستخدام اختبار أقل فرق معنوي المعدل (RLSD) عند مستوى معنوية (0.05) وذلك حسب ما ذكره (الراوي وخلف الله، 2000).

### النتائج والمناقشة:

توضّح النتائج المبينة في الأشكال (2، 3، 4، 5 و 6) الانخفاض الحاصل في تركيز المعادن الثقيلة لمياه الصرف الصحي المعاملة بنوعي الكيتوسان المحضر من مخلفات الروبيان ومخلفات السرطان البحري، بالمقارنة مع عينات الشاهد غير المعاملة، وعلى قيمة أس هيدروجيني pH (4 و 8). أشارت الدراسة الحالية أنّ استعمال الكيتوسان المستخلص من مخلفات القشريات كمادة حيوية مخليبة أدى إلى التقليل من محتوى العناصر المعدنية في المياه الملوثة، وذلك لامتلاكه العديد من الشحنات الموجبة التي تساعد على ترسيب المعادن (Oliveira Franco et al., 2004). بالنسبة لتأثير نوع الكيتوسان، فقد أوضحت النتائج بأن الكيتوسان المحضر من مخلفات السرطان البحري كان ذو فعالية أعلى من الكيتوسان المحضر من مخلفات الروبيان، ويعزى سبب ذلك إلى الاختلاف في الخواص الفيزيائية، والصفات الوظيفية لنوعي الكيتوسان، خصوصاً التباين في الأوزان الجزيئية، ودرجة نزع مجاميع الأسيتيل (Wibowo et al., 2007a)، اتفقت النتائج المستحصلة مع دراسة (Savant 2001) الذي بيّن أنّ نوع وتركيز الكيتوسان، وزمن التفاعل، يؤدي دوراً مهماً في تقليل المواد الصلبة العالقة الكلية، وتخفيض عكارة المحلول. إنّ من أهم الآليات التي تفسر فعالية الكيتوسان في معالجة المياه الملوثة تعود بالأساس إلى شحناته الموجبة، والتداخل مع المركبات سالبة الشحنة في المياه، فضلاً عن ذلك فإن مجموعات الهيدروكسيل على جزيئة الكيتوسان تسهم في ترسيب البروتينات وغيرها من المواد الصلبة العالقة في المياه (Wibowo et al., 2007 b). بيّن (Rhazi et al., 2002) ميكانيكية عمل الكيتوسان كعامل مزيل للمعادن الثقيلة، عن طريق قابليته في تكثيف الأيونات المعدنية الثقيلة، حيث تعمل مجاميع الأمين في الكيتوسان كمانح للإلكترونات بصورة انتقائية مع الأيونات المعدنية (Pradhan et al., 2005).

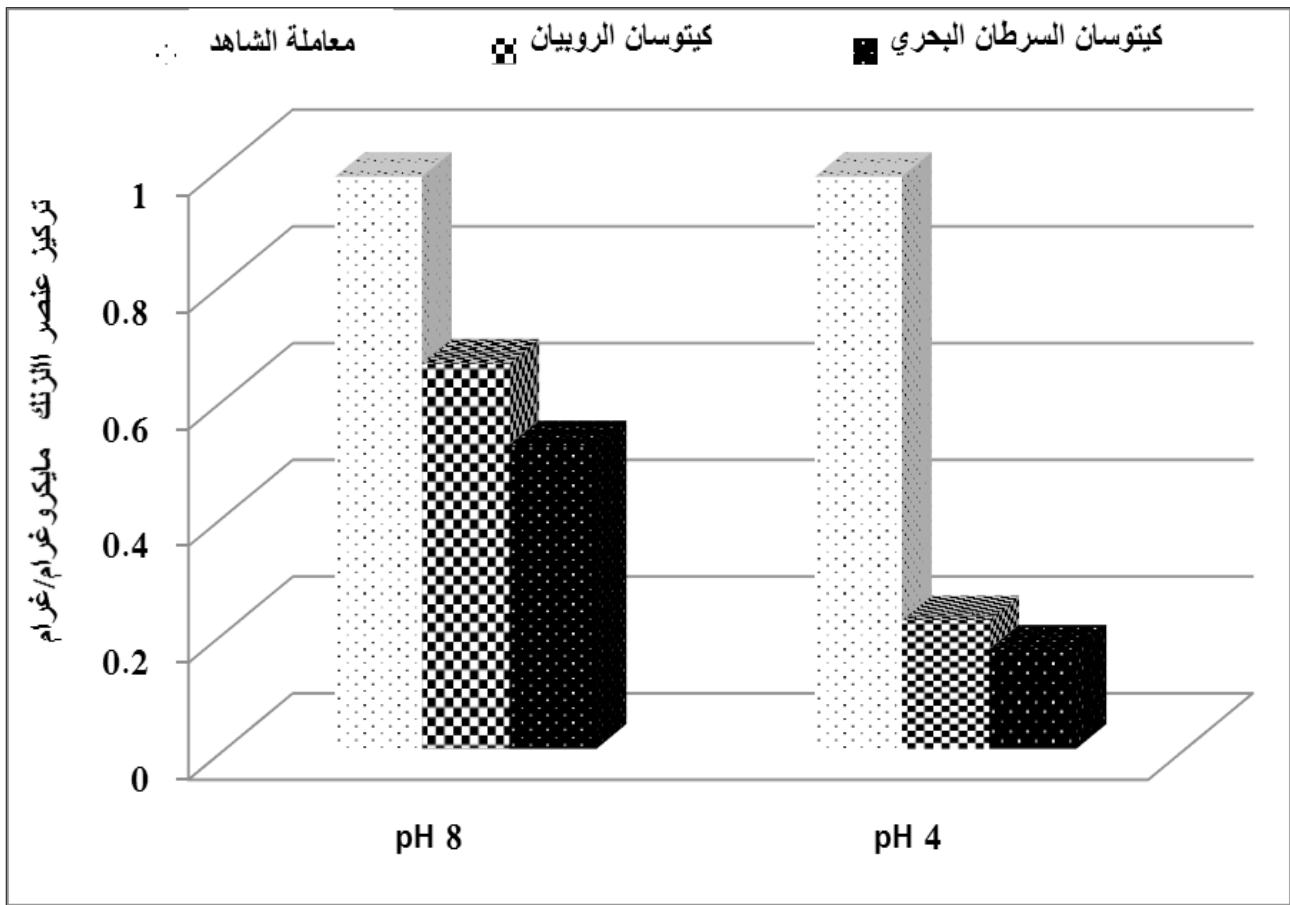
فيما يتعلّق بعنصر الرصاص Pb ودور الكيتوسان في خلبه، فقد بيّنت نتائج (الشكل 2) اختلافات واضحة في تركيز العنصر باستعمال الكيتوسان عند أس هيدروجيني مختلف، إذ سجّلت النتائج أفضل كفاءة لامتصاص العناصر المعدنية لنوعي الكيتوسان عند الأس الهيدروجيني (4 pH)، حيث سجل أعلى تركيز للرصاص في عينة الشاهد غير المعاملة وكان 0.86 مايكروغرام/غ في حين سجل أقل تركيز للعنصر بعد 12 ساعة من المعاملة بالكيتوسان، حيث بلغت القيم 0.22 ، 0.39 مايكروغرام/غ، وبنسبة مئوية لامتصاص 74.41 ، 54.56 % لعينات الماء المخلوطة مع كيتوسان السرطان البحري وكيتوسان الروبيان على التوالي. أما عند الأس الهيدروجيني (8 pH)، فقد كانت القيم 0.37 مايكروغرام/غ لعينات المياه المعالجة بكيتوسان السرطان البحري و0.54 مايكروغرام/غ للعينات المعاملة بكيتوسان الروبيان، والنسبة المئوية للخلب 56.97 و 37.2 % على التوالي.

ولوحظ من خلال التحليل الإحصائي اختلاف عينة الشاهد معنوياً ( $p < 0.05$ ) عن معاملة عينة المياه بالكيوتوسان المحضر من قشور الروبيان والسرطان البحري عند أس هيدروجيني (4)، في حين كانت جميع المعاملات مختلفة معنوياً عند الأس الهيدروجيني (8). تتوافق نتائج الدراسة الحالية مع ( Bamgbose et al., 2010) باستعمالهم الكيوتوسان المحضر من الهيكل الخارجي للسرطان البحري بنسبة 4 غ/ل في خلب عنصر الرصاص ويثبتون أن قابلية الكيوتوسان على امتصاص المعادن تتناسب عكسياً مع تركيز المعدن في المحلول، نتيجة لوجود مواقع محدودة للالتصاق في جزيئة الكيوتوسان، والتي تنتشعب بالعدد الكافي بغض النظر عن التركيز المستخدم، طالما أن كمية المعدن تكون مساوية أو أكثر من مواقع الخلب المتاحة. كما وجدوا أن أيونات الرصاص أكثر قدرة على الخلب من أيونات الكاديوم، وذلك بسبب الإماهة لطاقة الترطيب في الرصاص، وبالتالي تسمح له بأن يكون أكثر وصول إلى مواقع الخلب على سطح جزيئة الكيوتوسان.



الشكل 2. دور الكيوتوسان في إزالة عنصر الرصاص من مياه الصرف الصحي

يظهر الشكل (3) دور الكيوتوسان في خلب عنصر الزنك Zn من المياه الملوثة، بالمقارنة مع عينة الشاهد غير المعاملة، فقد بينت النتائج امتلاك الكيوتوسان دوراً واضحاً في خفض تركيز العنصر من 0.98 مايكروغرام/غ في عينة الشاهد، لينخفض بعد المعاملة بالكيوتوسان إلى تركيز 0.52 مايكروغرام/غ، لعينات المياه المعالجة بنوع الكيوتوسان المحضر من مخلفات السرطان البحري و0.66 مايكروغرام/غ للمياه المعالجة مع الكيوتوسان المستخلص من قشور الروبيان عند أس هيدروجيني (8 pH)، وبنسبة امتصاص مئوية بلغت 46.93 و32.65%. كما بينت النتائج أن للكيوتوسان دوراً فعالاً وكبيراً في خلب المعادن عند خفض الأس الهيدروجيني إلى (4 pH)، فقد كان تركيز عنصر الزنك في مياه الشاهد غير المعاملة 0.98 مايكروغرام/غ، وانخفضت هذه القيمة إلى 0.17، و0.22 مايكروغرام/غ بعد المعاملة بالكيوتوسان لمدة 12 ساعة وبنسبة مئوية للخلب 82.65، و77.55% لعينات المياه المعالجة بكيوتوسان السرطان البحري والمياه المعالجة بالكيوتوسان المحضر من الروبيان على التوالي. ولوحظ من التحليل الإحصائي عدم وجود فروق معنوية ( $p > 0.05$ ) بين نوعي الكيوتوسان، أما الشاهد فإنه يختلف معنوياً عنهما عند مستوى معنوية ( $p < 0.05$ ) عند الأس الهيدروجيني (4)، أما عند الأس الهيدروجيني (8) فقد أوضحت نتائج التحليل الإحصائي أن معاملة كيوتوسان السرطان البحري يتباين بشكل معنوي مع معاملة الشاهد ( $p < 0.05$ )، أما معاملة كيوتوسان الروبيان فلم تختلف معنوياً ( $p > 0.05$ ) عن البقية.



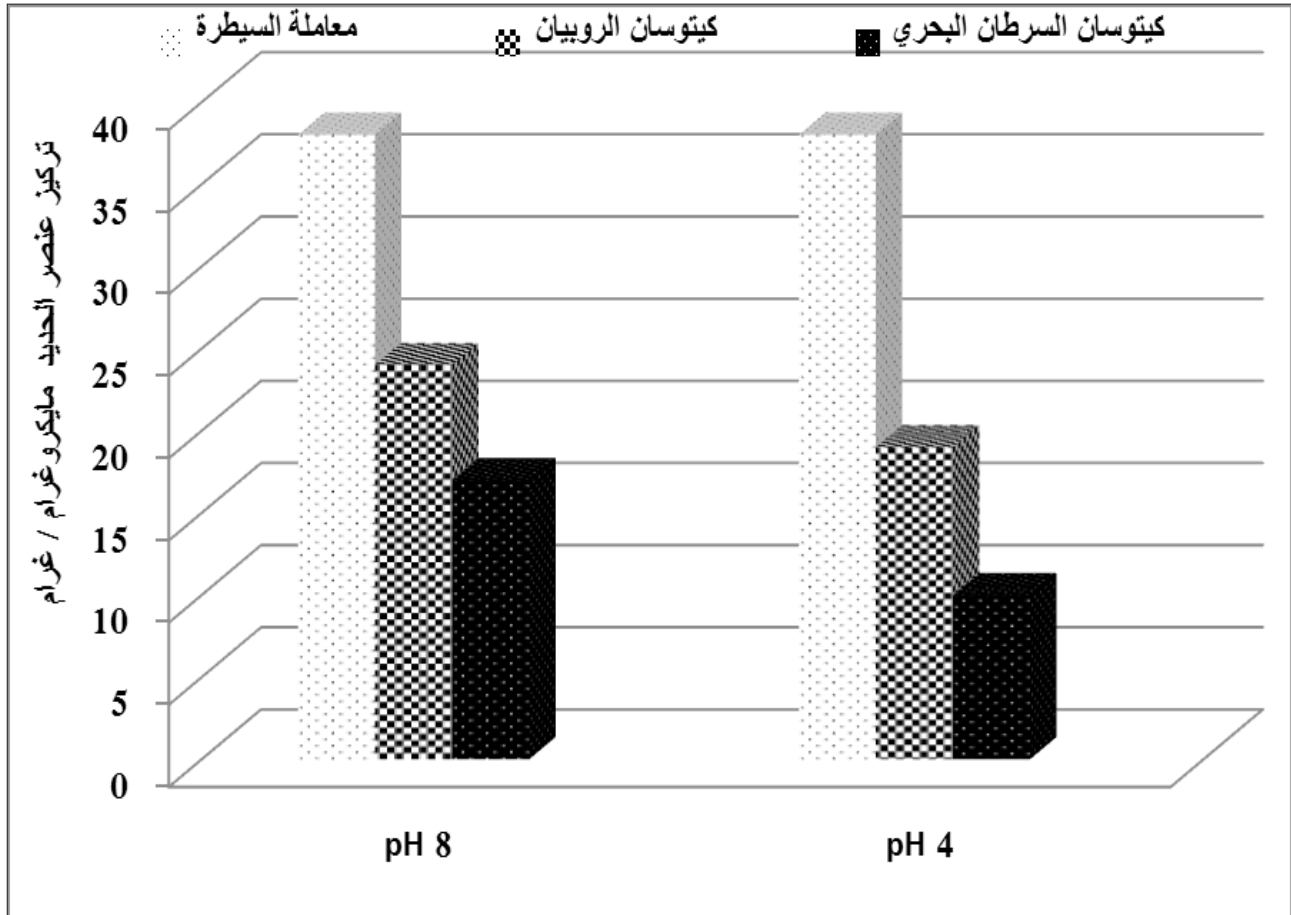
الشكل 3. دور الكيتوسان في إزالة عنصر الزنك من مياه الصرف الصحي

يتضح من الشكل (4) دور الكيتوسان في خلب عنصر الحديد Fe في الماء، إذ سجل خلال الفحص في معاملة الشاهد أعلى تركيز 38 مايكروغرام/غ، وأقل تركيز كان في العينات المعاملة بالكيتوسان عند الأس الهيدروجيني (pH 4)، فحصلت عينات المياه المعاملة بكيتوسان السرطان البحري على نسبة مئوية عالية لخلب العنصر إذ بلغت 73.68% وبقية 10 مايكروغرام/غ، في حين بلغت النسبة المئوية لخلب العنصر 50% وبتركيز 19 مايكروغرام/غ للعينات المعاملة بكيتوسان الروبيان، أما عند الأس الهيدروجيني (pH 8) فقد بلغ تركيز عنصر الحديد 17 مايكروغرام/غ وينسبة خلب مئوية 55.26% في العينات المعاملة بكيتوسان قشور السرطان البحري، في حين كانت قيمة عنصر الحديد 24 مايكروغرام/غ لعينات المياه المعالجة بكيتوسان مخلفات الروبيان والنسبة المئوية للخلب بلغت 36.84% بعد معاملة جميع العينات بالكيتوسان لمدة 12 ساعة. أظهر التحليل الإحصائي عدم وجود فروق معنوية ( $p > 0.05$ ) بين معاملات نوعي الكيتوسان، أما الشاهد فقد اختلف معنويًا عنهما عند مستوى معنوية ( $p < 0.05$ ) عند الأس الهيدروجيني (4 و 8). ووجد Guerrero *et al.*, (1998) أن استخدام الكيتوسان بتركيز 10 ملغ/ل وعند أس هيدروجيني (7) في عملية تخثير أو تكتل متبوعة بالطرد المركزي لمياه صرف مصنع مسحوق الأسماك، قد خفضت المواد الصلبة العالقة الكلية بنسبة وصلت إلى 85%. توافقت النتائج مع دراسة Gamage and Shahidi, (2007) حيث وجدا حصول إزالة واضحة للأيونات المعدنية (الزئبق والحديد والنيكل والرصاص والنحاس والزنك) عند استعمال الكيتوسان وعلى ساعات ترسيب مختلفة 4 و 10 و 20 ساعة، وعند أس هيدروجيني 5 و 6 و 7 وبيننا أنه بانخفاض الأس الهيدروجيني، تزداد كفاءة الكيتوسان على الخلب. وتوافقت النتائج أيضاً مع دراسة Kadouche *et al.*, (2012) من حيث كفاءة الكيتوسان المحضّر من قشور الروبيان في عملية ترسيب العناصر المعدنية لمياه الصرف الصحي، وقد بيّنت نتائجهم زيادة في سرعة ترسيب عنصري النحاس والزنك وإزالتها من الماء بنسب تراوحت بين 88 - 95% اعتماداً على التركيز الأولي للمعدن في الماء مع أفضلية لامتناس النحاس.

كما استخدم معقد الكيتوسان في استرداد البروتين بنسبة 78 - 94% عند استخدامه بنسبة 150 ملغ/ل في مياه غسل منتج السوريمي بعد مرور 24 ساعة (Wibowo, 2003).



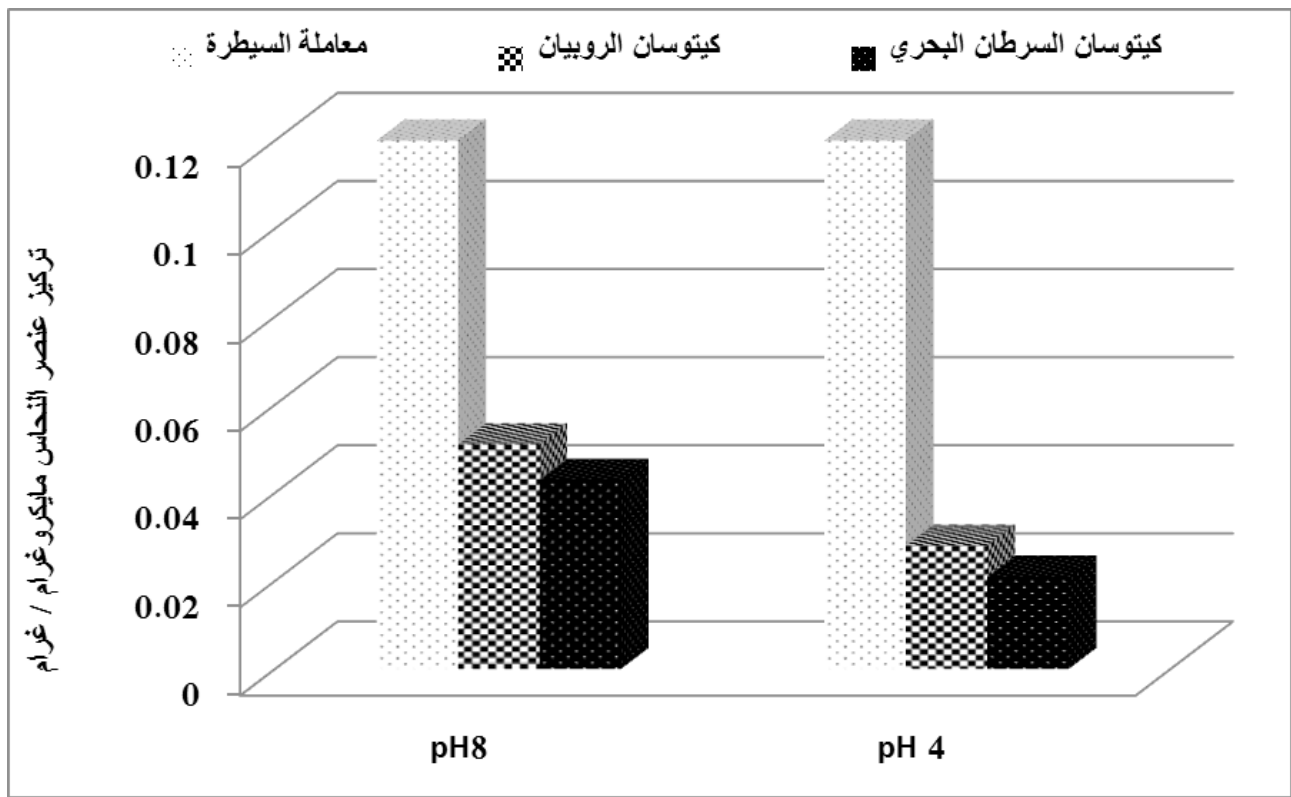
وفي دراسة ( Rangel-Mendez *et al.*, 2009) حول انتقائية مركب الكيتوسان في إزالة أيونات الكاديوم والنحاس والرصاص من المحلول المائي وعلاقته بالأس الهيدروجيني وتركيز المادة العضوية الطبيعية في المحلول، فقد كان أعلى امتصاص للكيتوسان عند قيمة أس هيدروجيني 4 كما أنّ وجود المادة العضوية قلّل من قابلية خلب المعادن مقارنةً بالماء الصافي، وقد بيّنوا أنّ آلية الخلب ترتبط بحجم المسامات الموجودة على جزيئية الكيتوسان، إذ وجدوا بأنّ هذه المواد العضوية تقوم بإغلاق هذه المسامات، وبالتالي منع أيونات المعادن من الدخول إلى مواقع الخلب الداخلية، واقتصرها على الارتباط بالمجاميع المتاحة على السطح.



الشكل 4. دور الكيتوسان في إزالة عنصر الحديد من مياه الصرف الصحي

سجلت النتائج في الشكل (5) حصول انخفاض واضح في تركيز عنصر النحاس Cu للعينات المعاملة بمركب الكيتوسان عند أس هيدروجيني 8 لتصل القيم إلى 0.043 و 0.051 مايكروغرام/غ لكل من عينات المياه المعالجة بكيتوسان المستخلص من مخلفات السرطان البحري، والكيتوسان المحضّر من قشور الروبيان على التوالي، بعد أن كانت القيم في عينة الشاهد 0.128 مايكروغرام/غ. وعند الأس الهيدروجيني 4 كانت عملية الخلب أكثر كفاءة حتى بلغت 0.021 و 0.028 مايكروغرام/غ على التوالي. وبصورة عامة كانت النسبة المئوية لإزالة العناصر المعدنية عند (pH 8) 64.16، و 57.5% وعند أس هيدروجيني (pH 4) 82.5، و 76.66% لكل من عينات المياه المعالجة بالكيتوسان المستخلص من مخلفات السرطان البحري والكيتوسان المحضّر من قشور الروبيان على التوالي ولفترة 12 ساعة. أظهرت النتائج الإحصائية عدم وجود فروق معنوية بين معالمتي الكيتوسان (p>0.05) في حين أنّها اختلفت معنوياً عن عينة الشاهد عند مستوى معنوية (p<0.05) ولتركيزي الأس الهيدروجيني. واتفقت النتائج مع ما قام به Jaros *et al.*, (2005) بتصنيع كريات الكيتوسان ودراسة قدرتها على إزالة أيونات النحاس والزنك والكروم، في محاليل مفردة ومزوجة وثلاثية، بتركيز أولية تراوحت بين 5 - 7 ملغ/ل، وبيّنت النتائج أنّ أفضل وأسرع خلب كان لعنصر النحاس سواءً كان لوحده أو مع المعادن الأخرى، تليها أيونات الزنك والكروم بشكل متقارب، وقد يُعزى ذلك إلى اختلاف قوة الشحنات الموجبة على المعادن المختلفة، مما يؤدي إلى اختلاف في قابلية انجذابها نحو المجاميع الفعالة في الكيتوسان.

كما جاءت نتائج الدراسة الحالية متوافقة مع دراسة (Vieira et al., 2007) حول تحضير أغشية الكيتوسان واستخدامها في ترسيب أيونات النحاس والزنك من الخلطات الثنائية، ولاحظوا حصول خلب للأيونات المعدنية بنسبة ازدادت في المحاليل الفردية عما هو عليه في المحاليل المختلطة، بسبب تنافس الأيونات على مواقع الالتصاق في الكيتوسان. وبيّنوا بأنّ فعالية الكيتوسان تتناسب عكسياً مع زمن البقاء في المحلول، وقد يُعزى ذلك إلى آليات التداخل الحاصل ما بين الكيتوسان والعناصر المعدنية، مثل الخلب، أو الروابط الكهروكيميائية، التي تحدث مع العديد من المجاميع الكيميائية المشحونة وغير المشحونة (الأمينات والهيدروكسيلات)، والتي تتغير تبعاً لتغير الأس الهيدروجيني للمحلول. فقد تمّت دراسة تأثير الكيتوسان بتركيز 6 غ/ل في خلب العناصر المعدنية عن طريق عمل مرشحات بواسطة ربط البوليمير والمعدن، حيث تم قياس عنصر الكروم عند قيم أس هيدروجيني مختلفة، وبيّنت النتائج بأنّ أفضل أس هيدروجيني كان 4، ويعود السبب في ذلك إلى طاقة التنشيط لمجاميع الأمين في الكيتوسان والبالغة 6.3 والتي تحتها يبقى المركب موجب الشحنة، مقابل أيونات الكروم سالبة الشحنة في المحلول، مما يؤدي إلى تجاذب كهربائي مستقر فوق الأثنين. ووجدوا بأنّ أيونات الكروم قد فقدت شحنتها السالبة، بسبب التداخل مع جزيئات الكيتوسان المتعددة، مما ساعد كثيراً على زيادة كفاءة الخلب، حيث انخفض تركيز الكروم من 6 ملغ/ل ليصل إلى 1 ملغ/ل (Abatneh and Sahu, 2014).

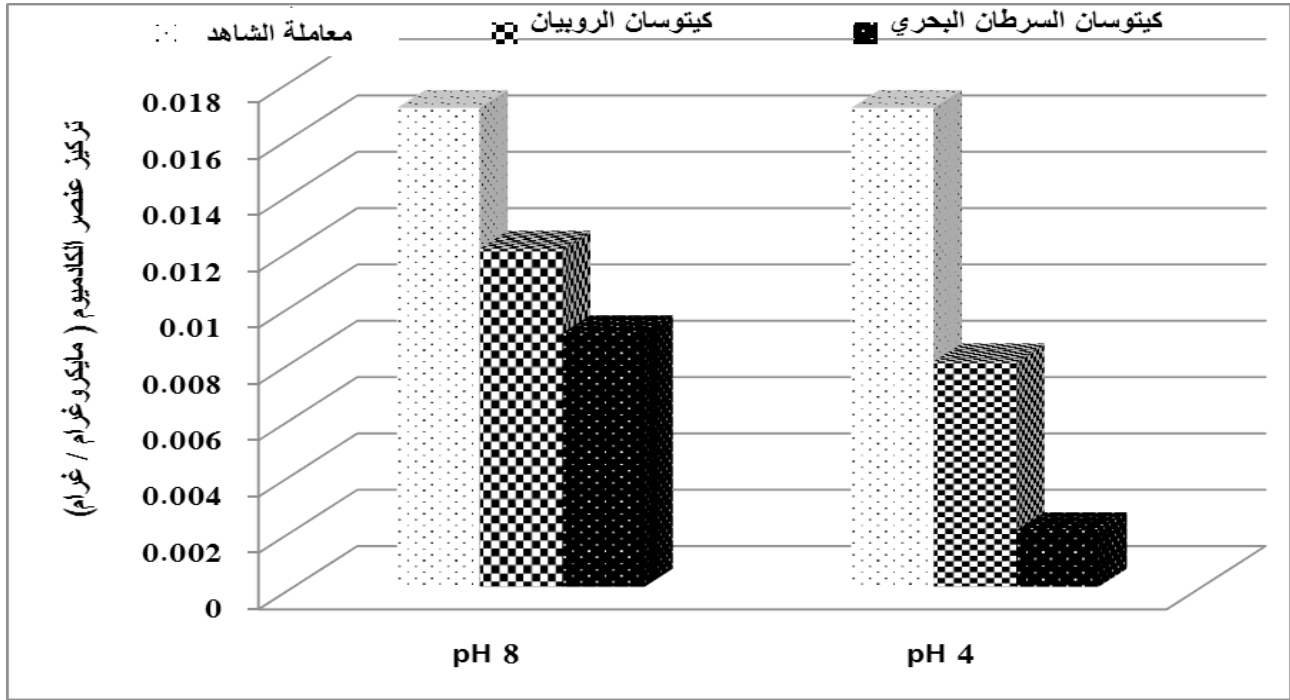


الشكل 5. دور الكيتوسان في إزالة عنصر النحاس من مياه الصرف الصحي

بيّن الشكل (6) دور المعاملة بالكيتوسان لمدة 12 ساعة على خلب المعادن الثقيلة من المياه الملوثة، إذ اتضح من النتائج امتلاك كيتوسان السرطان البحري قابلية عالية على خلب عنصر الكادميوم Cd في الماء، حيث بلغ المعدل 0.009 مايكروغرام/غ عند الأس الهيدروجيني (pH 8)، بعد أن كان التركيز في عينة الشاهد 0.017 مايكروغرام/غ، وانخفض تركيز العنصر عند خفض الأس الهيدروجيني (pH 4)، حيث لوحظ زيادة في كفاءة الكيتوسان على الخلب حتى بلغ تركيز العنصر 0.002 مايكروغرام/غ، وكانت النسبة المئوية لخلب العنصر 47.05، و 88.23% عند الأس الهيدروجيني pH 4 و pH 8 على التوالي. أما الكيتوسان المستخلص من مخلفات الروبيان فتميز هو الآخر بامتلاكه فعالية جيدة في خفض تركيز عنصر الحديد من المياه الملوثة، حيث بينت النتائج انخفاض التركيز من 0.012 إلى 0.008 مايكروغرام/غ عند خفض الأس الهيدروجيني من pH 8 إلى pH 4 للعينات المعاملة، وقد بلغت النسبة المئوية لترسيب عنصر الكادميوم 29.41% عند الأس الهيدروجيني pH 8 وأخذت النسبة بالارتفاع مع انخفاض الأس الهيدروجيني حتى وصلت إلى 52.94% عند أس هيدروجيني pH 4.



وقد أظهرت نتائج التحليل الإحصائي وجود فروق معنوية بين معاملة كيتوسان السرطان البحري ومعاملة الشاهد ( $p < 0.05$ )، في حين لم تسجل فروقاً معنوية ( $p > 0.05$ ) بين معاملة كيتوسان الروبيان ومعاملة الشاهد ولقيمتي الأس الهيدروجيني. انفتحت النتائج المستحصلة مع دراسة Hadi, (2012) حول خلب عنصر الكاديوم بواسطة مركب الكيتوسان المحضر من قشور الروبيان، وقد بينت بأن آلية الترسيب تتم عن طريق تكوين معقدات شبيهة ثابتة بين مجاميع الأمين، ومجاميع الهيدروكسيل الموجودة في الكيتوسان والعنصر المعدني.



الشكل 6. دور الكيتوسان في إزالة عنصر الكاديوم من مياه الصرف الصحي

#### الاستنتاجات:

ومن خلال النتائج يمكن استخدام الكيتوسان وبكفاءة عالية في خلب المعادن الثقيلة وتقليل تراكيزها إلى حد ما.

#### المراجع:

- الراوي، خاشع محمود وخلف الله عبد العزيز محمد (2000). تصميم وتحليل التجارب الزراعية. الطبعة الثانية. كلية الزراعة والغابات، جامعة الموصل، وزارة التعليم العالي والبحث العلمي، العراق. دار الكتب للطباعة والنشر. 488 صفحة .
- النور، جلال محمد عيسى (2014). استخلاص الجيلاتين والكيتوسان من مخلفات الاسماك والقشريات ودراسة خواصهما وتطبيقاتهما. أطروحة دكتوراه، قسم الاسماك والثروة البحرية، كلية الزراعة، جامعة البصرة. العراق. 223 صفحة
- Abatneh, Y.; and O. Sahu (2014). Removal of chromium by biosorption method (Chitosan). International Letters of Natural Sciences. 8:44 – 55.
- Ahmed, R.A. and A.M Fekry (2013). Preparation and characterization of a nanoparticles modified chitosan sensor and its application for the determination of heavy metals from different aqueous media. Int. J. Electrochem. Sci., 8 (1) : 6692 – 6708.
- Bamgbose, J.T.; S. Adewuyi; O. Bamgbose; and A.A. Adetoye (2010). Adsorption kinetics of cadmium and lead by chitosan. African Journal of Biotechnology. 9 (17): 2560 – 2565.
- De Castro Dantas, T.N.; A.A. Dantas Neto; A. De; M.C.P. Moura; E.L. Barros Neto; and E. De Paiva Telemaco (2001). Chromium adsorption by chitosan impregnated with microemulsion. Langmuir. 17 (14): 4256 – 4260.

- Dhodapkar, R.; and A. Kumar (2014). Adsorption of heavy metal ions present in E-Waste onto chitosan and its derivative using ion imprinting technique. 27<sup>th</sup> the International Carbohydrate Symposium, January (12 – 17<sup>th</sup> ), Indian Institute of Science, Bangalore. India, P.1.
- Gamage, A.; and F. Shahidi (2007). Use of chitosan for the removal of metal ion contaminants and proteins from water. *Food Chemistry*. 104 (3):989 – 996.
- Gazso, L.G. (2001). The key microbial processes in the removal of toxic metals and radionuclides from the environment. *Central Eur. J. Occup. Environ. Med.*, 7(3-4): 178 – 185.
- Guerrero, L.; F. Omil; R. Mendez; and J.M. Lema (1998). Protein recovery during the overall treatment of waste waters from fish-meal factories. *Bioresource Technology*. 63 (3): 221 – 229.
- Hadi, A.G. (2012). Adsorption of Cd (II) ions by synthesized chitosan from fish shells. *British Journal of Science*. 5 (2): 33 – 38.
- Jaros, K.; W. Kaminski; J. Albinska; and V. Nowak (2005). Removal of heavy metal ions: Copper, zinc and chromium from water on chitosan beads. *Environment Protection Engineering*. 31 (3 – 4): 153 – 162.
- Kadouche, S.; H. Lounici; K. Benaoumeur; N. Drouiche; M. Hadioui; and P. Sharrock (2012). Enhancement of sedimentation velocity of heavy metals loaded hydroxyapatite using chitosan extracted from shrimp waste. *J. Polym. Environ.*, 20 (3): 848 – 857.
- Kocasy, G.; and V. Sahin (2007). Heavy metal removal from industrial wastewater by clinoptilolite. *J. Environ. Sci. Health A Tox. Hazard Subst. Environ. Eng.*, 42 (14): 2139 – 2146.
- Mashi, S.A.; S.A. Yaro; and S.A. Haiba (2004). Cu, Mn, Fe and Zn levels in soils of shika area Nigeria. *Biomed. Environ. Sci.*, 17 (4): 426 – 431.
- Mendil, D. (2006). Mineral and trace metal levels in some cheese collected from Turkey. *Food Chemistry*. 96 (4): 532 – 537.
- Muchuweti, M.; J.W. Birkett; E. Chinyanga; R. Zvauya; M.D. Scrimshaw; and J.N. Lester (2006). Heavy metal content of vegetables irrigated with mixture of wastewater and sewage sludge in Zimbabwe: Implications for human health. *Agric. Ecosyst. Environ.*, 112(1): 41 – 48.
- Navarro, M.C.; C. Perez-Sirvent; M.J. Martinez-Sanchez; J. Vidal; P.J. Tovar; and J. Bech (2008). Abandoned mine sites as a source of contamination by heavy metals: A case study in a semi-arid zone. *J. Geochem. Explorat.*, 96 (2-3): 183 – 193.
- No, H.K.; and S.P. Meyers (1995). Preparation and characterization of chitin and chitosan. A Review. *Journal of Aquatic Food Product Technology*. 4 (2) : 27 – 52.
- Nomanbhy, S.M.; and K. Palanisamy (2005). Removal of heavy metal from industrial waste water using chitosan coated oil palm shell charcoal. *Electronic Journal of Biotechnology*. 8 (1): 43 – 53.
- Oliveira Franco, L.; R.C. Maia; L.F. Porto; A.S. Messias; K. Fukushima; and G.M. Campos – Takaki (2004). Heavy metal biosorption by chitin and chitosan isolated from *Cunninghamella elegans* (IFM 46109). *Braz. J. Microbiol.*, 35 (3): 243 – 247.
- Oliver, M.A. (1997). Soil and human health: A Review. *Eur. J. Soil Sci.*, 48 (4): 573 – 592.
- Pradhan, S.; S.S. Shukla; and K.L. Dorris (2005). Removal of nickel from aqueous solution using crab shells. *Journal of Hazardous Materials*. 125 (1-3): 201 – 204.
- Rangel - Mendez, J.R.; R. Monroy-Zepedab; E. Leyva-Ramosb; Diaz-Flores; and K. Shirai (2009). Chitosan selectivity for removing cadmium (II), copper (II), and lead (II) from aqueous phase: pH and organic matter effect. *Journal of Hazardous Materials*. 162 (1): 503 – 511.
- Rhazi, M.; J. Desbrieres; A. Tolaimate; M. Rinaudo; P. Vottero; A. Alagui and M.E. Meray (2002). Influence of the nature of the metal ions on the complexation with chitosan application to the treatment of liquid waste. *Eur. Polymer J.*, 38 (8):1523 – 1530.

- Rodríguez García, J.C.; J. Barciela García; C. Herrero Latorre; S. García Martín; and R.M. Peña Crecente (2005). Direct and combined methods for the determination of chromium, copper and nickel in honey by electrothermal atomic absorption spectroscopy. *J. Agric. Food Chem.*, 53(17): 6616 – 6623.
- Savant, V.D. (2001). Protein absorption on chitosan polyanion complexes: Application to aqueous food processing wastes. Ph.D. Thesis, Food Science and Technology, Oregon State University. 110 p.
- Savant, V.D.; and J.A. Torres (2003). Fourier transform infrared analysis of chitosan based coagulating agents for treatment of surimi waste water. *Journal of Food Technology*. 1 (2): 23 – 28.
- Schnitzer, S.A. and I. Hoffman (1976). Thermogravimetric analysis of the salts and metals complexes of soil fulvic acid. *Geochem. Cosmochim. Acta*, 31(1): 7 – 15.
- Shahidi, F.; J.K.V. Arachchi and Y.J. Jeon (1999). Food application of chitin chitosan. *Trends in Foods Science and Technology*. 10 (2) : 37 – 51.
- Singh, K.P.; D. Mohon; S. Sinha; and R. Dalwani (2004). Impact assessment of treated/untreated wastewater toxicants discharged by sewage treatment plants on health, agricultural, and environmental quality in the wastewater disposal area. *Chemosphere*. 55 (2): 227 – 255.
- Soundarrajan, M.; T. Gomathi; and P.N. Sudha (2014). Understanding the adsorption efficiency of chitosan coated carbon on heavy metal removal. *International Journal of Scientific and Research Publications*. 3 (1): 1 – 10.
- SPSS: Statistical Package for the Social Sciences (2001). Special program for statistical system. Version, 11, SPSS Inc. Chicago, 111, USA.
- Toan, N.V. (2009). Production of chitin and chitosan from partially autolyzed shrimp shell materials. *The Open Biomaterials Journal*. 1:21-24.
- Tripathi, R.M.; R. Raghunath; V.N. Sastry; and T.M. Krishnamoorthy (1999). Daily intake of heavy metals by infants through milk and milk products. *Sci. Total Environm.*, 227(2-3): 229 – 235.
- Vieira, R.S.; E. Guibal; E.A. Silva; and M.M. Beppu (2007). Adsorption and desorption of binary mixtures of copper and mercury ions on natural and cross-linked chitosan membranes. *Adsorption*. 13(5-6): 603 – 611.
- Wibowo, S. (2003) Surimi wash water treatment by chitosan –alginate complexes: Effect of the molecular weight and degree of deacetylation of chitosan and nutritional evaluation of solid recovered by the treatment. Ph.D. Thesis, Food Science and Technology, Oregon State University. 123 p.
- Wibowo, S.; G. Velazquez; V. Savant; and A. Torres (2007a). Effect of chitosan type on protein and water recovery efficiency from surimi wash water treated with chitosan alginate complexes. *Bioresource Technology*. 98(3): 539 – 545.
- Wibowo, S.; V. Savant; G. Cherian; T.F. Savange; G. Velaquez; and J.A. Torres (2007b). A feeding study to assess nutritional quality and safety of surimi wash water proteins recovered by a chitosan alginate complex. *Journal of Food Science*. 72(3):179 – 184.
- Wilson, B.; and F.B. Pyatt (2007). Heavy metal dispersion, persistence, and bioaccumulation around an ancient copper mine situated in Anglesey, UK. *Ecotoxicology and Environmental Safety*. 66 (2): 224 – 231.

## Removing of Heavy Metals from Sewage Water Using Chitosan Extracted from Crustacean Waste

Adel Al-Dubakel<sup>(1)</sup> Sabah Al-Shatty<sup>\*(2)</sup> and Jalal Al-Noor<sup>(1)</sup>

(1). Department of Fisheries and Marine Resources, Faculty of Agriculture, Basrah University, Basrah, Iraq.

(2). Department of Food Science, Faculty of Agriculture, Basrah University, Basrah, Iraq.

(\*Corresponding author: Dr. Sabah Al-Shatty. E-Mail: [sabahalshatty@yahoo.com](mailto:sabahalshatty@yahoo.com)).

Received: 24/09/2017

Accepted: 23/03/2018

### Abstract

The biological role of chitosan which was prepared by chemical method from shrimp waste *Penaeus semisulcatus* and the outer skeleton for marine crab *Portunus pelagicus* in some industrial and agricultural applications were studied. The concentration of prepared chitosan was 1% (w/v) at pH (4 and 8) for 12 hours in precipitation and chelating heavy metals (Lead, Zinc, Iron, Copper and Cadmium) from of sewage water. Concentration of elements was measured by Flame Atomic Absorption Spectrophotometer (FAAS). The results of the study indicated that the concentration of the water elements was high before treated with chitosan. The results showed a significant ( $p < 0.05$ ) decrease in element concentration percentage after treated with crab chitosan. In contrast, shrimp chitosan displayed a minimum effect on decreasing the amount of heavy metals. Moreover, the results showed that the higher percentage for mineral adsorption was at pH (4 as compared with 8). The results confirmed the possibility of using chitosan in chelate and precipitate the mineral ions from polluted water.

**Key words:** Heavy metals, Sewage, Chitosan, Crustacean.