



المجلة العربية للبحث العلمي

Arabian Journal of Scientific Research

Vol 5 issue 1 2024

تأثير حامض آندول البيوتريك IBA والصنف في
تجذير العقل المتخشبة لشجيرات العنب اليمني
Vitis vinifera L تحت جو المشتل

دراسة الرش الورقي بالبوتاسيوم
والكالسيوم في معايير الإنتاج والجودة
لشجرة التفاح ومحتوى أوراقها من
العناصر



التوصيف الفيزيائي-الكيميائي للدلوميت
الطبيعي لإزالة الرصاص والكاديوم
بكفاءة من المحاليل المائية





ورقة بحثية

تقييم فاعلية المُخثرات الطبيعية في معالجة مياه الصرف
الصحي المُتأتية من مصانع النسيج: دراسة نجاعة التقنية
عبر التحاليل الفيزيوكيميائية والسُمّية الخلوية

أميرة الوسلاتي ، نصره المثناني ، الهادي بن منصور

01

ورقة بحثية

تقييم كفاءة مخلفات أوراق الشاي الأحمر في امتزاز صبغة
الميثيلين الأزرق من النفايات السائلة: دراسة تجريبية لعوامل
الأيونثيرم والحركية والديناميكية الحرارية

عبد الفتاح محمد الخراز ، خالد مفتاح الشريف ، عائشة حسين مادري ،
محمد سليمان ساسي

13

ورقة بحثية

دراسة الرش الورقي بالبوتاسيوم والكالسيوم في معايير
الإنتاج والجودة لشجرة التفاح ومحتوى أوراقها من العناصر

ماهر ياسين حسن ، سلاف أدهم الجرمانبي

22

ورقة بحثية

تأثير حامض آندول البيوتريك (IBA) والصف في تجذير
العقل المتخشبة لشجيرات العنب اليمني (*Vitis vinifera* L)
تحت جو المشتل

أحمد محمد عيد ، عبدالله حمود عبدالله الحاج ، إبراهيم محمد فارح ، طلال العسالي

31





المجلة العربية للبحث العلمي
Arabian Journal of Scientific Research

الفهرس

ورقة بحثية

التوصيف الفيزيائي-الكيميائي للدولوميت الطبيعي لإزالة
الرصاص والكاديوم بكفاءة من المحاليل المائية

علي سديري ، أحمد عطية ، عماد الشيهي ، شوقي صديق ، سمير بوعزيز

40



Arabian Journal of Scientific Research

تقييم فاعلية المُخثرات الطبيعية في معالجة مياه الصرف الصحي المُتأتية من مصانع النسيج: دراسة نجاعة التقنية عبر التحاليل الفيزيوكيميائية والسُّمية الخلوية

أميرة الوسلاتي¹، نصرّة المثناني¹، الهادي بن منصور^{1*}

¹وحدة البحث: تحاليل وأَساليب مطبقة في البيئة (UR17ES32) - المعهد العالي للعلوم التطبيقية والتكنولوجيا بالمهدية، جامعة المنستير، تونس

Email: hdbenmansour@gmail.com*

الملخص

يُعتبر قطاع النسيج في تونس قوةً دافعةً للاقتصاد الوطني. ومع ذلك، فإن هذا القطاع يستهلك كميات كبيرةً من المياه العذبة، ومجموعة متنوعة من المواد الكيميائية، وبالتالي تُشكل مياه الصرف الصحي المُتأتية من قطاع النسيج تهديداً بيئياً. والغرض من هذه الدراسة هو البحث عن المُلوّثات الموجودة في مياه الصرف الصحي التي تم جمعها من ثلاثة مصانع للنسيج والتحقيق في تأثيرها على البيئة. وأظهرت التحاليل الفيزيوكيميائية (COD، BOD، TSS... إلخ) وجود نسبة عالية من المُلوّثات في العينات المُجمّعة، كما كشف التحليل الكروماتوغرافي بواسطة UPLC-MS/MS عن وجود صبغة ثلاثي فينيل ميثان (الكريستال البنفسجي) في عينة واحدة. ويمكن أن يؤدي وجود المُلوّثات الكيميائية في مياه الصرف الصحي لقطاع النسيج إلى تأثيرات ضارة على النظام البيئي. في هذا السياق، تم إجراء تقييم للسُّمية البيئية، باعتماد اختبار السُّمية خارج الجسم (*in vitro*) في أنظمة الخلايا حقيقية النواة (اختبار المذنب). ولم نلاحظ أي آثار ذات صلة بيولوجية لأي من العينات المُختبرة. وأظهرت النتائج أيضاً أن عملية معالجة المياه المُستعملة باعتماد تقنية التخرتر والتلبد لا تقلل من تركيز المُلوّثات. ولهذا السبب سعينا إلى استخدام مواد تخرتر طبيعية كمسحوق ألواح الثين الشوكي *Opuntia ficus indica* ومسحوق قشور الباذنجان *Solanum melongena*. وأوضحت النتائج أن المعالجة باستخدام هذين المُخثرين كانت فعّالة في تقليل تركيزات مؤشرات التلوث والسُّمية الجينية للعينات. وأبرزت نتائج التحاليل أن التركيز 0.8 غم/لتر مكن من الحصول على أفضل النتائج بالنسبة لجميع المُخثرات الطبيعية المُستعملة. بعد مقارنة النتائج، لاحظنا أن مسحوق ألواح الثين الشوكي كان تأثيره ملحوظاً في تقليل تركيزات مؤشرات التلوث؛ حيث تراوحت مختلف القيم بين BOD (63-119 مغ/لتر)، COD (97-204 مغ/لتر) وTSS (14-64 مغ/لتر)، كما أنه أظهر النسب الأعلى والأفضل في إزالة المُلوّثات (89.78%-92.87%).

الكلمات المفتاحية: الصرف الصحي، المُلوّثات، اختبار حيوي، سُّمية، مخثر طبيعي، سموم بيئية.

Title:

Evaluating the effectiveness of natural coagulants for textile industry wastewater treatment: a study of the technique efficacy via physicochemical and cytotoxic analysis

Amira Oueslati¹, Nosra Methneni¹, Hedi Ben Mansour^{1*}

¹Research Unit, Analysis and Processes Applied on the Environment (UR17ES32), Higher Institute of Applied Sciences and Technology of Mahdia, University of Monastir, Tunisia

Received 16 May 2023; accepted 24 December 2023; published 30 April 2024

© 2024 The Author(s), licensee HBKU Press. This is an Open Access article distributed under the terms of the Creative Commons Attribution License CC BY 4.0 (<https://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>), which permits unrestricted use, distribution and reproduction in any medium, provided the original work is properly cited.

Cite this as: Oueslati A, Methneni N, Ben Mansour H. Evaluating the effectiveness of natural coagulants for textile industry wastewater treatment: a study of the technique efficacy via physicochemical and cytotoxic analysis. Arabian Journal of Scientific Research 5:1.1. <https://doi.org/10.5339/ajsr.2024.1>

Abstract

The textile sector is a cornerstone of the Tunisian economy. However, this sector consumes significant volumes of fresh water and a wide variety of chemicals. Accordingly, derived wastewater is causing environmental disturbance. The objective of this study is to search for contaminants present in the finishing wastewater obtained from three textile industries and to investigate their environmental impact. The physicochemical analysis (COD, BOD, TSS, etc.) revealed a high pollutant load within the effluents collected from the three textile industries under investigation. Likewise, chromatographic analysis by UPLC-MS/MS revealed the presence of triphenylmethane (crystal violet) in one sample. The presence of micropollutants in textile wastewater could induce harmful effects on environmental flora and fauna. In this context, an ecotoxicological evaluation, *in vitro* bioassays (the comet test), was carried out. Results didn't show any biologically relevant effects for all tested samples. The results also revealed that the coagulation-flocculation treatment process adopted by the textile industries is unable to reduce the pollutant load. For this reason, we have sought to use natural coagulants prepared from cactus *Opuntia ficus indica* and eggplant *Solanum melongena*. The results showed that the treatment using these two biocoagulants was effective in reducing the pollutant load and the genotoxicity of the effluents. The best results of coagulation-flocculation were obtained with the concentration of 0.8 g/L for all natural coagulants. After comparing the results, we noticed that cactus powder had a significant effect on reducing the concentrations of pollution indicators, different values ranged between BOD (63-119 mg/l), COD (97-204 mg/l) and TSS (14-64 mg/l). Moreover, it showed the highest percentages and the best in removing colorants (89.78%-92.87%).

Keywords: textile effluents, textile dyes, bioassays, toxicity, biocoagulants, ecotoxicology

الشُّحنة السالبة للأجسام الغروية وتكتلها في مياه الصرف الصحي.¹⁷ في حين أنّ مرحلة التلبد هي عملية فيزيائية ترتكز على تشكيل كتل أكبر حجماً ممّا يُؤدّي إلى ترسيبها واستقرارها في قاع الإناء.¹⁸ تُعتبر كلوريد الحديد وكلوريد الألومنيوم وبولي كلوريد الألومنيوم من المخثرات الكيميائية المتعارف عليها في معالجة المياه المستعملة المتأثية من مصانع النسيج.^{15,19,20}

بيد أنّ استخدام هذا النوع من المخثرات الكيميائية له العديد من السلبيات، نذكر منها تكاليف التشغيل الباهظة، عدم فعالية هذه المركبات في المياه ذات درجة الحرارة المنخفضة، المشاكل البيئية المرتبطة بطرق التخلص من الحمأة الناتجة، التأثير على الرقم الهيدروجيني للمياه المعالجة، والآثار الضارة على صحة الإنسان مثل السرطنة، ومرض الزهايمر، وخرف الشيخوخة، وانسداد الأمعاء، وضعف الذاكرة.^{21,22,23} علاوةً على ذلك، فإنّ استخدام جرعات زائدة من مخثرات الألومنيوم أثناء المعالجة قد يؤدي إلى ترسب كميات عالية من هذه المواد في مياه الصرف المعالجة، والتي يمكن أن يكون لها تأثيرات سمية بيئية على الكائنات المائية والأسماك والخضراوات.^{24,25}

في الوقت الحالي ونظراً لسمية المخثرات الكيميائية، هنالك الكثير من الأبحاث الجارية لتطوير مواد تخثر بديلة تكون غير مكلفة، ومتوفرة، وقابلة للتحلل البيولوجي، وتكون خاصّةً صديقة للبيئة. في هذا السياق، استُخدمت مواد تخثر طبيعية مختلفة لمعالجة مياه الصرف الصحي المتأثية من مصانع النسيج مثل مسحوق بذور *Citropsis ariculata*²⁶، وبذور البابايا،²⁷ وبذور *Azadirachta indica*^{28,29}، ومسحوق بذور الذرة،³⁰ وبذور المورينجا أوليفيرا.³¹ في جدول 1 تمّ تفصيل مدى فاعلية بعض المخثرات الطبيعية في معالجة مياه الصرف الصحي المتأثية من قطاع النسيج.

حظيت نبتة الصبار *Cactus Opuntia ficus indica* باهتمام كبير لدى الباحثين في مجال معالجة المياه المستعملة باعتبارها مادة طبيعية رخيصة الثمن وقابلة للتحلل. وتنمو هذه النبتة بكثرة في مناخ البلاد التونسية وكذلك في مناطق أخرى كثيرة من العالم. وتُفيد الأبحاث العلمية أنّ أنواع الصبار المختلفة تلعب دور المُمتزّات في إزالة الأصباغ^{32,33} والمعادن الثقيلة.^{34,35} كما أنّ استعمالها كمُخثر طبيعي لإزالة التعكّر، ومحتوى الأكسجين البيولوجي (BOD) ومحتوى الأكسجين الكيميائي (COD) من مياه الصرف الصحي المتأثية من المدابغ.³⁶ في المقابل لا يوجد سوى عدد قليل من الدراسات العلمية التي بحثت في مدى فاعلية استخدام مسحوق نبتة الصبار كمُخثر طبيعي لمعالجة مياه الصرف الصحي المتأثية من قطاع النسيج.^{37,38}

1- المقدمة

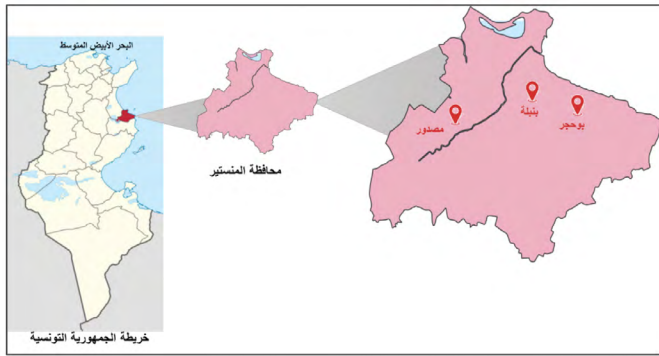
تُمثّل صناعة النسيج أحد أهم القطاعات الاقتصادية في الجمهورية التونسية؛ حيث يوجد بها أكثر من 2086 مصنعاً للنسيج، وتتركز أغلب هذه المصانع (80%) بشكل رئيسي على الشريط الساحلي للبلاد التونسية، كما تُعتبر محافظات المُنستير وسوسة والمهدية من أهم وأقدم مراكز الطباعات النسيجية والتي تحظى بطلب دولي كبير.¹

عادة ما ترتبط صناعة النسيج باستهلاك مرتفع للمياه؛ إذ إنه على سبيل المثال لصبغ 1 كغ من القطن نحتاج تقريباً إلى 150 لتراً من الماء ممّا يُنجر عنه صرف كميات كبيرة من المياه المستعملة.² وقد وصفت البحوث السابقة التركيبة الكيميائية لهذه المياه المُستعملة على أنها معقدة؛ إذ تحتوي على مركبات مختلفة من الأصباغ، والمعادن الثقيلة السامة، والأمينات المسببة للسرطان، ومواد مبيضة، ومواد غير عضوية، والمُنظفات، والأملاح، والمُبيدات الحيوية، والمُذيبات، والمُليّنات.³

ويكمن خطر هذه المركبات السامة في ثباتها في مياه الصرف الصحي للنسيج والتي يتمّ التخلص منها في المحيط البيئي المجاور ممّا يتسبب في تلوث المياه السطحية والجوفية، وهو ما يُعرض صحة الحيوانات والنباتات والإنسان للخطر في حال لم يتم تطبيق تقنية المعالجة المناسبة.⁴ ووثقت العديد من الأبحاث العلمية السابقة العلاقة بين المخاطر السمية الخلوية والجينية المرتبطة بمخلفات هذه المياه المستعملة،⁵ والطفرات، والسرطنة،⁶ واضطرابات الغدد الصماء،⁷ ومشاكل في التكاثر؛⁸ وبالتالي، أصبح هنالك حاجة مُلحة لمعالجة هذه المياه المستعملة من أجل إزالة المُلونات والمواد السامة. وذكرت المقالات العلمية السابقة العديد من تقنيات المعالجة الفيزيوكيميائية مثل التخثر والتلبد،⁹ والامتزاز،¹⁰ وعمليات الأكسدة المتقدمة،¹¹ والمعالجة البيولوجية،¹² وتكنولوجيا الأغشية.¹³ وتعتبر تقنية التخثر والتلبد من بين أكثر التقنيات اعتماداً لإزالة الجزيئات السامة من مياه الصرف الصحي للنسيج وذلك نظراً لكفاءتها العالية في إزالة الأصباغ والألوان، والمواد العضوية والمواد الصلبة العالقة ممّا يؤدي إلى انخفاض نسبة تعكّر مياه الصرف الصحي.^{14,15}

ويرتكز مبدأ المعالجة الفيزيوكيميائية باعتماد تقنية التخثر والتلبد على تغيير الحالة الفيزيائية للأجسام العالقة والمادة الغروية، وذلك عن طريق إضافة مواد كيميائية تسمح بتكوين تجمعات يتم التخلص منها من خلال الترسيب.¹⁶ في الواقع، خلال عملية المعالجة، تكون كلتا المرحلتين (التخثر والتلبد) مترابطتان. ومرحلة التخثر هي عملية كيميائية ترتكز على تحييد

المرجع	نجاحة تقنية التخثر والتلبد			المخثر الطبيعي
	إزالة المُلوثات (%)	إزالة COD (%)	إزالة العُكارة (%)	
43	96.7	-	-	<i>Acanthocereus tetragonus</i>
44	-	58.3	85.4	<i>Cactus Cereus peruvianus</i>
45	88.4	78.2	82.6	<i>Cactus Opuntia ficus-indica</i>
46	89	80	93	<i>Furcraea sp.</i>
47	98.8	92.0	92.3	بذور <i>Moringa oleifera</i>



شكل 1. مراكز جمع عيّنات مياه الصرف الصحي الصناعي.

جدول 2: المعلومات الرئيسية عن المصانع النسيجية الثلاث من محافظة المنستير التي تم تقييمها في الدراسة الحالية.

المصنع	بوحجر	مصدر	بنبله
مادة النسيج	ألياف طبيعية (قطن)	ألياف كيميائية (البوليستر)	ألياف طبيعية (قطن)

2-2 التحاليل الفيزيوكيميائية للمياه قبل وبعد المعالجة

أُجريت التحاليل الفيزيوكيميائية لمياه الصرف الصحي للنسيج بواسطة جهاز PASTEL UV (Secomam, Alès, France) الذي يُمكن من قياس ستة معايير في الوقت نفسه، وهي كالتالي: المواد العالقة (TSS)، محتوى الأكسجين الكيميائي (COD)، محتوى الأكسجين البيولوجي (BOD)، الكربون العضوي الكلي (TOC)، النترات (NO_3^-) والهالوجين العضوي القابل للامتصاص (AOX). وتم قياس درجة تعكّر المياه بواسطة جهاز محمول من طراز AQUALYTIC (Dortmund, Germany)، بالإضافة لهذه المعايير تمّ تحديد الموصلية الكهربائية.

وتمّ الحصول على الطول الموجي المُميّز لكلّ عينات مياه الصرف الصحي عن طريق المسح في النطاق المرئي باستخدام مقياس الطيف الضوئي (Pharmacia Biotech Novaspec II Spectrophotometer, Netherlands). وكانت الأطوال الموجية المُثلى (كحدّ أقصى) 425 نانومتر، 550 نانومتر و625 نانومتر على التوالي بالنسبة إلى عينات مصنع بوحجر ومصدر وبنبله.

يتم إنتاج الباذنجان *Solanum melongena* على نطاق واسع في تونس وفي دول أخرى مثل الهند، والصين، وفرنسا، والولايات المتحدة الأمريكية، وإيطاليا، ومصر، وإسبانيا، وتركيا. وتُعتبر قُشور الباذنجان *Solanum melongena* جزءاً من النفايات المُنتجة خلال مرحلة الإنتاج الصناعي، والتي تكون عادة بلا أي مصلحة تجارية. وفي الآونة الأخيرة، تبين مدى فاعلية هذه القشور كُمُتزازات في معالجة المياه لإزالة العديد من المعادن الثقيلة^{39,40} والزيوت.⁴¹ علاوةً على ذلك، أفادت إحدى الدراسات أيضاً عن استخدام قشور الباذنجان لإزالة الأصباغ النسيجية في المحاليل المائية⁴² ولكن تبقى الحاجة مُلحة للقيام بالمزيد من الأبحاث للتحقق من مدى فاعلية قشور الباذنجان كمخثر طبيعي لمياه الصرف الصحي للنسيج.

عُلمياً اختفاء اللّون خلال أو بعد عملية المعالجة لا يُمكن اعتباره معياراً كافياً ولا يُمكن الاعتماد عليه للحكم على مدى تلوث مياه الصرف الصحي المُتأينة من مصانع النسيج.¹ في هذه الحالة، قد تكون الاختبارات الحيوية أداة قوية في مراقبة المياه المستعملة المعالجة وتقييم مدى فاعلية تقنية المعالجة. في الواقع، الاختبارات الحيوية ليست إلا مقارنة تكاملية لقياس نسبة سُمية مياه الصرف الصحي، ولكن لا تُمكن من شرح نوعية أو أصل المواد الكيميائية المسببة للسُمية. لذلك، أصبح من الضروري، دمج الاختبارات الفيزيوكيميائية والحيوية للتنبؤ بمخاطر وسُمية المركبات العضوية وغير العضوية المختلفة الموجودة في مياه الصرف الصحي.

2- المواد وطرق البحث

2-1 أخذ العينات

تمّ جمع عينات مياه الصرف الصحي النسيجي غير المعالجة من ثلاثة مصانع مختلفة للنسيج، تقع هذه المصانع في ثلاث بلدات متجاورة (بوحجر، مصدر، بنبله) من محافظة المنستير- تونس (شكل 1). يعرض جدول 1 المعلومات الأساسية المتعلقة بالمواد الأولية النسيجية المستخدمة من قبل كلّ من المصانع الثلاثة.

تمّ جمع العينات اللحظية من مياه الصرف الصحي للنسيج غير المعالج عن طريق الغمر الكليّ لزجاجة معقمة داكنة اللون سعة 2 لتر، وذلك بجعل فتحة الزجاجة في مواجهة التيار المائي. تم ترك مسافة تقريبية بـ 2.5 سم بين العينة وغطاء الزجاجة، ثم نُقلت العينات مباشرة وفي وقت قصير إلى المختبر لإجراء التحاليل اللازمة.

الأداء - مطياف كتلة ترادفي (UPLC-MS/MS)

استُعملت تقنية كروماتوغرافيا السائلة فائقة الأداء - مطياف كتلة ترادفي (UPLC-MS/MS) (Waters, Mlifford, MA, USA) لتحديد تراكيز 25 أميناً عطرياً، 06 ألكيلفينول وبيسفينول و05 ملونات من نوع ثلاثي فينيل ميثان (بنفسجي كريستالي (Crystal violet)، بنفسجي كريستال ليوكو (Leuco-crystal violet)، ملاشيت الأخضر (Leuco-malachit)، ليوكو ملاشيت الأخضر (Leuco-malachit green) والأخضر اللامع (Brilliant green). وتمت عملية البحث في عينات المياه غير المعالجة.

6-2 اختبار السُمِّية خارج الجسم (in vitro) في أنظمة الخلايا حقيقية النواة (اختبار المذنب)

تمت عملية اختبار السمية خارج الجسم وفقاً لبروتوكول^{51,50}. وتم زرع خلايا من نوع C3a على طبق متكون من 12 بئراً بكثافة 2×10^5 خلية لكل بئر. وحُضنت الخلايا لمدة 24 ساعة في درجة حرارة 37 درجة مئوية و5% من ثاني أكسيد الكربون. بعد ذلك، تم التخلص من محلول النمو، وتمت إضافة عينات المياه المعالجة وغير المعالجة بتركيزات مختلفة (25%، 50%، 100%). بعد مرور 24 ساعة من الحضنة، اتضح أن الخلايا كانت قد تعرضت لمفعول الترسين، حيث تم بعد ذلك إضافة محلول PBS وحفظ الخلايا في الجليد؛ لتجنب تلف الحمض النووي ومنع أي عملية تفاعل لإصلاحه. هذه العملية كانت متبوعة بإضافة 50 ميكروتر من الخلايا تم خلطها مع 600 ميكروتر من الأغاروز (0.8%) في نقطة انصهار منخفضة. و75 ميكروتر من مزيج الخلايا (درجة انصهار منخفضة) تم فرزها على شرائح مطلية مسبقاً بالأغاروز (1%) في نقطة انصهار عادية. بعد ذلك، تم غمر الشرائح في محلول تحلل متكوّن من (2.5 مولير كلوريد الصوديوم (NaCl)؛ 001 ملي مولار من حمض إيثيلين ثنائي الأمين (EDTA) في أس هيدروجيني يساوي 10؛ 10 ملي مولار من ثلاثي أمين الميثان (TRIS)؛ 1% من محلول X Triton 100 و10% من محلول ثنائي ميثيل السلفوكسيد (DMSO) وتركها في درجة حرارة 4 درجات مئوية طوال الليل. في اليوم التالي، تم تحضير الشرائح في محلول قلوي متكوّن من (0.3 مولير من هيدروكسيد الصوديوم (NaOH))، 1 ملي مولار حمض إيثيلين ثنائي الأمين (EDTA) في أس هيدروجيني يساوي 13، وذلك لمدة 40 دقيقة من أجل السماح للحمض النووي بالذوبان. وتم إجراء التهجير الكهربائي في نفس المحلول القلوي لمدة 20 دقيقة. المرحلة التالية كانت تحييد الشرائح ثلاث مرّات لمدة خمس دقائق للمرّة الواحدة، وذلك باستعمال المحلول المنظّم ثلاثي أمين الميثان (TRIS) بتركيز 0.4 مولير وأس هيدروجيني يساوي 7.5. وتم تجفيف الشرائح في الإيثانول المثلج، ثم تركت طوال الليل لتجفّ في الهواء الطلق ثم لُوتت بهلام أحمر. وتم التقاط صور الخلايا بواسطة المجهز التلقائي (Zeiss Axioskop 20; Carl Zeiss, Microscope Division, Germany) وقُمت باستعمال إيثيل ميثان سلفونات (EMS) بتركيز 0.5 ملي مولار كعنصر إيجابي للمقارنة. وأعدت شريحتان لكل حالة، و100 خلية (مذنبات الحمض النووي) بمعدل 50 خلية لكل شريحة. والاختلافات بين المجموعة المعالجة ومجموعة المقارنة العلاج والسيطرة تمت باستخدام الاختبارات غير البارامترية MannWhitney U.

خلال هذه التجربة تم استعمال نوعين من النباتات لمعالجة مياه الصرف الصحي المتأتية من مصانع النسيج وهي كالاتي:

النوع الأول: التين الشوكي (*Opuntia ficus indica*) هو نبات من فصيلة الصبارية، وقد تم حصاد ألواح التين الشوكي من حقل في محافظة المهديّة (تونس) خلال شهر مارس.

النوع الثاني: الباذنجان (*Solanum melongena*) هو نبات عشبي ينتمي إلى عائلة *Solanaceae*، وقد تم شراء الثمار من سوق عام في مدينة المنستير (تونس).

وشُطفت ألواح التين الشوكي وقشور الباذنجان جيداً لإزالة الأتربة والأوساخ العاقلة باستعمال ماء الصنبور ثم الماء المقطر وتقطيعهما إلى قطع صغيرة الحجم، مثل ما هو مبين في بحث Shilpa وآخرين⁴⁸ ثم تجفيفهم في الفرن في 60 درجة مئوية لمدة 24 ساعة. تم طحن المواد النباتية المجففة من أجل الحصول على مسحوق ناعم؛ حيث تم بعد ذلك غربلتها من خلال غربال 0.2 مم وتخزينها في زجاجتين معقمتين.

4-2 عملية معالجة مياه الصرف الصحي باستعمال تقنية التبخّر والتبلد

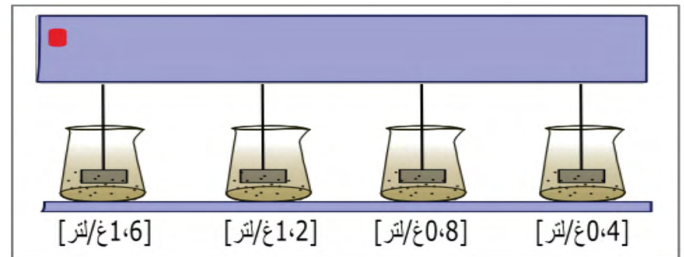
تم اعتماد البروتوكول التالي المُفصّل في الورقة البحثية ل⁴⁸ من أجل معالجة مياه الصرف الصحي المتأتية من مصانع النسيج، وذلك باستعمال مواد تخثر طبيعية من أصل نباتي. وتمت عملية المعالجة في حرارة الغرفة، حيث تم استخدام منضدة اختبار من نوع Jar-test (VELP, JLT4, USA)، متكونة من أربعة دوارق، وتمت إضافة 500 مل من المياه غير المعالجة (الأس الهيدروجيني يساوي 7) في كل دورق، ثم تمت إضافة تركيزات صاعدة (0.4، 0.8، 1.2، 1.6 غ/لتر) من مسحوق الصبار ومسحوق قشور الباذنجان (شكل 2). في بداية التجربة تم ضبط سرعة التحريك على 100 دورة في الدقيقة لمدة دقيقة واحدة (التحريك السريع) و30 دورة في الدقيقة لمدة 10 دقائق (التحريك البطيء). بالتوازي مع استعمال المخثرات الطبيعية دون أي معالجة كيميائية مسبقة تم استعمال كبريتات الألومنيوم كمخثر كيميائي تقليدي بنفس التركيزات السابق ذكرها. بعد عملية ترسيب المحاليل، والتي استمرت لمدة 20 دقيقة، تم جمع الطبقة الطافية وتصفيتها؛ لقياس مدى فاعلية المخثرات المُستعملة، قُمت بالتحاليل الفيزيوكيميائية وقياس الامتصاص الضوئي لتحديد نسبة إزالة الملونات باستعمال المعادلة التالية:⁴⁹

$$100 \times \left[\frac{(A_t - A_b)}{A_b} \right] = (\%) \text{ نسبة إزالة الملونات}$$

حيث إنّ:

A_b تساوي قيمة امتصاص المحلول قبل المعالجة

A_t تساوي قيمة امتصاص المحلول بعد المعالجة



شكل 2. معالجة مياه الصرف الصحي باعتماد تقنية التبخّر والتبلد.

1-3 التحليل الفيزيوكيميائية للمياه المستعملة المعالجة وغير المعالجة

يُبيّن جدول 3 نتائج تحاليل عيّنات مياه الصرف الصحي غير المعالجة والمعالجة المُتأبّية من ثلاثة مصانع مختلفة للنسيج بمحافظة المنستير، حيث كما هو مُبيّن في الجدول تراوحت قيم محتوى الأوكسجين الكيميائي (COD)، ومحتوى الأوكسجين البيولوجي (BOD)، والمواد العالقة (TSS)، ودرجة التعكّر والموصلية الكهربائية في النطاقات التالية على التوالي 1595-2104 مغ/لتر؛ 900-552 مغ/ل؛ 46-252 مغ/لتر؛ 255-549 نيفيلوميتريك وحدة تعكّر؛ 9.69-13.89 مليسمنز/سم. سُجّلت أعلى قيم BOD، COD، TSS، العُكارة والموصلية الكهربائية في عيّنة المياه غير المعالجة لمصنع مصدور. كما تجاوزت تركيزات BOD، COD، TSS والموصلية الكهربائية في جميع العيّنات غير المعالجة التي تمّت دراستها المعايير الخاصة بالمياه المستعملة لقطاع النسيج التي وضعتها السلطات التونسية، باستثناء مستوى المواد العالقة في مياه الصرف والتي تم جمعها من مصنع بنبلّة. تمّت معالجة المياه المستعملة عن طريق اعتماد تقنية التخر والتلبد، وذلك باستخدام تركيزات متفاوتة من كبريتات الألومنيوم، ومسحوق ألواح الثين الشوكي *Opuntia ficus indica* ومسحوق قُشور الباذنجان *Solanum*

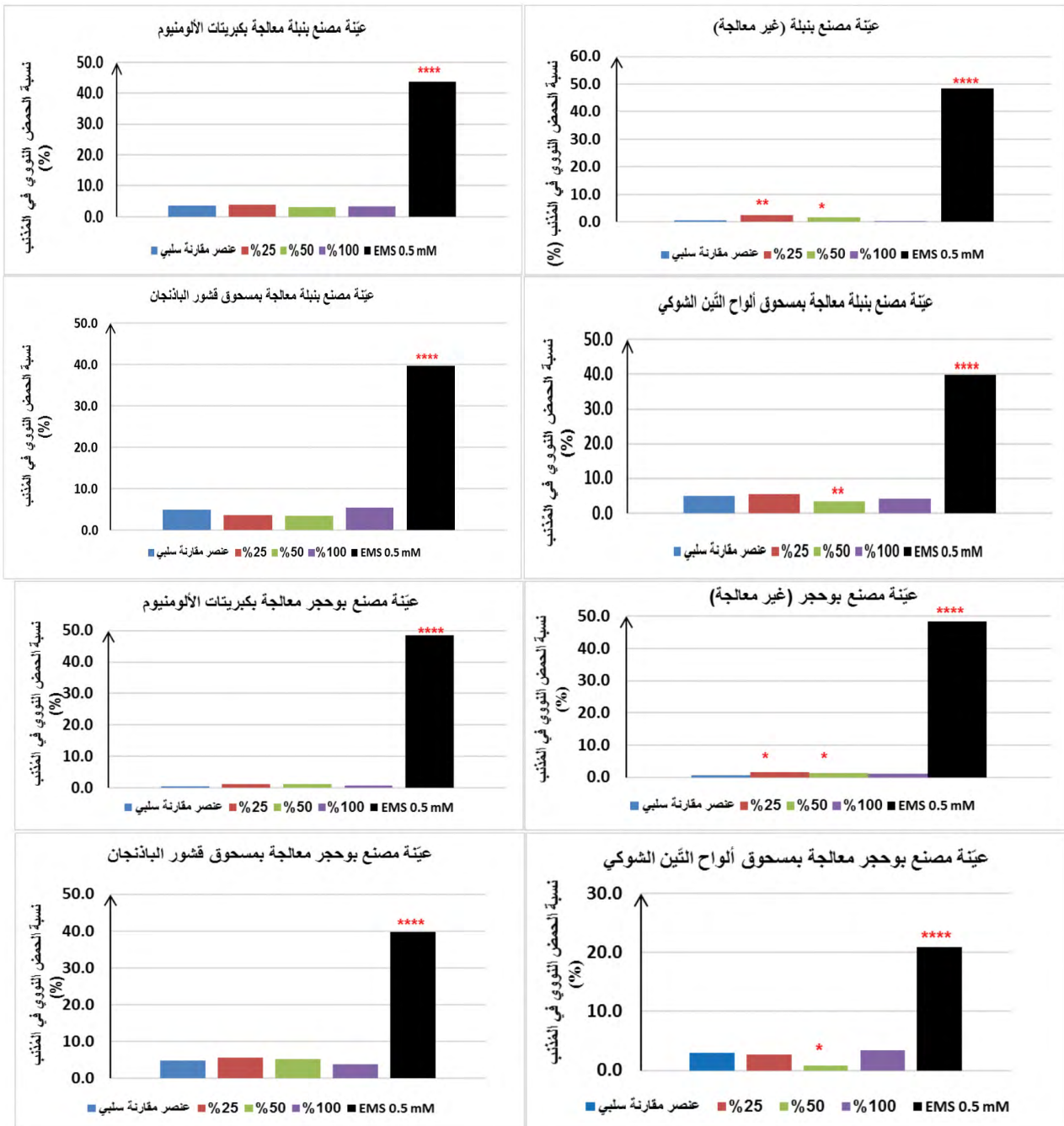
جدول 3: تأثير مختلف المُخثرات المُستعملة في معالجة مياه الصرف الصحي على قيم مؤشرات التلوّث.

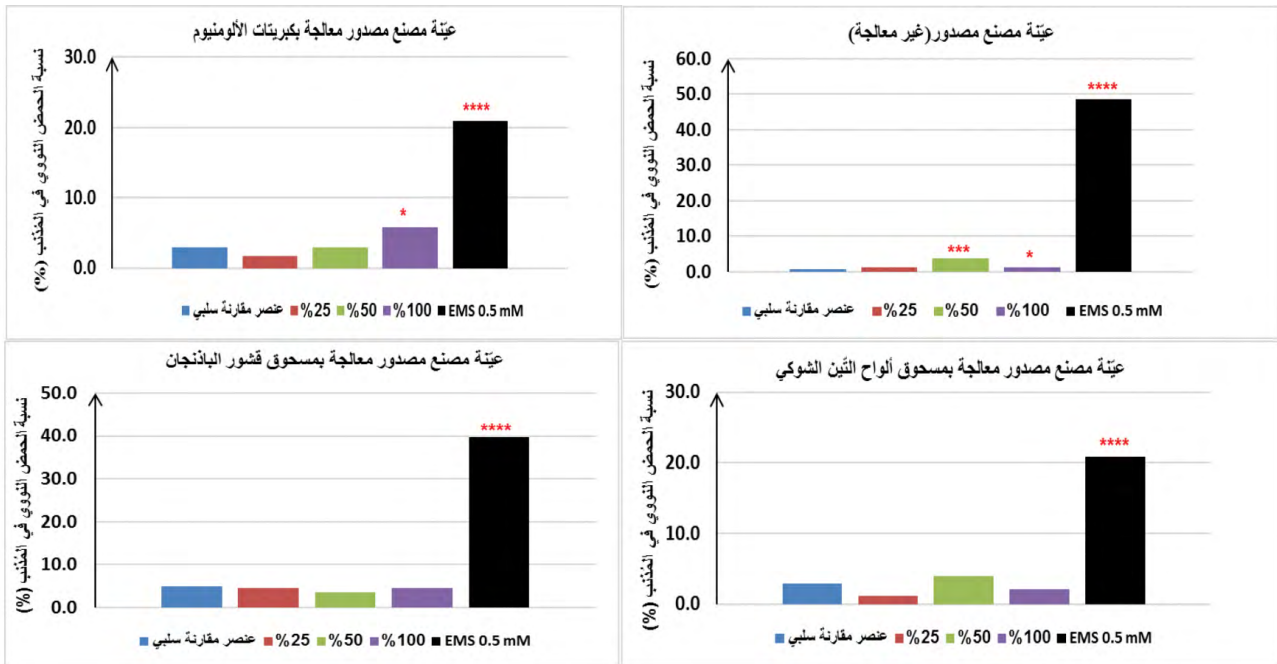
المؤشر العيّنة	محتوى الأوكسجين البيولوجي (BOD) (مغ/لتر)	محتوى الأوكسجين الكيميائي (COD) (مغ/لتر)	المواد العالقة (TSS) (مغ/لتر)	درجة التعكّر (نيفيلوميتريك وحدة تعكّر)	الموصلية الكهربائية (مليسمنز/سم)	المُلوثات إزالة (%)
بوحجر (غير معالجة)	4±894	6±1806	2±445	8±329	0.02 ± 9.69	0
بوحجر (كبريتات الألومنيوم)	2±447***	5±775***	4±210***	3±153**	7.44 ± 0.23**	2.36±63.68***
بوحجر (ألواح الثين الشوكي)	5±85***	3±97***	1±21***	0±4***	1.08 ± 0.11***	3.14±89.78***
بوحجر (قشور الباذنجان)	5±144***	3±108***	1±76***	1±24***	2.52 ± 0.2***	2.00±78.18***
مصدور (غير معالجة)	±900 3	± 2104 6	6±604	6±549	0.38±13.89	0
مصدور (كبريتات الألومنيوم)	3±552***	10±1009***	9±408***	4±244**	0.18±10.10**	1.76±70.9***
مصدور (ألواح الثين الشوكي)	4±119***	5±204***	4±64***	1±15***	0.35±2.37***	0.79±92.87***
مصدور (قشور الباذنجان)	5±239***	4±280***	5±105***	3±73***	0.15±4.13***	2.67±73.46***
بنبلّة (غير معالجة)	3±552	5±1595	3±252	9±255	0.04±12.09	0
بنبلّة (كبريتات الألومنيوم)	4±272***	5±975***	3±165***	4±134**	0.25±11.27**	2.36±61.94***
بنبلّة (ألواح الثين الشوكي)	3±63***	6±120***	2±14***	0±9***	0.36±1.6***	2.22±90.2***
بنبلّة (قشور الباذنجان)	3±107***	220***± 5	2±68***	3±72***	0.15±2.57***	0.98±70.05***
*القيم الحدية التونسية	400	1000	400	-	5	-

القيم الحدية التي وضعتها الجمهورية التونسية لتصريف النفايات السائلة من صناعة المنسوجات والملابس في القطاع الهيدروليكي العام⁵⁴

تمَّ اختبار مدى قدرة عَيِّنات مياه الصرف الصحي (المُعَالِجَة وغير المُعالِجَة) في إحداث تَسَمُّم على مستوى الحمض النووي في أنظمة الخلايا حقيقية النواة من صنف C3a عن طريق قياس النسبة المئوية للحمض النووي في ذيل المُنْدَب بعد تعرُّضه لمدَّة 24 ساعة لتركيزات متفاوتة لهذه العَيِّنات. لِكُلِّ عَيِّنَة تمَّ اختبار ثلاثة تركيزات مختلفة (25%، 50%، 100%). في نهاية التجربة، بالرجوع للنظر لاختبار NRU، لم تتسبب أيُّ من هذه التركيزات في إحداث أيُّ خطر خلوي للخلايا (النتائج غير معروضة). على الرغم من وجود فارق إحصائي في نسبة تلف الحمض النووي للمُنْدَب بالمقارنة مع مجموعة المقارنة السلبية، إلا أنَّ هذه التغييرات لا تعتبر ذات صلة بيولوجية؛ حيث إنَّها كانت محدودة من حيث الحجم، والأهم من ذلك أنَّ هذه التغييرات لم تعتمد على التركيزات المتفاوتة للعَيِّنات (شكل 3).

خلال التجربة تمَّ استعمال تقنية UPLC-MS/MS لتحديد تركيزات 25 أميناً عطرياً، 06 ألكيلفينول وبيسفينول و05 مُلُونات من نوع ثَلَاثِي فينيل ميثان في جميع العينات المعالجة وغير المعالجة. وأبرزت النتائج أنَّ من بين جميع هذه المُرْكَبات، تم الكشف فقط عن وجود صبغة الكريستال البنفسجي (Crystal Violet (CV)) في العينة غير المعالجة لمصنع مصدور بتركيز 0.015 ميكروغرام/لتر. والمعالجة باستعمال كبريتات الألومنيوم سمحت بتخفيض جزئي لهذا المُلُون؛ حيث انخفض تركيزه إلى 0.006 ميكروغرام/لتر. علاوةً على ذلك، لم يتم الكشف عن هذه المُلُونات في عَيِّنات المياه المعالجة باستعمال مساحيق المخثرين الطبيعيين (ألواح التين الشوكي وقشور الباذنجان).





شكل 3. تأثير مختلف تركيزات العينات المعالجة وغير المعالجة على نسبة الحمض النووي في المذنب في اختبار فحص المذنب في خلايا C3a.

4 - المناقشة

تحتل عملية معالجة مياه الصرف الصحي المتأتمية من مصانع النسيج أولوية كبرى على الصعيد الوطني؛ نظراً لآثارها السلبية المتعلقة من ناحية أولى بالتلوث البصري للبيئة وناحية أخرى بالمخاطر السمية التي يمكن أن تتسبب فيها على المستوى البيئي وبشكل غير مباشر على صحة الإنسان.

بصفة عامة تقوم مصانع النسيج بتطبيق عملية معالجة فيزيوكيميائية (التخثر- التلبد)؛ للتخلص من المواد السامة المنتجة والمُلوثات الموجودة في هذه المياه. ومع ذلك، فإن المناقشات حول القضايا البيئية والصحية المتعلقة باستعمال المخثرات الكيميائية خلال عملية المعالجة مهّدت الطريق من أجل تطوير مخثرات طبيعية جديدة. خلال هذه الدراسة قمنا باختبار كفاءة نوعين من المخثرات الطبيعية وهما ألواح التين الشوكي *Opuntia ficus indica* وقشور الباذنجان *Solanum melongena*. وشمل هذا الاختبار قدرة هذه المخثرات في إزالة الملوثات وكذلك السُموم من مياه الصرف الصحي المتأتمية من ثلاثة مصانع مختلفة للنسيج بمحافظة المنستير التي تقع بالبلاد التونسية. خلال هذا البحث العلمي قُمنّا بتحديد تركيزات مختلف مؤشرات التلوث البيئي في عينات المياه المستعملة. وتُعتمد قيم محتوى الأكسجين البيولوجي BOD كمؤشر الأكثر صلة بالتلوث البيئي يعكس كمية الأكسجين التي تتطلبها الكائنات الحية المجهرية من أجل التحلل البيولوجي للمواد العضوية الموجودة في عينات المياه، بينما يُشير المؤشر COD إلى كمية الأكسجين المطلوبة من أجل الأكسدة الكيميائية للمواد العضوية وغير العضوية الموجودة في مياه الصرف الصحي.

وبيّنت النتائج أنّ هذه القيم (COD وBOD) المُسجّلة تجاوزت المعايير الحديثة التونسية وكانت أيضاً أعلى من القيم المُسجّلة سابقاً لمياه الصرف الصحي المتأتمية من مصانع النسيج التونسية.^{55,56,57} وفي دراسة Mnif وآخرون⁵⁸ كانت القيم المُسجّلة أكبر بكثير من القيم المسجلة في البحث الحالي. وقد يُنسب هذا التباين في القيم إلى نوعية تقنية المعالجة المُعمّدة وكذلك إلى مدى نجاعتها قبل صرف المياه المستعملة في الوسط البيئي. وحسب الخبراء قد يؤدي ارتفاع مستويات BOD إلى موت الكائنات

الهوائية بسبب نقص الأكسجين الحاد،⁵⁹ كما أرجعوا أسباب القيم العالية ل COD إلى التركيزات الكبيرة للمركبات الصناعية المُستعملة مثل المنظفات والملينات، والمواد الكيميائية للصبغات غير القابلة للتحلل، وكذلك استعمال الفورمالديهايد كعامل مثبت للصبغة، وقد ارتبطت هذه التركيزات بالقدرة السمية لهذه النفايات السائلة.⁶⁰ لذلك، يُحذّر العلماء من العواقب البيئية الوخيمة لهذه المُخلفات الصناعية؛ حيث إنها تحدّ من نسبة الأكسجين المذاب في الماء، ممّا قد يُشكّل تهديداً للكائنات المائية.⁶¹ وحسب بحث رقم⁶² تُمثّل المواد الصلبة العالقة (TSS) الملوثات الصلبة التي تكون طافية على سطح مياه الصرف الصحي أو معلقة فيها. وأبرزت نتائجنا أنّ تركيزات TSS تجاوزت القيم الحديثة التونسية، باستثناء العينة غير المعالجة لمصنع بنبله. وفي النشريات العلمية السابقة، في الأبحاث رقم 63، 67، 75 تمّ ذكر وجود تركيزات TSS في عينات مياه الصرف المتأتمية من مصانع نسيج نيجيرية وجنوب إفريقية أعلى من نظيرتها المُسجّلة في البحث الحالي. تمّ ربط ارتفاع تركيزات TSS بالاستعمال المُكثّف للمواد الكيميائية المثبتة للصبغات وكذلك الانحلال الجزئي للألياف.⁶⁴

وتُعرف دراسة رقم 60 العُكارة على أنها مقياس درجة فقدان شفافية المياه بسبب وجود الأجسام العالقة. حيث بيّنت أنها تكون نتيجة لوجود المواد الغروانية الناتجة عن عمليات التلوين والصبغة. وتراوح مستويات العُكارة في العينات الثلاثة غير المعالجة من 255 إلى 549 نيفيلوميتريك وحدة تعكر، بيد أنّ السلطات التونسية لم تقم بوضع قيم حدية لهذا المؤشر. وبمقارنة نتائجنا مع نتائج دراسات هندية ونيجيرية سابقة تبين أنّ درجة التعكر المُسجّلة في نفس نوعية المياه كانت أقل من نتائج دراستنا^{60, 26} في الواقع، ارتفاع درجة التعكر تعيق عمليات التركيب الضوئي للكائنات الحية البحرية، وبالتالي يجب قياسها ومعالجتها بعناية قبل التخلص النهائي من مياه الصرف الصحي.⁶⁰ ويمكن تعريف الموصلية الكهربائية على أنها مقياس لقدرة الماء على تمرير التيار الكهربائي وتتأثر بوجود المواد الصلبة والأملاح الذائبة.⁶⁴ وقيم الموصلية الكهربائية المسجلة تجاوزت أيضاً القيم الحديثة التونسية لكنها كانت متوافقة مع تلك الآنف ذكرها لعينات مياه الصرف الصحي للنسيج في الهند والباكستان.^{64,65} ووجود كميات عالية من الأملاح

في المياه تتسبب في إجهاد تناضحي في منطقة الجذور بالنسبة للنباتات مما يجعل عملية امتصاص الماء صعبة.⁶⁴ وقد لوحظ وجود تباين واسع في تركيزات مؤشرات مياه الصرف الصحي المتأثية من مصانع مختلفة للنسيج والتي تعود أسبابها بالأساس إلى تعقيد المواد الخام المستخدمة في صناعة المنسوجات.⁶⁶ وبصفة عامة، كانت جميع الخصائص الفيزيوكيميائية للعينات الثلاثة غير متوافقة مع المعايير التونسية؛ مما يجعل منها ملوثة للبيئة ومضرة بصحة الإنسان في حال تم التخلص منها دون معالجة مسبقة.

في هذا السياق، قمنا بدراسة تأثير المعالجة بتقنية التخثر والتلبد باستخدام مسحوق ألواح التين الشوكي *Opuntia ficus indica* وقشور الباذنجان *Solanum melongena* كمخثرين طبيعيين ومقارنة نجاعتهما مع المخثر الكيميائي كبريتات الألومنيوم. ويعتبر Nourmoradi وآخرون⁶⁶ أنه عندما تكون تركيزات المخثرات مرتفعة جداً أو منخفضة جداً، تسبب في عدم كفاءة المعالجة في إزالة المواد الكيميائية، وهو ما يُفسر أن التركيز الأمثل للمخثرات المُعمّدة في هذه التجربة كان في حدود 0.8 جم/لتر، والذي مكن من الحصول على أفضل النتائج. وبالاعتماد على فاعلية المخثرات في تخفيض تركيزات BOD، COD، TSS، والتعكر، والموصلية الكهربائية، ونسبة إزالة الملوثات، اتضح أن مسحوق ألواح التين الشوكي كان المخثر الأكثر فاعلية يليه مسحوق قشور الباذنجان ثم المخثر الكيميائي كبريتات الألومنيوم. في الواقع، في الدراسات السابقة أثبت مسحوق ألواح التين الشوكي فاعليته كمخثر طبيعي بديل عن المخثر الكيميائي في معالجة مياه الصرف الصحي المتأثية من مصادر مختلفة (الطلاء والنسيج).³⁸ وتوافقت نتائج البحوث السابقة مع نتائج البحث الحالي في إثبات القدرة على التقليل بشكل ملحوظ من تركيزات مختلف مؤشرات تلوث المياه (التعكر، COD، BOD، إلخ).^{36,37} وتكمن هذه الفاعلية الكبرى لهذا المخثر الطبيعي في وجود الكربوهيدرات المعقدة المخزنة داخل الألواح.⁶⁷ وذكرت المراجع العلمية السابقة أن الكربوهيدرات مثل L-rhamnose و Dgalactose و L-arabinose و D-xylose، وبصفة خاصة حمض الجالكتورونيك، والذي يُعتبر المكوّن الرئيسي لمادة البكتين، والموجود بشكل أساسي على شكل مركب كيميائي يلعب دور جسر لامتصاص الجسيمات الغروية.^{68,69,70} وتُرجح دراسة رقم 71 أن آلية التخثر لـ *Opuntia ficus indica* تكون عن طريق الامتزاز والتجسير، حيث تقوم السلسلة الرئيسية والسلاسل الجانبية للكربوهيدرات (السكريات) بربط الجسيمات الغروية مُحدّثة زعزعة في استقرارها، وقد تحدث آلية الامتزاز من خلال تفاعلات ترابط ثنائي القطب والهيدروجين. ونظراً للوزن الجزيئي العالي للكربوهيدرات، يمكن أن تمتد سلاسلهم الطويلة في الوسط المائي وتمتص أكبر عدد من الملوثات، وبالتالي تشكل كتلاً، ترسب في قاع القارورة بسبب تأثير الجاذبية وبالتالي ضمان لفاعلية التخثر.⁷²

كما يُعتقد أيضاً أن الإلكتروليتات الطبيعية (الكاتيونات ثنائية التكافؤ) من وسادات ألواح التين الشوكي مهمة للغاية لنجاعة عملية تخثر المياه التي تحتوي على جزيئات غروانية أيونية.⁷³ وبصفة عامة، تعتبر المجموعات الوظيفية للهيدروكسيل والأحماض الكربوكسيلية والأمينات المكونات الرئيسية والفعالة التي تعزز وظائف المخثرات من أصل نباتي.^{75,74}

إلى حين إنجاز هذا البحث، لم تتمكن من العثور على مصادر تفيد باستخدام قشور الباذنجان سابقاً كمخثر طبيعي لمعالجة مياه الصرف الصحي بشكل عام ومياه الصرف الصحي المتأثية من مصانع النسيج بشكل خاص. وأوضحت نتائج البحث رقم 76 أن قشور الباذنجان تحتوي على نسبة عالية من الألياف، وتحتوي كذلك على مستويات عالية من إجمالي الفينول، ومركبات الفلافونويد والأنتوسيانين. وبناءً على نتائجنا، نرجح أن تكون هذه المركبات - أو أحدها - هي المسؤولة على نجاعة عملية التخثر، حيث سيكون

مثيراً للاهتمام مستقبلاً الكشف عن آلية التخثر باستعمال قشور الباذنجان ووصف العناصر النشطة المُشاركة فيها.

باعتبار أن تقييم الخصائص الفيزيائية والكيميائية وحدها يبقى غير كافٍ لتقييم فاعلية معالجة المياه المستعملة، فُمنّا بدراسة تركيبية العينات باستعمال تقنية UPLC-MS/MS وفحص مدى سُميتها على الجينات. فوجدنا أنه غالباً ما يتم تطبيق هذه التقنية لرصد التلوث العضوي؛ لما لهذه التقنية من حساسية وانتقائية عالية.^{77,78,79} وأبرزت النتائج وجود مركب واحد فقط، وهو صبغة الكريستال البنفسجي في عينة مصنع مصدور. وتنتمي هذه الصبغة إلى مجموعة ثلاثي فينيل ميثان، والتي تستخدم على نطاق واسع في الطب البشري والبيطري كمُلوّن بيولوجي، وتستخدم كذلك كصبغة في الصناعات النسيجية.^{80,81} وتم تصنيف الكريستال البنفسجي على أنه مركب كيميائي مستعص؛ حيث إن الميكروبات تستعصب أيضاً؛ وبالتالي يبقى في البيئة لفترة أطول مما يؤدي إلى ترسبه في السلسلة الغذائية.⁸² وقد وثقت العديد من التقارير العلمية ترسب هذا الأخير في عينات الأسماك.^{83,84} بالإضافة إلى ذلك، ثبت أن هذا المركب يعتبر عاملاً تسمّم خلال عملية الانقسام الفتيلي، سواءً داخل الجسم (*in vitro*) أو خارجه (*in vivo*)، ويُظن إليه على أنه مادة خطيرة بيولوجياً.⁸⁵ ومن الآثار الجانبية والسلبية لهذه الصبغة تقسيم الكروموزومات، وهو المسؤول عن تعزيز نمو الأورام لدى بعض أنواع الأسماك، كما تُعرف أيضاً كصبغة قوية ذات نشاط مسرطن.^{80,86,87} وأظهرت نتائج بحثنا أن معالجة مياه الصرف الصحي المتأثية من مصانع النسيج باستعمال المخثرين مساحيق ألواح التين الشوكي وقشور الباذنجان مكنت من إزالة كلفة الكريستال البنفسجي، وهو ما يُفسر جزئياً إزالة اللون من العينات المعالجة. وأشارت بعض الدراسات أيضاً إلى فاعلية ألواح التين الشوكي في إزالة الملوثات من الماء.^{32,33} وعلاوةً على ذلك، في دراسة قام بها Abbas وآخرون تبين أن لقشور الباذنجان القدرة على إزالة أصباغ النسيج من المحلول المائي بما في ذلك الكريستال البنفسجي.⁴²

ويُعتبر اختبار فحص المُذنب (داخل الجسم) في الخلايا حقيقية النواة، مؤشراً يتم تطبيقه على نطاق واسع في مجال مياه الصرف الصحي الصناعي^{88,89} حيث يُمكن من اكتشاف الضرر الجيني الناجم عن التعرض للسّموميات البيئية. وخلال البحث الحالي، لم نسجل أي آثار سامة للعينات المُختبرة على الجينات في اختبار فحص المذنب. ويمكن تفسير هذه النتيجة، بأن التمثيل الغذائي في خلايا C3a سمح بالتخلص من المركبات السامة الموجودة. من ناحية أخرى، قد تكون تركيزات العينات المُجربة مخففة جداً بحيث لم تتمكن من تسجيل أي تأثير في اختبار المذنب.

5- الخلاصة

أصبحت معالجة مياه الصرف الصحي المتأثية من مصانع النسيج قبل تصريفها في المياه السطحية أمراً ضرورياً لمنع تلوث البيئة في المستقبل وحماية مصادر المياه. وبالاعتماد على البيانات الفيزيوكيميائية، أظهر كل من المخثرات الطبيعية (مسحوق ألواح التين الشوكي *Opuntia ficus indica* ومسحوق قشور الباذنجان *Solanum melongena*) تطهيراً أفضل للعينات مياه الصرف الصحي المُجمعة من ثلاثة مصانع مختلفة للنسيج بمحافظ المنستير مقارنة بالمخثر الكيميائي. ولم يظهر التحليل الكروماتوغرافي وجود ملوثات في عينات المياه ما عدا العينة غير المعالجة لمصنع مصدور فقد أظهرت وجود ملوّن واحد وهو الكريستال البنفسجي. ومن المثير للاهتمام، أن تقنيات المعالجة كانت قادرة على إزالة هذا الملوّن. ولم نلاحظ أي سُميّة جينية لجميع العينات الثلاثة المعالجة، مما يشير إلى أنه قد يكون قد تم إزالة

المركب أو المركبات المسببة للسمية الجينية. وبشكل عام، تُقدّم الدراسة الحالية دليلاً إضافياً على أنّ ألواح التّين الشوكي وقشور الباذنجان- وهما من المخثرات الحيوية الصديقة للبيئة ومنخفضة التكلفة- يمكن أن يكونا بديلاً فعالاً لمعالجة مياه الصرف الصحي المتأثية من قطاع النسيج.

المراجع

- Dellai A, Dridi D, Lemorvan V, Robert J, Cherif A, Mosrati R, et al. Decolorization does not always mean detoxification: Case study of a newly isolated *Pseudomonas peli* for decolorization of textile wastewater. *Environmental Science and Pollution Research*. 2013;20:5790–5796.
- Hai FI, Yamamoto K, Fukushi K. Hybrid treatment system for dye wastewater. *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*. 2007;37:315–377.
- Jadhav SB, Chougule AS, Shah DP, Pereira CS, Jadhav JP. Application of response surface methodology for the optimization of textile effluent biodecolorization and its toxicity perspectives using plant toxicity, plasmid nicking assays. *Clean Technologies and Environmental Policy*. 2015;17:709–720.
- Faouzi J, Rezouki S, Bourhia M, Moubchir T, Abbou MB, Baammi S, et al. Assessment of impacts of industrial effluents on physico-chemical and microbiological qualities of irrigation water of the Fez Rriver, Morocco. *Environmental Geochemistry and Health*. 2023;45:3933–3946.
- Jadhav SB, Phugare SS, Patil PS, Jadhav JP. Biochemical degradation pathway Remazol red and subsequent toxicological evaluation by cytotoxicity, genotoxicity and oxidative stress studies. *International Biodeterioration and Biodegradation*. 2011;65:733–743.
- Lima ROA, Bazo AP, Salvadori DMF, Rech CM, Oliveira DP, Umbuzeiro GA. Mutagenic and carcinogenic potential of a textile azo dye processing plant effluent that impacts a drinking water source. *Mutation Research*. 2007;626:53–60.
- Schiliro T, Porfido A, Spina F, Varese GC, Gilli G. Oestrogenic activity of a textile industrial wastewater treatment plant effluent evaluated by the *E-screen* test and MELN gene-reporter luciferase assay. *Science of the Total Environment*. 2012;432: 389–395.
- Suryavathi V, Sharma S, Sharma S, Saxena P, Pandey S, Grover R, et al. Acute toxicity of textile dye wastewaters (untreated and treated) of Sanganer on male reproductive systems of albino rats and mice. *Reproductive Toxicology*. 2005;19:547–556.
- Makene VW, Tijani JO, Petrik LF, Pool EJ. Evaluation of cytotoxicity and inflammatory activity of wastewater collected from a textile factory before and after treatment by coagulation-flocculation methods. *Environmental Monitoring and Assessment*. 2016;188:471.
- Cao JS, Lin JX, Fang F, Zhang MT, Hu ZR. A new absorbent by modifying walnut shell for the removal of anionic dye: Kinetic and thermodynamic studies. *Bioresource Technology*. 2014;163:199–205.
- Moraes SG, Freire RS, Duran N. Degradation and toxicity reduction of textile effluent by combined photocatalytic and ozonation processes. *Chemosphere*. 2000;40:369–373.
- Srinivasan V, Bhavan PS, Krishnakumar J. Bioremediation of textile dye effluent by *Bacillus* and *Pseudomonas* spp. *International Journal of Science, Environment and Technology*. 2014;3:2215–2224.
- Marcucci M, Ciabatti I, Matteucci A, Vernaglione G. Membrane technologies applied to textile wastewater treatment. *Annals of the New York Academy of Sciences*. 2003;984:53–64.
- Meric S, Selcuk H, Belgiorio V. Acute toxicity removal in textile finishing wastewater by Fenton's oxidation, ozone and coagulation-flocculation processes. *Water Research*. 2005;39:1147–1153.
- Huang X, Bo X, Zhao Y, Gao B, Wang Y, Sun S, et al. Effects of compound bioflocculant on coagulation performance and floc properties for dye removal. *Bioresource Technology*. 2014;165:116–121.
- Verma AK, Dash RR, Bhunia P. A review on chemical coagulation/flocculation technologies for removal of colour from textile wastewaters. *Journal of Environmental Management*. 2012;93:154–168.
- Teh CY, Budiman PM, Shak KPY, Wu TY. Recent advancement of coagulation-flocculation and its application in wastewater treatment. *Industrial & Engineering Chemistry Research*. 2016;55:4363–4389.
- Freitas TKFS, Almeida CA, Manholer DD, Geraldino HCL, de Souza MTF, Garcia JC. Review of utilization plant-based coagulants as alternatives to textile wastewater treatment. In: Muthu S (ed.) *Detox fashion. Textile science and clothing technology*. Singapore: Springer; 2018. p. 27–79.
- Liang CZ, Sun SP, Li FY, Ong YK, Chung TS. Treatment of highly concentrated wastewater containing multiple synthetic dyes by a combined process of coagulation/flocculation and nanofiltration. *Journal of Membrane Science*. 2014;469:306–315.
- Furlan FR, de Melo da Silva LG, Morgado AF, de Souza AAU, de Souza SMAGU. Removal of reactive dyes from aqueous solutions using combined coagulation/flocculation and adsorption on activated carbon. *Resources, Conservation and Recycling*. 2010;54:283–290.
- Flaten TP. Aluminium as a risk factor in Alzheimer's disease, with emphasis on drinking water. *Brain Research Bulletin*. 2001;55:187–196.
- Rudén C. Acrylamide and cancer risk – Expert risk assessments and the public debate. *Food and Chemical Toxicology*. 2004;42:335–349.
- Yin CY. Emerging usage of plant-based coagulants for water and wastewater treatment. *Process Biochemistry*. 2010;45:1437–1444.
- Poleo ABS. Aluminium polymerization – A mechanism of acute toxicity of aqueous aluminium to fish. *Aquatic Toxicology*. 1995;31:347–356.

25. Zhang K, Zhou Q. Toxic effects of Al-based coagulants on *Brassica chinensis* and *Raphanus sativus* growing in acid and neutral conditions. *Environmental Toxicology*. 2005;20:179–187.
26. Akpomie KG, Ojo FK, Akpomie TM, Abuh MG. Coagulation–flocculation process of *Citropsis articulata* seed powders as natural coagulant for textile effluent. *Leonardo Electronic Journal of Practices and Technologies*. 2018;32:271–284.
27. Kristianto H, Kurniawan MA, Soetedjo JNM. Utilization of papaya seeds as natural coagulant for synthetic textile coloring agent wastewater treatment. *International Journal on Advanced Science, Engineering and Information Technology*. 2018;8:2071–2077.
28. Chethana M, Sorokhaibam LG, Bhandari VM, Raja S, Ranade VV. Green approach to dye wastewater treatment using biocoagulants. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*. 2016;4:2495–2507.
29. Sanghi R, Bhattacharya B, Singh V. Use of *Cassia javahikai* seed gum and gum-g-polyacrylamide as coagulant aid for the decolorization of textile dye solutions. *Bioresource Technology*. 2006;97:1259–1264.
30. Patel H, Vashi RT. Removal of Congo red dye from its aqueous solution using natural coagulants. *Journal of Saudi Chemical Society*. 2012;16:131–136.
31. Reck IM, Baptista ATA, Paixão RM, Bergamasco R, Vieira MF, Vieira AMS. Application of magnetic coagulant based on fractionated protein of *Moringa oleifera* Lam. seeds for aqueous solutions treatment containing synthetic dyes. *Environmental Science and Pollution Research*. 2020;27:12192–12201.
32. Kumar R, Barakat MA. Decolourization of hazardous brilliant green from aqueous solution using binary oxidized cactus fruit peel. *Chemical Engineering Journal*. 2013;226:377–383.
33. Barka N, Ouzaouit K, Abdennouri M, Makhfouk ME. Dried prickly pear cactus (*Opuntia ficus indica*) cladodes as a low-cost and eco-friendly biosorbent for dyes removal from aqueous solutions. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*. 2013;44:52–60.
34. Dakiky M, Khamis M, Manassra A, Mer'eb M. Selective adsorption of chromium(VI) in industrial wastewater using low-cost abundantly available adsorbents. *Advances in Environmental Research*. 2002;6:533–540.
35. Miretzky P, Munoz C, Chavez AC. Experimental binding of lead to a low cost on biosorbent: Nopal (*Opuntia streptacantha*). *Bioresource Technology*. 2008;99:1211–1217.
36. Kazi T, Virupakshi A. Treatment of tannery wastewater using natural coagulants. *International Journal of Innovative Research in Science, Engineering and Technology*. 2013;2:4061–4068.
37. Kannadasan DRT, Thirumarimurugan M, Sowmya KS, Karuppannan S, Vijayashanthi M. Dye industry effluent treatment using cactus (*Opuntia*) and water hyacinth (*Eichhornia crassipes*). *Journal of Environmental Science, Toxicology and Food Technology*. 2013;3:41–43.
38. Bouaouine O, Baudu M, Khalil F, Chtioui H, Zaitan H. Comparative study between Moroccan cactus and chemicals coagulants for textile effluent treatment. *Journal of Materials and Environmental Sciences*. 2017;8:2687–2693.
39. Darvanjooghi MHK, Davoodi SM, Dursun AY, Ehsani MR, Karimpour I, Ameri E. Application of treated eggplant peel as a low-cost adsorbent for water treatment toward elimination of Pb²⁺: Kinetic modeling and isotherm study. *Adsorption Science & Technology*. 2018;36:1112–1143.
40. Massimi L, Giuliano A, Astolfi ML, Congedo R, Masotti A, Canepari S. Efficiency evaluation of food waste materials for the removal of metals and metalloids from complex multi-element solutions. *Materials (Basel)*. 2018;11:334.
41. Gulistan AS, Ibrahim TH, Khamis MI, ElSayed Y. Application of eggplant peels powder for the removal of oil from produced water. *Desalination and Water Treatment*. 2015;57:15724–15732.
42. Abbas MN, Abbas FS, Ibrahim TA. Treatment of polluted aqueous solutions with different types of dyes by eggplant peels accessing to zero residue levels. *International Journal of Science Engineering and Technology*. 2018;4:525–533.
43. Chethana M, Sorokhaibam LG, Bhandari MV, et al. Application of biocoagulant *Acanthocereus tetragonus* (Triangle cactus) in dye wastewater treatment. *Journal of Environmental Research and Development*. 2015;9:813.
44. De Souza MTF, Almeida CA, Ambrosio E, Santos LB, de Souza Freitas TKF, Manholer DD, et al. Extraction and use of *Cereus peruvianus* cactus mucilage in the treatment of textile effluents. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*. 2016;67:174–183.
45. Vishali S, Karthikeyan R. *Cactus opuntia (ficus-indica)*: An eco-friendly alternative coagulant in the treatment of paint effluent. *Desalination and Water Treatment*. 2015;56:1489–1497.
46. Lozano-Rivas WA, Whiting KE, Gómez-Lahoz C, Rodríguez-Maroto JM. Use of glycosides extracted from the figue (*Furcraea* sp.) in wastewater treatment for textile industry. *International Journal of Environmental Science and Technology*. 2016;13:1131–1136.
47. Hemapriya G, Abinaya R, Dhinesh KS. Textile effluent treatment using *Moringa oleifera*. *International Journal of Innovative Research and Development*. 2015;4:385–390.
48. Shilpa BS, Akanksha K, Girish P. Evaluation of cactus and hyacinth bean peels as natural coagulants. *International Journal of Chemical and Environmental Engineering*. 2012;3:1242–1246.
49. Abhishek J, Sharma SK, Jyothi PM. Colour and COD removal in textile effluents using coagulation flocculation. *International Journal of Innovative Research in Science, Engineering and Technology*. 2016;6:10233–10239.
50. Tice RR, Agurell E, Anderson D, Burlinson B, Hartmann A, Kobayashi H, et al. Single cell gel/comet assay: Guidelines for in vitro and in vivo genetic toxicology testing. *Environmental and Molecular Mutagenesis*. 2000;35:206–221.
51. Sethu V, Selvarajoo A, Chee Wei L, Ganesan P, See Lim G, Xin Yuan M. *Opuntia cactus* as a novel bio-coagulant for the treatment of Palm Oil Mill Effluent (POME). *Progress in Energy and Environment*. 2019;9:11–26.
52. Zhao C, Zhou J, Yan Y, Yang L, Xing G, Li H, et al. Application of coagulation/flocculation in oily wastewater treatment: A review. *Science of the Total Environment*. 2021;765:142795.
53. Adachi A, Radouane S, Faiçal EO, Moubchir T, Anouar H, Noureddine E, et al. Cactus and holm oak acorn for efficient textile wastewater treatment by coagulation–flocculation process optimization using Box–Behnken design. *Journal of Ecological Engineering*. 2023;24:315–328.

54. Government Decree No. 2018-315 of March 26, 2018 setting the limit values for effluent discharges into the receiving environment. <http://www.onas.nat.tn/Ar/image.php?id=964>
55. Fersi C, Gzara L, Dhahbi M. Flux decline study for textile wastewater treatment by membrane processes. *Desalination*. 2009;244:321–332.
56. Khlifi R, Belbahri L, Woodward S, Ellouz M, Dhoubi A, Sayadi S, et al. Decolourization and detoxification of textile industry wastewater by the laccase-mediator system. *Journal of Hazardous Materials*. 2010;175:802–808.
57. Ben Younes S, Ellouz M, Sayadi S. A comparative study of an industrial effluent treatment using enzymatic and alkaline adapted consortium assays. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*. 2012;88:563–571.
58. Mnif I, Bouassida M, Ayed L, Ghribi D. Optimization of textile effluent bacterial treatment and improvement of the process efficiency through SPB1 biosurfactant addition. *Water Science & Technology*. 2023;87:1764-1778.
59. Tishmack J, Jones D. Meeting the challenges of swine manure management. *BioCycle*. 2003;44:24.
60. Elango G, Rathika G, Elango S. Physico-chemical parameters of textile dyeing effluent and its impacts with case study. *International Journal of Research in Chemistry and Environment*. 2017;7:17–24.
61. Mohabansi NP, Tekade PV, Bawankar SV. Physico-chemical parameters of textile mill effluent, Hinganghat, Dist. Wardha (M.S.). *Current World Environment*. 2011;6:165–168.
62. FEPA. Interim guidelines and standards for industrial effluent, gaseous emissions and noise limitations. Nigeria: Federal Environmental Protection Agency; 1991.
63. Ajao AT, Adebayo GB, Yakubu SE. Bioremediation of textile industrial effluent using mixed culture of *Pseudomonas aeruginosa* and *Bacillus subtilis* immobilized on agar agar in a bioreactor. *Journal of Microbiology and Biotechnology Research*. 2011;1:50–56.
64. Manikandan P, Palanisamy PN, Baskar R, Sivakumar P, Sakthisharmila P. Physico chemical analysis of textile industrial effluents from Tirupur City, TN, India. *International Journal of Advance Research in Science and Engineering*. 2015;4:93–104.
65. Panhwar A, Faryal K, Kandhro A, Qaisar S. Assessment of textile industrial effluent by wastewater quality standards. *International Journal of Scientific & Engineering Research*. 2019;10:1659–1663.
66. Nourmoradi H, Rahmati Z, Javaheri M, Moradnejadi K, Noorimotlagh Z. Effect of praestol as a coagulant aid to improve coagulation–flocculation in dye containing wastewater. *Global NEST Journal*. 2015;18:38–46.
67. Vijayaragharan G, Sivakumar T, Kumar AV. Application of plant based coagulants for waste water treatment. *International Journal of Advanced Engineering Research and Studies*. 2011;1:88–92.
68. Dkhissi O, El Hakmaoui A, Souabi S, Chatoui M, Jada A, Akssira M. Treatment of vegetable oil refinery wastewater by coagulation–flocculation process using the cactus as a bio-flocculant. *Journal of Materials and Environmental Sciences*. 2018;9:18–25.
69. Jinna A, Anu MR, Krishnan N, Sanal V, Das L. Comparative study of efficiency of local plants in water treatment. *International Research Journal of Engineering and Technology*. 2019;6:4046–4052.
70. Deshmukh SO, Hedaoo MN. Wastewater treatment using bio-coagulant as cactus *Opuntia ficus indica* – A review. *International Journal for Scientific Research & Development*. 2018;6:711–717.
71. Oladoja NA. Headway on natural polymeric coagulants in water and wastewater treatment operations. *Journal of Water Process Engineering*. 2015;6:174–192.
72. Choudhary M, Ray MB, Neogi S. Evaluation of the potential application of cactus (*Opuntia ficus-indica*) as a bio-coagulant for pre-treatment of oil sands process-affected water. *Separation and Purification Technology*. 2019;209:714–724.
73. Miller SM, Fugate EJ, Craver VO, Smith J.A., Zimmerman JB. Toward understanding the efficacy and mechanism of *Opuntia* spp. as a natural coagulant for potential application in water treatment. *Environmental Science & Technology*. 2008;42:4274–4279.
74. Maurya S, Daverey A. Evaluation of plant-based natural coagulants for municipal wastewater treatment. *3 Biotech*. 2018;8:77.
75. Okaiyeto K, Nwodo UU, Mabinya LV, Okoli AS, Okoh AI. Evaluation of flocculating performance of a thermostable bioflocculant produced by marine *Bacillus* sp. *Environmental Technology*. 2016;37:1829–1842.
76. Mohamed M, Zeitoun A, Abdalla AE. Assessment of chemical composition and bioactive compounds in the peel, pulp and whole Egyptian eggplant flour. *Journal of the Advances in Agricultural Researches*. 2019;24:14-37.
77. Ferrando-Climent L, Rodriguez-Mozaz S, Barceló D. Development of a UPLC-MS/MS method for the determination of ten anticancer drugs in hospital and urban wastewaters, and its application for the screening of human metabolites assisted by information-dependent acquisition tool (IDA) in sewage samples. *Analytical and Bioanalytical Chemistry*. 2013;405:5937–5952.
78. Shi Z, Hu J, Li Q, Zhang S, Liang Y, Zhang H. Graphene based solid phase extraction combined with ultra-high performance liquid chromatography–tandem mass spectrometry for carbamate pesticides analysis in environmental water samples. *Journal of Chromatography A*. 2014;1355:219–227.
79. Shan XM, Shen DH, Wang BS, Lu BB, Huang FY. Simultaneous determination of bisphenols and alkylphenols in water by solid phase extraction and ultra-performance liquid chromatography–tandem mass spectrometry. *Biomedical and Environmental Sciences*. 2014;27:471–474.
80. Au W, Pathak S, Colie CJ, Hsu TC. Cytogenetic toxicity of gentian violet and crystal violet on mammalian cells in vitro. *Mutation Research*. 1978;58:269–276.
81. Azmi W, Sani RK, Banerjee UC. Biodegradation of triphenylmethane dyes. *Enzyme and Microbial Technology*. 1998;22:185–191.
82. Chen CC, Liao HJ, Cheng CY, Yen CY, Chung YC. Biodegradation of crystal violet by *Pseudomonas putida*. *Biotechnology Letters*. 2007;29:391–396.
83. Schuetze A, Heberer T, Juergensen S. Occurrence of residues of the veterinary drug crystal (gentian) violet in wild eels

- caught downstream from municipal sewage treatment plants. *Environmental Chemistry*. 2008;5:194–199.
84. Belpaire C, Reyns T, Geeraerts C, Van Loco J. Toxic textile dyes accumulate in wild European eel *Anguilla anguilla*. *Chemosphere*. 2015;138:784–791.
85. Parshetti GK, Parshetti SG, Telke AA, Kalyani DC, Doong RA, Govindwar SP. Biodegradation of crystal violet by *Agrobacterium radiobacter*. *Journal of Environmental Sciences*. 2011;23:1384–1393.
86. Fan HJ, Huang ST, Chung WH, Jan JL, Lin WY, Chen CC. Degradation pathways of crystal violet by Fenton and Fenton-like systems: Condition optimization and intermediate separation and identification. *Journal of Hazardous Materials*. 2009;171:1032–1044.
87. Mani S, Bharagava RN. Exposure to crystal violet, its toxic, genotoxic and carcinogenic effects on environment and its degradation and detoxification for environmental safety. *Reviews of Environmental Contamination and Toxicology*. 2016;237:71–104.
88. Kudlak B, Wiczerzak M, Yotova G, Tsakovski S, Simeonov V, Namiesnik J. Environmental risk assessment of Polish wastewater treatment plant activity. *Chemosphere*. 2016;160:181–188.
89. Tahrani L, Van Loco J, Anthonissen R, Verschaeve L, Ben Mansour H, Reyns T. Identification and risk assessment of human and veterinary antibiotics in the wastewater treatment plants and the adjacent sea in Tunisia. *Water Science & Technology*. 2017;76:3000–3021.

تقييم كفاءة مخلفات أوراق الشاي الأحمر في امتزاز صبغة الميثيلين الأزرق من النفايات السائلة: دراسة تجريبية لعوامل الأيزوثيرم والحركية والديناميكية الحرارية

عبد الفتاح محمد الخراز¹، خالد مفتاح الشريف^{2,3*}، عائشة حسين مادري¹،
محمد سليمان ساسي⁴

¹قسم الكيمياء، كلية العلوم، جامعة مصراتة، مصراتة، ليبيا

²الهيئة الليبية للبحث العلمي، طرابلس، ليبيا

³قسم الكيمياء، كلية العلوم، جامعة بنغازي، بنغازي، ليبيا

⁴قسم الكيمياء، كلية التربية، جامعة مصراتة، مصراتة، ليبيا

Email: elsherif27@yahoo.com*

الملخص

هدف هذا البحث إلى دراسة كفاءة مواد مازة تم تحضيرها من مخلفات أوراق الشاي الأحمر في امتزاز صبغة الميثيلين الأزرق (MB) من المحلول المائي. فتم تحضير سطحين من مخلفات أوراق الشاي؛ وهما المسحوق الجاف DM ومسحوق الفحم CM. وتم تقييم تأثير زمن التلامس، وكمية المادة المازة، والأس الهيدروجيني، والتركيز الابتدائي على عملية الامتزاز. كما تم مقارنة النتائج العملية مع بعض النماذج النظرية للاتزان الحراري والديناميكية الحرارية وعمليات الامتزاز. وأظهرت النتائج أن أعلى سعة امتزاز كانت للمسحوق الجاف (11.50 ملغم/غم) عند pH 7.0، بينما كانت لفحم الأوراق (10.60 ملغم/غم) عند pH 10.0. كما أظهرت النتائج أن عملية إزالة الصبغة كانت سريعة جداً للسطحين، حيث تم الوصول إلى حالة الاتزان خلال 10-15 دقيقة. ووجد أن نموذج الرتبة الثانية الزائفة ونموذج فريندليش يتطابقان بشكل جيد مع النتائج العملية، بينما كان نموذج لانجمير للاتزان الحراري غير ملائم للسطح الجاف. كما أوضحت دراسة الديناميكية الحرارية أن عملية الامتزاز كانت ماصة للحرارة وتعتمد على درجة الحرارة، حيث إن قيم التغير في العشوائية (ΔS^0) كانت موجبة لكلا السطحين، بينما التغير في الطاقة الحرة (ΔG^0) كانت سالبة للسطح الجاف وموجبة لسطح الفحم ومنخفضة عند الظروف القياسية؛ مما يدل على زيادة طفيفة في العشوائية وتلقائية العملية عند الدرجات العالية. وهذا البحث يوضح أن مخلفات أوراق الشاي الأحمر يمكن استخدامها كمادة مازة فعالة ورخيصة لإزالة الصبغات من المياه الملوثة.

الكلمات المفتاحية: الامتزاز، الصبغات، الاتزان الحراري، الحركية، دوال الديناميكية الحرارية.

Title

Evaluating the efficiency of red tea leaves residues in adsorption of methylene blue dye from liquid wastes: isotherms, kinetics, and thermodynamics studies

Abdulfattah Mohamed Alkheraz¹, Khaled Muftah Elsherif^{2,3*}, Aisha Hussien Madiry¹, Mohamed Suliman Sasi⁴

¹Chemistry Department, Faculty of Sciences, Misurata University, Misurata, Libya

²Libyan Authority for Scientific Research, Tripoli, Libya

³Chemistry Department, Faculty of Sciences, University of Benghazi, Benghazi, Libya

⁴Chemistry Department, Faculty of Education, Misurata University, Misurata, Libya

Received 24 December 2023; accepted 05 March 2024; published 30 April 2024

© 2024 The Author(s), licensee HBKU Press. This is an Open Access article distributed under the terms of the Creative Commons Attribution License CC BY 4.0 (<https://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>), which permits unrestricted use, distribution and reproduction in any medium, provided the original work is properly cited.

Cite this as: Alkheraz AM, Elsherif KM, Madiry AH, Sasi MS. Evaluating the efficiency of red tea leaves residues in adsorption of methylene blue dye from liquid waste: isotherms, kinetics, and thermodynamics studies. Arabian Journal of Scientific Research 5:1.2. <https://doi.org/10.5339/ajsr.2024.2>

Abstract

This research aimed to study the efficiency of adsorbent materials prepared from red tea leaves residues in the adsorption of methylene blue (MB) dye from an aqueous solution. Two surfaces were prepared from tea leaves residues; namely, the dry powder DM and the charcoal powder CM. The effect of contact time, adsorbent amount, pH, and initial concentration on the adsorption process were evaluated. The experimental results were also compared with some theoretical models of isotherms, thermodynamics, and kinetics of adsorption processes. The results showed that the highest adsorption capacity was for the dry powder (11.50 mg/g) at pH 7.0, while it was for the charcoal (10.60 mg/g) at pH 10.0. The results also showed that the dye removal process was very fast for both surfaces, where the equilibrium state was reached within 10-15 minutes. It was found that the pseudo-second-order model and the Freundlich model fit well with the experimental results, while the Langmuir model for isotherms was not suitable for the dry surface. The thermodynamic study showed that the adsorption process was endothermic and temperature-dependent, where the values of entropy change (ΔS°) were positive for both surfaces, while the free energy change (ΔG°) was negative for the dry surface and positive for the charcoal surface and low at standard conditions, indicating a slight increase in randomness and spontaneity of the process at high temperatures. This research shows that red tea leaves residues can be used as effective and cheap adsorbent materials for removing dyes from polluted water.

Keywords: adsorption, dyes, isotherms, kinetics, thermodynamic parameters

وارتفاع ضغط الدم والقيء؛ لذلك، يجب معالجة المياه الملوثة بهذه الأصباغ وفصلها عن مياه الصرف الصناعي.¹⁵

هناك عدة طرق مختلفة لإزالة الأصباغ من المياه مثل عمليات الترشيح بالأغشية، والترسيب الكيميائي، والترسيب الكهربائي، والأكسدة الكيميائية، والتبادل الأيوني، والتناضح العكسي، والامتزاز، وبعض التقنيات الحيوية الأخرى.¹⁶⁻²² ووفقاً لمصادر علمية مختلفة، فإن طريقة الامتزاز هي الطريقة الأكثر استخداماً وفعالية في معالجة ملوثات السوائل؛ حيث إنها فعالة في استخلاص أنواع مختلفة من الملوثات، سواء العضوية منها وغير العضوية، وخصوصاً الأصباغ.²³ وتتميز طرق الامتزاز بكثرة المواد مختلفة المصدر والتي يمكن استخدامها كأسطح مازة، كما تتميز بالسهولة، وأنها ذات تكلفة منخفضة، ويمكن استخدامها للتركيز المنخفضة، كما أنها صديقة للبيئة.^{24,25}

أكثر المواد المازة التجارية والمستخدمة بشكل واسع في معالجة مياه الصرف الصناعي هو الكربون المنشط؛ لفعالته في معالجة التركيزات العالية والمنخفضة بفضل مساحته السطحية الكبيرة، وقدرته على امتزاز المركبات العضوية وغير العضوية على حدٍ سواء، ووجود المجموعات الوظيفية الفعالة على سطحه التي تسهل عملية امتزاز مختلف الأصباغ.²⁶ ومع ذلك، فإنه يعاني من عيب التكلفة العالية؛ نظراً لمتطلبات عمليات إنتاجه.²⁷ في الآونة الأخيرة تم اللجوء إلى دراسة استخدام مواد مازة من مصادر مختلفة من المنتجات الزراعية والمخلفات، وكذلك تحضير الكربون المنشط من هذه المواد. ومن هذه المنتجات الزراعية والمخلفات تم استخدام قشور الجوزيات، وقشور البقوليات، ونشارة الخشب، وقشور الرز، وقشور البرتقال، وقشور الرمان، وأوراق النباتات، وغيره.²⁸⁻³² وتتميز هذه المواد بأنها ذات تكلفة منخفضة ومتوفرة، كما أنها أثبتت فعالية عالية في امتزاز العديد من المواد العضوية وغير العضوية، والتي من بينها الأصباغ.³³

تهدف الدراسة الحالية إلى دراسة كفاءة مواد مازة تم تحضيرها من مخلفات أوراق الشاي الأحمر، والتي هي الأوراق الجافة والفحم المحضر منها، على امتزاز صبغة الميثيلين الأزرق من المحلول المائي. وتمت دراسة تأثير بعض العوامل على عملية الامتزاز والتي كانت: زمن التلامس، وكمية المادة المازة، والأس الهيدروجيني، والتركيز الابتدائي. كما تهدف الدراسة إلى مقارنة النتائج العملية مع بعض النماذج النظرية الخاصة بدراسة الاتزان الحراري والديناميكية الحرارية والحركية لعمليات الامتزاز. هذه المقارنة تهدف إلى دراسة ملاءمة هذه النماذج النظرية للنتائج العملية المتحصل عليها، والتي من خلالها يمكن فهم ميكانيكية ومدى تلقائية عملية الامتزاز، كما أنها تمكن من حساب الدوال الديناميكية الحرارية، وثوابت معدل التفاعل.

هذه الدراسة تقدم العديد من المساهمات الملحوظة في مجال تنقية

1- المقدمة

الماء هو أحد أهم المكونات الأساسية المطلوبة لتقدم القطاعات الزراعية والصناعية؛ حيث تعتمد معظم الأنشطة البشرية على توفره في حالته النقية الخالية من الملوثات. علاوةً على ذلك، يلعب الماء دوراً مهماً في بعض الأنشطة الترفيهية الأخرى.^{1,2} ومع ذلك، يلاحظ أن النسبة الأكبر من المياه المتوفرة على الكرة الأرضية ملوثة بشكل كبير بوساطة الأنشطة البشرية المختلفة من الصناعة، والزراعة، وكذلك الأنشطة المنزلية، يتضمن ذلك تفرغ مياه الصرف المنبعث من المنازل، والمستشفيات، والمصانع.^{3,4} حيث يشكل تصريف كميات كبيرة من الملوثات إلى المسطحات المائية من قبل الصناعات المختلفة والأنشطة الأخرى خطراً بيئياً كبيراً،^{5,6} ومن هنا تأتي ضرورة معالجة المياه قبل عملية طرحها.

إن تطوير الصناعات المحلية له تأثير إيجابي على رفع الاقتصاد الوطني. إلا أنه يترتب على تطوير بعض الصناعات، مثل صناعة الأنسجة، والطلاء، والمنظفات، والأدوية، والورق، ومستحضرات التجميل، والصناعات الغذائية، تدهور جودة البيئة المائية. ويعود السبب في ذلك إلى أن هذه الصناعات تنتج مياه صرف تحتوي على نسبة عالية من الملوثات غير العضوية والعضوية، والتي تشكل الأصباغ النسبة الأعلى منها.^{7,8} وهذه الأصباغ لا تغير لون الماء فقط، بل تمنع أيضاً اختراق الضوء من خلال الماء؛ وبالتالي تعطل عملية التمثيل الضوئي في الطحالب والنباتات المائية الأخرى، وتلحق ضرراً بالنظام البيئي المائي، وتؤثر على حياة عدة أنواع من الكائنات المائية، بالإضافة إلى التأثيرات الصحية الخطيرة.^{9,10}

الأصباغ هي مركبات عضوية معقدة، قد تكون متعادلة أو أيونية، تتسبب في تلون الأسطح، وهي تستخدم في صناعات عديدة، منها الأنسجة، والطلاء، ومواد التنظيف، والأدوية وغيرها. ويتم تصريف سنوياً حوالي $10^5 \times 7$ طن (تمثل 5-10% من الإنتاج) من الأصباغ المنتجة كل عام مع مياه الصرف الناتجة من هذه الصناعات، مما يتسبب في أضرار كبيرة للبيئة المائية والصحة البيولوجية.^{11,12} من بين أهم الأصباغ المستخدمة في الصناعة، صبغة الميثيلين الأزرق، والتي تعتبر من أصباغ الثيازين المنتمة للأصباغ الكاتيونية، وتستخدم بشكل واسع في صباغة الأقمشة والظن والحرير والديكورات. والميثيلين الأزرق مركب حلقي غير متجانس، صيغته البنائية: $(C_{16}H_{18}N_3S)$ ، ويؤدي تحلل صبغة الميثيلين الأزرق إلى تولد غازات خطرة مثل أكاسيد النيتروجين وثاني وأول أكسيد الكربون وأكاسيد الكبريت، والتي قد تسبب الإسهال والتهابات المعدة والتهاب الجلد التحسسي والسرطانات وأمراض القلب.¹⁴ كما يمكن أن يسبب التعرض طويل الأمد لهذه الصبغة إلى الغثيان وفقر الدم

حرق الأوراق الجافة في فرن الحرق عند درجة حرارة (550° م) لمدة 40 دقيقة، ومن ثم نخله كما سبق للحصول على حجم الحبيبات المطلوب.^{34,35}

2-4 تجارب الامتزاز

استخدم أسلوب الامتزاز بالحصاة (Batch adsorption) من أجل دراسة امتزاز صبغة أزرق الميثيلين على السطحين المازين. وتمت دراسة تأثير كل من: زمن التلامس - الأس الهيدروجيني - كمية المادة المازة - التركيز الابتدائي على عملية الامتزاز.

دراسة تأثير الأس الهيدروجيني: تم استخدام (0.1 غم) من المادة المازة، في 50 مل من محلول الصبغة بتركيز 40 ملغم/لتر، حيث كان زمن التلامس 15 دقيقة. واستخدم مدى الأس الهيدروجيني بين (3.0 - 10.0)، حيث كانت الزيادة في كل مرة بمقدار 1.

دراسة تأثير زمن التلامس: استخدمت نفس الكمية من المادة المازة والتركيز وحجم المحلول كما في حال دراسة تأثير الأس الهيدروجيني، بينما تم ضبط الأس الهيدروجيني بناءً على نتائج التجربة السابقة. وتراوحت الفترة الزمنية المدروسة بين 0 إلى 30 دقيقة.

دراسة تأثير كمية المادة المازة: كان المدى المستخدم من المادة المازة (0.1 - 1.0 غم)، في 50 مل من محلول الصبغة بتركيز 40 ملغم/لتر. وتم ضبط الأس الهيدروجيني وزمن التلامس بناءً على التجارب السابقة.

دراسة تأثير التركيز الابتدائي: تم باستخدام مدى تراكيز من (5 ملغم/لتر - 200 ملغم/لتر). وتم ضبط المتغيرات الأخرى بناءً على ما تم الحصول عليه فيما سبق.

دراسة تأثير درجة الحرارة: كان المدى المستخدم من درجات الحرارة (25 - 50°م)، بزيادة مقدارها خمس درجات، بينما المتغيرات الأخرى فكانت بناءً على أفضل النتائج السابقة.

في جميع التجارب التي تم إجراؤها يتم ترشيح المحلول بعد اكتمال عملية الامتزاز باستخدام ورق ترشيح (Whatman No. 1)، ثم يتم قياس امتصاص المحلول عند الطول الموجي 660 نانومتر، ومن قيمة الامتصاص يتم حساب تركيز الصبغة المتبقي في المحلول (C_e) باستخدام منحني التعبير القياسي.

من أجل دراسة تأثير العوامل السابقة على عملية الامتزاز تم حساب كل من نسبة الامتزاز (R%) وسعة الامتزاز (Q_e)، ملغم/غم) من المعادلات التالية:^{36,37}

$$\%R = \frac{(C_0 - C_e)}{C_0} \times 100 \quad (1)$$

$$Q_e = \frac{(C_0 - C_e) \times V}{M} \quad (2)$$

حيث إن: (C₀): تمثل التركيز الابتدائي للصبغة، (V): حجم المحلول (لتر)، (M): كتلة المادة المازة (غم).

3- النتائج والمناقشة

1-3 تأثير الأس الهيدروجيني (pH)

تلعب قيمة pH الوسط المائي دوراً حيوياً في عملية امتزاز الأصباغ على الأسطح المازة. وقيمة الأس الهيدروجيني للمحلول تؤثر على شحنة السطح الماز؛ حيث إنه عند قيمة الأس الهيدروجيني (Point of Zero) pH_{ZPC} يكون السطح الماز متعادلاً الشحنة (الشحنة تساوي صفراً). وعند الأس الهيدروجيني الأعلى من هذه القيمة يكتسب السطح الماز شحنة سالبة، وعند القيمة الأقل يكون السطح مشحوناً بشحنة موجبة. من خلال الدراسات

المياه من الملوثات العضوية وغير العضوية. أولاً، تبحث في مدى فعالية استخدام مواد مازة طبيعية محضرة من بقايا أوراق الشاي الأحمر لإزالة الملوثات العضوية (الأصباغ). ثانياً، تقارن الدراسة البيانات التجريبية المتحصل عليها عملياً مع النماذج النظرية المهمة والمعترف بها للأيزوثيرم، والحركية، والديناميكية الحرارية. وتعرّض هذه المقارنة عملية فهم ميكانيكية حدوث هذه العملية، ومدى حدوثها بشكل تلقائي من عدمه. أخيراً، تسلط الدراسة الضوء على إمكانية التطبيق العملي لبقايا أوراق الشاي الأحمر كمادة امتزاز فعالة وبأسعار معقولة لمعالجة المياه الملوثة. وذلك من خلال إظهار القدرة العالية على امتزاز المواد العضوية وبشكل سريع. وبشكل عام، تسهم هذه الدراسة في تقدم المعرفة في مجال عمليات الامتزاز وتقدم تطبيقات عملية لإستراتيجيات معالجة المياه المستدامة.

2- المواد وطرائق البحث

1-2 المواد الكيميائية والكواشف

صبغة الميثيلين الأزرق (MB) والمواد الكيميائية الأخرى المستخدمة في هذه الدراسة كانت من فئة الكواشف التحليلية (Analytical Grade) التي تم الحصول عليها من شركة (Sigma Aldrich). واستخدمت بشكل أساسي دون تنقية إضافية: صبغة MB ذات الصيغة الكيميائية C₁₆H₁₈N₃SCl، ووزن جزيئي (319.86 غم/مول)، وامتصاص عند الطول الموجي (λ_{max}) 660 نانومتر؛ وهي مسحوق صلب قابل للذوبان في الماء. وتم استخدام ماء منزوع الأيونات لتحضير جميع المحاليل. وتم تحضير المحلول الأساس بتركيز 500 ملغم/لتر عن طريق إذابة 0.5 غم من مسحوق الصبغة في لتر من الماء منزوع الأيونات، ومن ثم تم تحضير المحاليل القياسية الأخرى عن طريق العملية التخفيفية من المحلول الأساس. وتم استخدام محلول هيدروكسيد الصوديوم ومحلول حمض الهيدروكلوريك بتراكيز 0.1 مولاري؛ وذلك لضبط الأس الهيدروجيني للمحاليل المستخدمة.

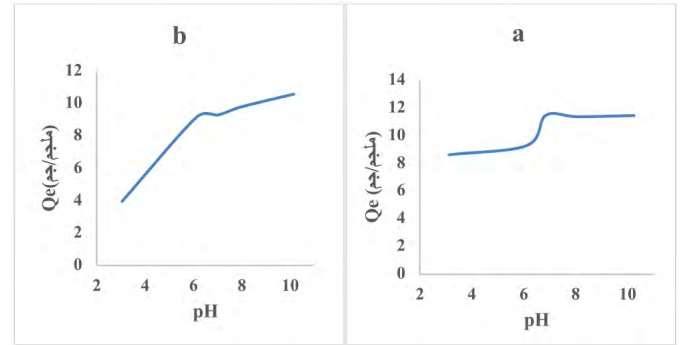
2-2 تقدير تركيز الصبغة

تم تقدير تركيز الصبغة قبل وبعد عملية الامتزاز عن طريق قياس طيف امتصاص الأشعة المرئية، وذلك باستخدام جهاز (Spectrophotometer 6305) من شركة JENWAY عند الطول الموجي (660 نانومتر). ومدى تراكيز الصبغة المستخدم لتحضير منحني التعبير القياسي كان من 1 ملغم/لتر إلى 10 ملغم/لتر. واستخدم جهاز (pH meter 3505) من شركة JENWAY لقياس الأس الهيدروجيني للمحاليل.

2-3 تحضير المادة المازة

استخدمت بقايا أوراق الشاي الأحمر في تحضير الأسطح المازة المستخدمة في هذه الدراسة؛ والتي كانت المسحوق الجاف للأوراق (DM) وفحم الورق (CM). وتم جمع بقايا أوراق الشاي الأحمر المتبقية بعد تحضير الشاي، وغسلها بالماء الساخن عدة مرات، ثم غسلها بالماء المقطر عدة مرات. وجففت الأوراق بعد ذلك عند درجة حرارة (70° م) لمدة ساعة في فرن التجفيف. بالنسبة لمسحوق الأوراق الجافة، وتم طحنها ونخلها باستخدام غرابيل قياسية من النوع (American Society for Testing and Materials ASTM)؛ للحصول على حجم حبيبات يتراوح بين (75 مايكرومتر - 200 مايكرومتر). أما السطح الماز الثاني (مسحوق الفحم)؛ فتم تحضيره عن طريق

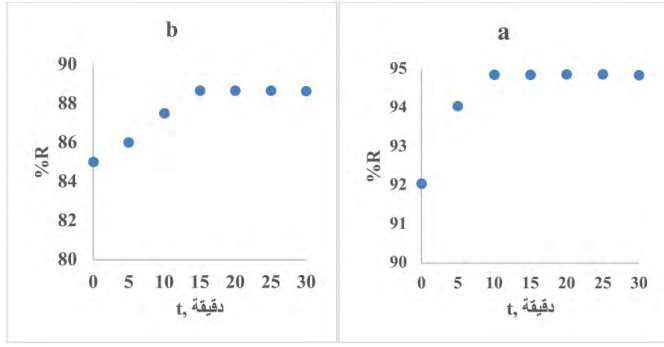
السابقة³⁸ فإن قيمة pH_{ZPC} تراوحت بين 6-7، وبالتالي فإن السطح يكتسب شحنات موجبة عندما يكون $pH > 6$ ، وشحنات سالبة عندما يكون $pH < 7$. وحيث إن صبغة الميثيلين الأزرق هي من الأصباغ الكاتيونية، لذا فإن امتزازها سيكون مفضلاً عند قيم pH الأعلى من 7. وتمت متابعة سعة امتزاز صبغة الميثيلين الأزرق على كلا السطحين عند مدى الأس الهيدروجيني من 3.0 إلى 10.0 كما هو موضح في شكل 1. يلاحظ زيادة سعة امتزاز صبغة الميثيلين الأزرق بواسطة كلا السطحين مع زيادة قيمة pH من 3.0 إلى 7.0، ثم ثباتها في حالة المسحوق الجاف. أما في حالة مسحوق الفحم، استمرت في الزيادة حتى قيمة pH 10.0. حيث كانت أعلى سعة امتزاز للمسحوق الجاف 11.30 ملغم/غم عند pH 7.0، بينما كانت لفحم الأوراق 10.60 ملغم/غم عند pH 10.0. ويعود هذا إلى حقيقة أن زيادة قيمة pH تؤدي إلى إزاحة البروتونات عن سطح الماز واكتسابه شحنات سالبة، وهذا يعزز عملية الامتزاز من خلال التجاذب الكهروستاتيكي بين أيونات الصبغة ذات الشحنات الموجبة والسطح الماز. على العكس من ذلك، عند قيم pH المنخفضة (وسط حمضي)، يكون هناك زيادة لأيونات الهيدرونيوم الموجبة والتي تنافس أيونات الصبغة على المواقع النشطة المتاحة على السطح الماز.³⁹ من ناحية أخرى، تغيرت سعة الامتزاز بشكل طفيف عندما كانت قيمة pH 6-7؛ نظراً لأن السطح الماز عند هذه القيم (pH_{ZPC}) يكون متعادلاً كهربائياً لوجود عدد متساوٍ من الشحنات الكهربائية السالبة والموجبة.⁴⁰



شكل 1. تأثير الـ pH على عملية الامتزاز: (a) السطح الجاف (b) سطح الفحم

2-3 تأثير الزمن

دراسة زمن التلامس من المتغيرات المهمة في دراسة تجارب الامتزاز، حيث يوضح بداية الارتباط المحتمل بين الجزئيات الممتزة والسطح الماز، وكذلك الزمن اللازم للوصول للنظام إلى حالة الاتزان، وبالتالي الوقت الأمثل لإزالة الملوثات في التطبيقات العملية.¹³ لفحص تأثير زمن التلامس على نسبة إزالة صبغة الميثيلين الأزرق بواسطة السطح الجاف (DM) و سطح الفحم (CM)، وتم اختبار تجارب الامتزاز عند فترات زمنية مختلفة (0-30 دقيقة)، كما هو موضح في شكل 2. وتظهر الأشكال البيانية أن عملية إزالة الصبغ كانت سريعة جداً للسطحين، فخلال أول 10 دقائق (DM) و 15 دقيقة (CM) تم الوصول إلى حالة الاتزان، مع نسبة إزالة وصلت إلى 94.9% و 88.7% لكل من DM و CM، على التوالي. لكنها بعد ذلك الزمن تتباطأ تدريجياً نتيجة للوصول إلى حالة الاتزان؛ بسبب توافر عدد كبير من المواقع النشطة الفارغة في المراحل الأولى، ومع مرور الوقت يصبح من الصعب ملء المواقع السطحية الفارغة المتبقية، وذلك يُعزى إلى قوة التنافر بين أيونات الصبغة الموجود في المحلول وعلى السطح الماز.²²



شكل 2. تأثير زمن التلامس على عملية الامتزاز: (a) السطح الجاف (b) سطح الفحم

3-3 دراسة حركية الامتزاز

من المهم دراسة حركية الامتزاز؛ لأنها تساعد في تحديد قابلية تطبيق آليات الامتزاز وكذلك في توفر بيانات تساعد في تصميم التقنيات التجريبية. ومعدلات الامتزاز السريعة مطلوبة لمجموعة متنوعة من التطبيقات العملية مثل إزالة الألوان من المياه ومعالجة مياه الصرف الصحي وإزالة الملوثات العضوية. ولفهم معدلات الامتزاز للدراسة الحالية بشكل أفضل، تمت دراسة ملاءمة النتائج العملية المتحصل عليها مع بعض النماذج النظرية الخاصة بدراسة الحركية؛ وهي نموذج الرتبة الأولى الزائفة (Pseudo First Order) ونموذج الرتبة الثانية الزائفة (Pseudo Second Order). والحكم على ملاءمة كل نموذج كان من خلال قيمة معاملات الارتباط للعلاقة الخطية الخاصة بكل نموذج. الأشكال البيانية للمعادلات الخطية لكل نموذج موضحة بالشكلين 3 و 4.

معادلة نموذج الرتبة الأولى الزائفة المقترحة من Lagergren يمكن

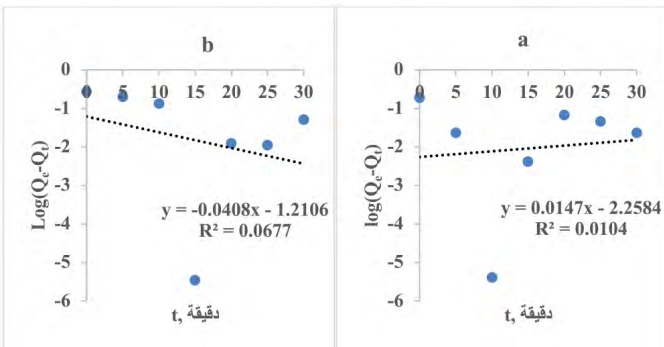
التعبير عنها بالمعادلة التالية:³⁶

$$\frac{dQ_t}{dt} = k_1 (Q_e - Q_t) \quad (3)$$

حيث Q_e و Q_t هما سعة الامتزاز عند الاتزان وعند الزمن t على التوالي.

k_1 ثابت المعدل للرتبة الأولى. المعادلة الخطية لهذا النموذج تأخذ الشكل التالي:

$$\text{Log}(Q_e - Q_t) = \text{Log} Q_e - \frac{k_1}{2.303} t \quad (4)$$



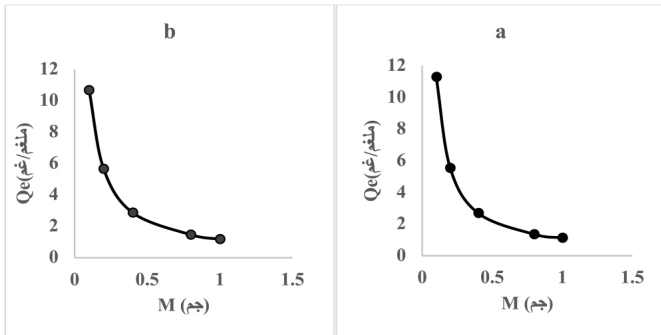
شكل 3. نموذج الرتبة الأولى الزائفة لأنظمة الامتزاز المدروسة: (a) السطح الجاف (b) سطح الفحم

لدراسة مدى ملاءمة نموذج الرتبة الأولى الزائفة للنتائج العملية

المتحصل عليها، تم رسم العلاقة البيانية بين $\text{Log}(Q_e - Q_t)$ ضد الزمن (الدقائق) t (موضح بالأشكال 3a و 3b). يلاحظ من الأشكال عدم ملاءمة هذا النموذج لأنظمة الامتزاز المدروسة وذلك من خلال قيم معاملات الارتباط

4-3 تأثير كمية المادة المازة

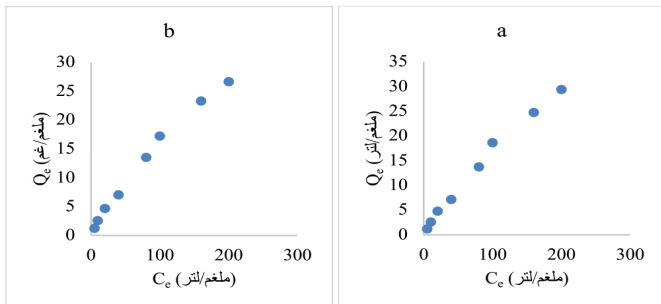
دراسة جرعة المادة المازة والتي تعطي أعلى سعة امتزاز يعد من المتغيرات المهمة التي تحدد كفاءة المواقع النشطة على السطح الماز. في الواقع، يؤدي زيادة جرعة المادة المازة إلى تحسين كفاءة الامتزاز (زيادة نسبة الإزالة)؛ بسبب زيادة المساحة السطحية للمادة المازة، لكن في نفس الوقت يلاحظ انخفاض سعة الامتزاز. كما هو موضح بشكل 5؛ والذي يمثل التغير في سعة امتزاز صبغة الميثيلين الأزرق مع تغير كمية المادة المازة (0.1 إلى 1.0 غم) لكلا السطحين المازين، وتقل سعة الامتزاز مع زيادة كمية المادة المازة، حيث قلت من 11.30 ملغم/غم و 10.70 ملغم/غم (لكل من DM و CM) إلى 1.10 ملغم/غم و 1.20 ملغم/غم (لكل من DM و CM) عندما زادت الكمية من 0.1 غم إلى 1.0 غم. وسبب هذا الانخفاض يعود إلى نقص المساحة المتاحة للامتزاز بسبب تجمع وتداخل جسيمات المادة المازة في المحلول، مما يقلل التفاعل بين المواقع النشطة على السطح وأيونات الصبغة في المحلول.⁴¹



شكل 5. تأثير كمية المادة المازة على عملية الامتزاز: (a) السطح الجاف (b) سطح الفحم

5-3 تأثير التركيز الابتدائي

تمت دراسة تأثير التركيز الابتدائي للمادة الممتزة على عملية امتزاز الصبغة على الأسطح المدروسة، وذلك من خلال قياس سعة الامتزاز باستخدام تراكيز مختلفة في المدى (5-200 ملغم/لتر)، كما هو موضح بشكل 6. يلاحظ من الشكل زيادة سعة الامتزاز من 1.22 ملغم/غم إلى 29.40 ملغم/غم؛ في السطح الجاف DM، ومن 1.20 ملغم/غم إلى 26.60 ملغم/غم؛ في سطح الفحم CM. مع زيادة التراكيز الابتدائية من 5 ملغم/لتر إلى 200 ملغم/لتر. والسبب في هذه الزيادة يعود إلى أن التركيز الابتدائي للصبغة يوفر القوة الدافعة اللازمة للتغلب على مقاومة انتقال الكتلة الجزيئية للصبغة من الوسط المائي إلى السطح الماز؛ فكلما زاد التركيز الابتدائي زادت هذه القوة الدافعة، كما أن الزيادة في تركيز الصبغة الابتدائي يعزز أيضاً التفاعل بين جزيئات الصبغة والسطح الماز.⁴²



شكل 6. تأثير التركيز الابتدائي على عملية الامتزاز: (a) السطح الجاف (b) سطح الفحم

المنخفضة الموضحة بجدول 1؛ (0.0104-0.0677)، للسطح الجاف والفحم على التوالي. يلاحظ أيضاً أن قيمة سعة الامتزاز المحسوبة (181.30 ملغم/غم و 16.24 ملغم/غم) نظرياً بعيدة عن القيمة المتحصل عليها عملياً (11.30 ملغم/غم و 10.60 ملغم/غم).

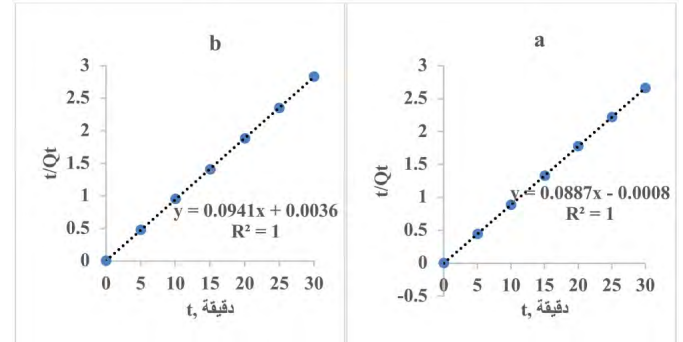
بالنسبة لمعادلة الرتبة الثانية الزائفة والتي استُخدمت لتحليل نتائج حركية الامتزاز العملية لأنظمة المدروسة يمكن التعبير عنها كالتالي:³²

$$\frac{dQ}{dt} = k_2 (Q_e - Q_t) \quad (5)$$

عند الحدود من $Q_t = 0$ إلى $Q_t = Q_e$ ، وعند $t = 0$ إلى t ، يصبح الشكل الخطي للمعادلة كالتالي:³²

$$\frac{t}{Q_t} = \frac{1}{k_2 Q_e} + \frac{1}{Q_e} t \quad (6)$$

حيث k_2 ثابت معدل الرتبة الثانية للامتزاز (غم/ملغم.دقيقة).



شكل 4. نموذج الرتبة الثانية الزائفة لأنظمة الامتزاز المدروسة: (a) السطح الجاف (b) سطح الفحم

كذلك الحال، لدراسة ملاءمة نموذج الرتبة الثانية لأنظمة الامتزاز المدروسة، تم رسم العلاقة البيانية بين t/Q_t ضد الزمن t والتي يجب أن تكون علاقة خطية. ويمكن من خلال معادلة الخط المستقيم حساب الثوابت k_2 و Q_e عن طريق ميل الخط المستقيم ونقطة التقاطع. من الأشكال البيانية (4a و 4b)، يلاحظ أن هذا النموذج يتطابق بدرجة كبيرة مع النتائج العملية المتحصل عليها لنظامي الامتزاز تحت الدراسة؛ حيث إن معاملات الارتباط R^2 لكلا المعادلتين تساوي 1.00 لكلا السطحين الجاف والفحم. جدول 1 يوضح قيم ثوابت المعدل للرتبة الثانية، وسعة الامتزاز المحسوبة نظرياً (11.27 ملغم/غم و 10.63 ملغم/غم) والتي تتوافق نتائجها مع القيم العملية (11.30 ملغم/غم و 10.60 ملغم/غم).

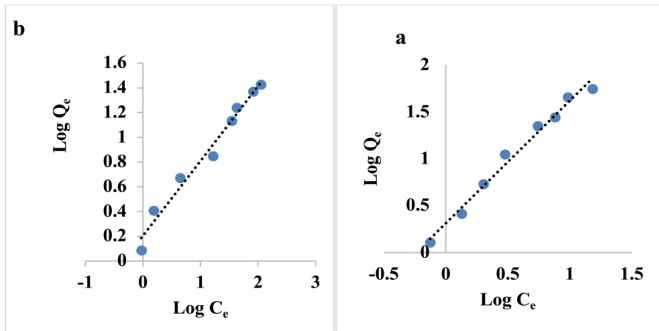
جدول 1: المعاملات الحركية لنموذج الرتبة الأولى والثانية لامتزاز صبغة MB على الأسطح المدروسة

الرتبة الأولى	k_1	Q_e (Est.)	Q_e (Exp.)	R^2
الزائفة	(دقيقة ⁻¹)	(ملغم/غم)	(ملغم/غم)	
DM	0.034	181.30	11.30	0.010
CM	0.094	16.24	10.60	0.068
الرتبة الثانية	k_2	Q_e (Est.)	Q_e (Exp.)	R^2
الزائفة	(غم.ملغم ⁻¹ .دقيقة ⁻¹)	(ملغم/غم)	(ملغم/غم)	
DM	9.84	11.27	11.30	1.000
CM	2.46	10.63	10.60	1.000

وهو من العلاقات القديمة والمعروفة والتي تستخدم لوصف عملية الامتزاز.¹⁷ هذا النموذج ينطبق على عمليات الامتزاز على الأسطح غير المتجانسة. أيضاً يقترح النموذج أن طاقة الامتزاز تتناقص حتى اكتمال عملية الامتزاز. هذا النموذج يعطي معادلة تجريبية يمكن تطبيقها على الأنظمة غير المتجانسة، والمعادلة الخطية لفريندليش تأخذ الشكل التالي:¹⁹

$$\text{Log } Q_e = \text{Log } K_f + \frac{1}{n} \text{Log } C_e \quad (9)$$

حيث إن K_f هي ثابت فريندليش، وهو مرتبط بطاقة الترابط. $1/n$ معامل عدم التجانس و n (غم/لتر) هي مقياس للانحراف عن خطية الامتزاز. ويمكن حساب ثابت فريندليش من خلال الميل ونقطة تقاطع العلاقة البيانية بين $\text{Log } Q_e$ ضد $\text{Log } C_e$ كما هو موضح بشكل 8. حيث إن n تمثل درجة الانحراف عن الخطية بين تركيز المحلول والامتزاز، فإذا كانت $n = 1$ فإن الامتزاز يكون خطياً، وإذا كانت $n < 1$ فإن الامتزاز يكون عملية كيميائية، وإذا كانت $n > 1$ فإن الامتزاز يكون عملية فيزيائية.⁴⁰ وقيمة n لامتزاز صبغة MB على السطح الجاف DM كانت أقل من 1.0 (0.72) للدلالة على أن عملية الامتزاز كانت فيزيائية، بينما كانت أكبر من 1.0 في حالة سطح الفحم CM (13.1)، أي أن الامتزاز هنا هو عملية كيميائية. وحيث قيم معاملات الارتباط للمعادلات الخطية لصبغة MB على السطحين الجاف والفحم أكبر من 0.9، فهذا يدل على ملاءمة نموذج فريندليش لوصف عملية الامتزاز على كلا السطحين، وأن عملية الامتزاز كانت عديدة الطبقات. وقيم ثابت فريندليش الخاصة بالمعادلة الخطية موضحة بجدول 2.



شكل 8. العلاقة الخطية لنموذج فريندليش: (a) السطح الجاف (b) سطح الفحم

جدول 2: ثابت لانجمير وفريندليش لامتزاز صبغة MB على السطحين الجاف DM والفحم CM

Langmuir	(Q_m (Est) (ملغم/غم)	(Q_m (Exp) (ملغم/غم)	b (لتر/ملغم)	R^2
DM	55.25	26.70	0.040	0.440
CM	33.00	26.60	0.029	0.890

Freundlich	K_f (لتر/ملغم)	n (غم/لتر)	R^2
DM	2.057	0.77	0.980
CM	1.598	1.65	0.980

7-3 تأثير درجة الحرارة والديناميكية الحرارية لعملية الامتزاز

أجريت دراسة تأثير درجة الحرارة على امتزاز صبغة MB على السطحين الجاف DM والفحم CM، عند الظروف المثالية لـ pH وزمن التلامس وكمية المادة المازة. حيث تم تقدير سعة الامتزاز عند ست درجات حرارة مختلفة

يصف الاتزان الحراري لعملية الامتزاز نسبة الجزئيات الممتازة، والتي سوف تتوزع بين الطورين السائل والصلب عند الاتزان. تمت دراسة الاتزان الحراري لامتزاز صبغة الميثيلين الأزرق على السطحين الجاف والفحم لمخلفات أوراق الشاي الأحمر، وذلك من خلال ملاءمة النتائج العملية المتحصل عليها؛ ضمن الظروف العملية التالية: مدى تراكيز 5-200 ملغم/لتر، 0.1 غم من المادة المازة، ودرجة حرارة 25° م، وزمن تلامس 10 دقيقة و 15 دقيقة، مع نموذجي فريندليش (Freundlich) ولانجمير (Langmuir). وقياس مدى ملاءمة النموذج للنتائج العملية تم من خلال حساب معامل الارتباط للعلاقة الخطية لكل نموذج.

1-6-3 نموذج لانجمير

حيث يفترض لانجمير حدوث امتزاز أحادي الطبقة على سطح متجانس يحتوي على عدد محدود من مواقع الامتزاز. وحيث إنه باحتلال هذا الموقع لن يحدث امتزاز إضافي عليه، سوف يحدث تشبع للسطح ونصل عندها إلى أقصى امتزاز ممكن حدوثه على هذا السطح. الشكل الخطي لنموذج لانجمير يمكن التعبير عنه بالمعادلة التالية:²⁵

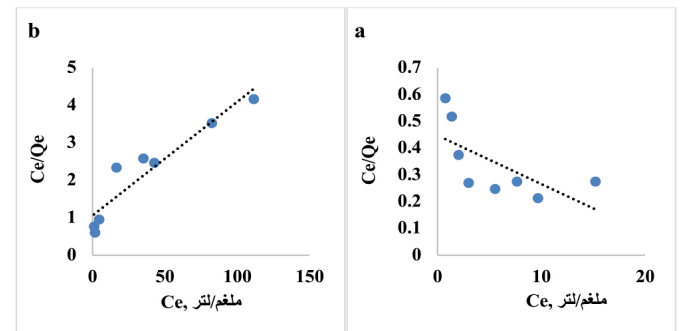
$$\frac{C_e}{Q_e} = \frac{1}{b Q_m} + \frac{C_e}{Q_m} \quad (7)$$

حيث: b ثابت لانجمير وهو مرتبط بطاقة الامتزاز (لتر.ملغم⁻¹)، و Q_m سعة الامتزاز القصوى (ملغم/غم)، و Q_e سعة الامتزاز عند الاتزان (ملغم/غم)، و C_e تركيز الصبغة المتبقي في المحلول عند الاتزان. وقيم كل من Q_m و b يمكن حسابها من خلال الميل ونقطة التقاطع للعلاقة الخطية بين كل من C_e/Q_e و C_e ، كما هو موضح بشكل 7. وقيم كل من Q_m و b ومعاملات الارتباط R^2 المتحصل عليها موضحة بجدول 2. ومن خلال قيم معاملات الارتباط المتحصل عليها يتضح أن نموذج لانجمير للامتزاز غير ملائم لنتائج امتزاز صبغة الميثيلين الأزرق على السطح الجاف DM ($R^2 = 0.4473$)، ولكنه ملائم لدرجة مقبولة لنتائج امتزاز صبغة الميثيلين الأزرق على سطح الفحم CM ($R^2 = 0.8898$). ويلاحظ أن سعة الامتزاز القصوى على سطح الفحم CM المقدر من نموذج لانجمير (33 ملغم/غم) مقارنة للنتيجة العملية (26.60 ملغم/غم).

في نموذج لانجمير، يمكن حساب معامل الفصل R_L ، وهو معامل بدون وحدة يدل على إذا ما كانت عملية الامتزاز مفضلة أم لا. فإذا كانت قيمته تقع في المدى: $0 < R_L < 1$ ، فهذا يدل على أن عملية الامتزاز مفضلة.²¹ ويمكن حساب معامل الفصل من العلاقة التالية:²⁵

$$R_L = \frac{1}{1 + b C_0} \quad (8)$$

قيمة معامل الفصل لامتزاز صبغة MB على سطح الفحم CM كانت 0.143، وهي تقع في المجال الذي يكون عنده عملية الامتزاز مفضلة. وقيم معاملات لانجمير للأنظمة المدروسة موضحة بجدول 2.



شكل 7. العلاقة الخطية لنموذج لانجمير: (a) السطح الجاف (b) سطح الفحم

وهي (298-303-308-313-318-323 كلفن). لوحظ أن سعة الامتزاز تزيد مع زيادة درجة الحرارة لكلا السطحين الجاف والفحم (شكل 9). ومن أجل توصيف الديناميكية الحرارية لعملية الامتزاز، تم حساب الثوابت الخاصة بذلك والمتضمنة لكل من: التغير في الطاقة الحرة (ΔG°)، والتغير في المحتوى الحراري (ΔH°)، والتغير في العشوائية (ΔS°)، باستخدام المعادلات التالية:^{34,34}

$$\Delta G^\circ = -RT \ln K_D \quad (10)$$

حيث R ثابت الغازات العام (8.314 جول/مول.كلفن)، T درجة الحرارة المطلقة، K_D ثابت التوزيع. ويمكن ربط التغير في الطاقة الحرة مع التغير في المحتوى الحراري والتغير في العشوائية عند درجة حرارة ثابتة باستخدام معادلة فان هوف:^{34,43}

$$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T \Delta S^\circ \quad (11)$$

يمكن دمج المعادلتين (10) و (11)؛ للحصول على المعادلة 12:^{5,12}

$$\ln K_D = -\frac{\Delta H^\circ}{RT} + \frac{\Delta S^\circ}{R} \quad (12)$$

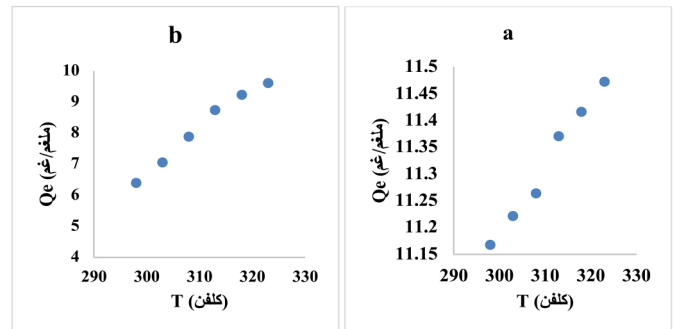
قيمة K_D يمكن حسابها من المعادلة:

$$K_D = \frac{Q_c}{C_c} \quad (13)$$

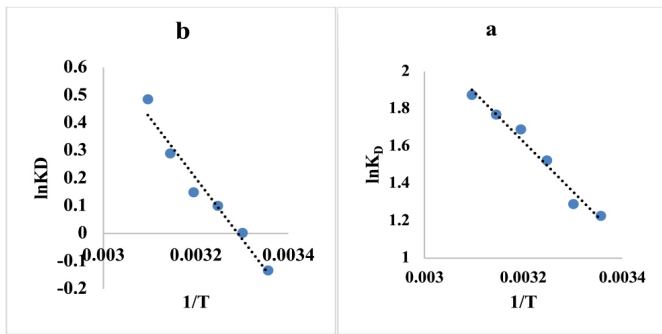
يمكن حساب قيم التغير في المحتوى الحراري (ΔH°) والتغير في الإنتروبي (ΔS°) من خلال الميل ونقطة التقاطع للعلاقة البيانية بين $\ln K_D$ ضد $1/T$ (شكل 10). والدوال الثيرموديناميكية تم حسابها لعملية امتزاز صبغة MB على السطحين الجاف DM والفحم CM وهي موضحة في جدول 3. لوحظ أن سعة الامتزاز على كلا السطحين تزداد مع زيادة درجة الحرارة؛ مما يوضح أن عملية الامتزاز ماصة للحرارة. وللتأكيد على ذلك، تم حساب قيم المحتوى الحراري (ΔH°) لعمليات الامتزاز على كلا السطحين والتي كانت موجبة؛ مما يؤكد أن عملية الامتزاز كانت ماصة للحرارة.⁴⁴

قيم التغير في العشوائية (ΔS°) كانت موجبة ومنخفضة (0.085 و0.061 كيلوجول/مول.كلفن) لكلا عمليتي الامتزاز وتدل على الزيادة الطفيفة في العشوائية، كما يدل على أن الأنظمة المدروسة تعتمد على درجة الحرارة، وستكون غير تلقائية عند درجات الحرارة المنخفضة، وتلقائية عند الدرجات العالية.⁴⁵

قيم التغير في الطاقة الحرة (ΔG°) كانت سالبة في حالة السطح الجاف (-3.13 كيلوجول/مول)، بينما موجبة ومنخفضة بالنسبة لسطح الفحم (0.092 كيلوجول/مول) وذلك عند الظروف القياسية، وهذا يؤكد أن الامتزاز على السطح الجاف هو عملية تلقائية عند الظروف القياسية، بينما الامتزاز على سطح الفحم غير تلقائي عند نفس الظروف، ولكن عند درجات الحرارة الأعلى تصبح كلا العمليتين تلقائية، كما هو واضح من القيم السالبة للطاقة الحرة.⁴⁶



شكل 9. تأثير درجة الحرارة على عملية الامتزاز: (a) السطح الجاف (b) سطح الفحم



شكل 10. حساب الدوال الثيرموديناميكية: (a) السطح الجاف (b) سطح الفحم

جدول 3: الدوال الثيرموديناميكية لعملية امتزاز صبغة MB على السطحين الجاف (DM) والفحم (CM)

السطح الماز	T (كلفن)	ΔG° (كيلوجول/مول)	ΔH° (كيلوجول/مول)	ΔS° (كيلوجول/مول.كلفن)	R^2
DM	298	-3.13	22.2	0.085	0.9742
	303	-3.56			
	308	-3.98			
	313	-4.41			
	318	-4.83			
	323	-5.26			
CM	298	0.092	18.27	0.061	0.9639
	303	-0.213			
	308	-0.518			
	313	-0.823			
	318	-1.128			
	323	-1.433			

4- الاستنتاج

في هذا البحث، تمت دراسة كفاءة مواد مازة تم تحضيرها من مخلفات أوراق الشاي الأحمر في امتزاز صبغة الميثيلين الأزرق من المحلول المائي. وتم تقييم تأثير بعض العوامل على عملية الامتزاز ومقارنة النتائج العملية مع بعض النماذج النظرية. ووجد أن المسحوق الجاف وفحم الأوراق يمتلكان سعة امتزاز عالية وسرعة اتزان سريعة للصبغة. كما وجد أن نموذج الرتبة الثانية الزائفة ونموذج فريندليش يصفان بشكل جيد عملية الامتزاز، بينما كان نموذج لانجمير غير ملائم للسطح الجاف. وأظهرت الدراسة الديناميكية الحرارية أن عملية الامتزاز كانت ماصة للحرارة وتعتمد على درجة الحرارة، كما أنها تلقائية عند درجات الحرارة العالية. وهذه النتائج تدل على أن مخلفات أوراق الشاي الأحمر يمكن استخدامها كمادة مازة فعالة ورخيصة لإزالة الصبغات من المياه الملوثة.

شكر وتقدير

أود أن أتقدم بخالص الشكر والتقدير لقسم الكيمياء، بكلية العلوم، جامعة مصراتة، على تهيئة الظروف والمواد اللازمة لإجراء هذا البحث، كما أشكر كل الأساتذة والموظفين والزملاء في القسم على دعمهم وتعاونهم وتشجيعهم.

1. Elsherif KM, Yaghi MM. Studies with model membrane: The effect of temperature on membrane potential. Moroccan Journal of Chemistry. 2017;5(1):131–138.
2. Egwuatu CI, Okafor PC, Ndubuisi JO, Ezeagwu PC. Optimized adsorption of Pb(II) ion from aqueous solution using sharp sand: Ann and RSM modelling. Asian Journal of Applied Chemistry Research. 2023;14(2):1–15.
3. Dakhil IH. Adsorption of methylene blue dye from wastewater by spent tea leaves. Journal of Kerbala University. 2013;11(3):5–14.
4. Zghal S, Jedidi I, Cretin M, Cerneaux S, Abdelmouleh M. Adsorptive removal of rhodamine B dye using carbon graphite/CNT composites as adsorbents: Kinetics, isotherms and thermodynamic study. Materials. 2023;16(3):1015.
5. Alkherraz AM, Elsherif KM, Blayblo NA. Safranin adsorption onto Acaasia plant derived activated carbon: Isotherms, thermodynamics and kinetic studies. Chemistry International. 2023;9(4):134–145.
6. Lafi R, Montasser I, Hafiane A. Adsorption of congo red dye from aqueous solutions by prepared activated carbon with oxygen-containing functional groups and its regeneration. Adsorption Science & Technology. 2019;37(1–2):160–181.
7. Elsherif KM, Yaghi MM. Membrane potential studies of parchment supported silver oxalate membrane. Journal of Materials and Environmental Sciences. 2017;8(1):356–363.
8. Özyaman MN, Çağşirli S, Özüdoğru Y. Adsorption and kinetic studies of methylene blue from aqueous solution using modified spent tea leaves. Hittite Journal of Science and Engineering. 2023;10(2):145–151.
9. Korus I. Separation of chosen heavy metals from multi-component mixtures and galvanic wastewater in adsorption on unmodified and modified magnetite. Desalination and Water Treatment. 2023;301:197–208.
10. Duran M, Arar Ö, Arda M. Removal of phthalic acid and isophthalic acid from aqueous solution by anion exchange resin. Journal of the Chilean Chemical Society. 2019;64(1):4399–4403.
11. Elsherif KM, El-Hashani A, El-Dali A, Saad M. Ion-permeation rate of (1:1) electrolytes across parchment-supported silver chloride membrane. International Journal of Chemistry and Pharmaceutical Sciences. 2014;2(6):890–897.
12. Alkherraz AM, Elsherif KM, El-Dali A, Blayblo NA, Sasi M. Thermodynamic, equilibrium and kinetic studies of safranin adsorption onto *Carpobrotus edulis*. Asian Journal of Nanoscience and Materials. 2022;4(2):118–131.
13. Sahu S, Pahi S, Tripathy S, Singh SK, Behera A, Sahu UK, et al. Adsorption of methylene blue on chemically modified lychee seed biochar: Dynamic, equilibrium, and thermodynamic study. Journal of Molecular Liquids. 2020;315:113743.
14. Tang X, Ran G, Li J, Zhang Z, Xiang C. Extremely efficient and rapidly adsorb methylene blue using porous adsorbent prepared from waste paper: Kinetics and equilibrium studies. Journal of Hazardous Materials. 2021;402:123579.
15. Han Q, Wang J, Goodman BA, Xie J, Liu Z. High adsorption of methylene blue by activated carbon prepared from phosphoric acid treated eucalyptus residue. Powder Technology. 2020;366:239–248.
16. Elsherif KM, El-Hashani A, El-Dali A, El-kailany R. Bi-ionic potential studies for thallium chromate parchment-supported membrane. International Journal of Research in Pharmacy and Chemistry. 2014;4(2):267–273.
17. Alkherraz AM, Ali AK, Elsherif KM. Removal of Pb(II), Zn(II), Cu(II) and Cd(II) from aqueous solutions by adsorption onto olive branches activated carbon: Equilibrium and thermodynamic studies. Chemistry International. 2020;6(1):11–20.
18. Elsherif KM, Yaghi MM. Studies with model membrane: Determination of fixed charge density of silver sulfite membrane. American Journal of Polymer Science and Technology. 2016;2(2):28–33.
19. Alkherraz AM, Ali AK, Elsherif KM, El-Dali A. Equilibrium and thermodynamic studies of Pb(II), Zn(II), Cu(II) and Cd(II) adsorption onto mesembryanthemum activated carbon. Journal of Medicinal and Chemical Sciences. 2020;3(1):1–10.
20. Sivakumar R, Lee NY. Adsorptive removal of organic pollutant methylene blue using polysaccharide-based composite hydrogels. Chemosphere. 2022;286:131890.
21. El-Hashani A, Elsherif KM, Edbey K, Alfaqih F, Alomammy M, Alomammy S. Biosorption of Eriochrome Black T (EBT) onto waste tea powder: Equilibrium and kinetic studies. *To Chemistry Journal*. 2018;1(3):263–275.
22. Meili L, Lins PVS, Costa MT, Almeida RL, Abud AK, Soletti JI, et al. Adsorption of methylene blue on agroindustrial wastes: Experimental investigation and phenomenological modelling. Progress in Biophysics and Molecular Biology. 2019;141:60–71.
23. Elsherif KM, Saad RAA, Ewlad-Ahmed AM, Treban AA, Iqneebir AM. Adsorption of Cd(II) onto olive stones powder biosorbent: Isotherms and kinetic studies. Advanced Journal of Chemistry, Section A. 2024;7(1):59–74.
24. Zaidi Z, Manchanda A, Sharma A, Choudhry A, Sajid M, Khan SA, et al. Adsorptive removal of methylene blue using fruit waste activated carbon and its binary metal oxide nanocomposite. Chemical Engineering Journal Advances. 2023;16:100571.
25. Elsherif KM, El-Dali A, Alkarewi AA, Ewlad-Ahmed AM, Treban A. Adsorption of crystal violet dye onto olive leaves powder: Equilibrium and kinetic studies. Chemistry International. 2021;7(2):79–89.
26. Li H, Budarin VL, Clark JH, North M, Wu X. Rapid and efficient adsorption of methylene blue dye from aqueous solution by hierarchically porous, activated starbons[®]: Mechanism and porosity dependence. Journal of Hazardous Materials. 2022;436:129174.
27. Elsherif KM, El-Hashani A, Haider I. Biosorption of Fe(III) onto coffee and tea powder: Equilibrium and kinetic study. Asian Journal of Green Chemistry. 2018;2(4):380–394.
28. Miyah Y, Lahrichi A, Idrissi M, Khalil A, Zerrouq F. Adsorption of methylene blue dye from aqueous solutions onto walnut shells powder: Equilibrium and kinetic studies. Surfaces and Interfaces. 2018;11:74–81.

29. Üner O, Geçgel Ü, Bayrak Y. Adsorption of methylene blue by an efficient activated carbon prepared from *Citrullus lanatus* rind: Kinetic, isotherm, thermodynamic, and mechanism analysis. *Water, Air, & Soil Pollution*. 2016;227(7):247.
30. Adesina AO, Elvis OA, Mohallem NDS, Olusegun SJ. Adsorption of methylene blue and Congo red from aqueous solution using synthesized alumina–zirconia composite. *Environmental Technology*. 2021;42(7): 1061–1070.
31. Elsherif KM, Ewlad-Ahmed AM, Treban A. Removal of Fe (III), Cu (II), and Co (II) from aqueous solutions by orange peels powder: Equilibrium study. *World Journal of Biochemistry and Molecular Biology*. 2017;2(6):46–51.
32. Elsherif KM, Haider I, El-Hashani A. Adsorption of Co (II) ions from aqueous solution onto tea and coffee powder: Equilibrium and kinetic studies. *Journal of Fundamental and Applied Sciences*. 2019;11(1):65–81.
33. Thang NH, Khang DS, Hai TD, Nga DT, Tuan PD. Methylene blue adsorption mechanism of activated carbon synthesised from cashew nut shells. *RSC Advances*. 2021;11(43):26563–26570.
34. Alkherraz AM, Ali AK, El-Dali A, Elsherif KM. Biosorption study of Zn(II), Cu(II), Pb(II) and Cd(II) ions by palm leaves activated carbon. *To Chemistry Journal*. 2019;4:8–17.
35. Elsherif KM, El-Dali A, Ewlad-Ahmed AM, Treban A, Alttayib I. Removal of safranin dye from aqueous solution by adsorption onto olive leaves powder. *Journal of Materials and Environmental Science*. 2021;12(3):418–430.
36. Elsherif KM, El-Hashani A, Haider I. Equilibrium and kinetic studies of Cu (II) biosorption onto waste tea and coffee powder (WTCP). *Iranian Journal of Analytical Chemistry*. 2018;5(2):31–38.
37. Elsherif KM, El-Dali A, Ewlad-Ahmed AM, Treban AA, Alqadhi H, Alkarewi S. Kinetics and isotherms studies of safranin adsorption onto two surfaces prepared from orange peels. *Moroccan Journal of Chemistry*. 2022;10(4):639–651.
38. Vargas AMM, Cazetta AL, Kunita MH, Silva TL, Almeida VC. Adsorption of methylene blue on activated carbon produced from flamboyant pods (*Delonix regia*): Study of adsorption isotherms and kinetic models. *Chemical Engineering Journal*. 2011;168(2):722–730.
39. He X, Male KB, Nesterenko PN, Brabazon D, Paull B, Luong JHT. Adsorption and desorption of methylene blue on porous carbon monoliths and nanocrystalline cellulose. *ACS Applied Materials & Interfaces*. 2013;5:8796–8804.
40. Derakhshan Z, Baghapour MA, Ranjbar M, Faramarzian M. Adsorption of methylene blue dye from aqueous solutions by modified pumice stone: Kinetics and equilibrium studies. *Health Scope*. 2013;2(3):136–144.
41. El-Shafie AS, Karamshahi F, El-Azazy M. Turning waste avocado stones and montmorillonite into magnetite-supported nanocomposites for the depollution of methylene blue: Adsorbent reusability and performance optimization. *Environmental Science and Pollution Research*. 2023;30:118764–118781.
42. Amode JO, Santos JH, Alam ZM, Mirza AH, Mei CC. Adsorption of methylene blue from aqueous solution using untreated and treated (*Metroxylon* spp.) waste adsorbent: Equilibrium and kinetics studies. *International Journal of Industrial Chemistry*. 2016;7:333–345.
43. Djama C, Bouguettoucha A, Chebli D, Amrane A, Tahraoui H, Zhang J, et al. Experimental and theoretical study of methylene blue adsorption on a new raw material, *Cynara scolymus* – A statistical physics assessment. *Sustainability*. 2023;15(13):10364.
44. Modi S, Yadav VK, Ali D, Choudhary N, Alarifi S, Sahoo DK, et al. Photocatalytic degradation of methylene blue from aqueous solutions by using nano-ZnO/kaolin-clay-based nanocomposite. *Water*. 2023;15(22):3915.
45. Kuang Y, Zhang X, Zhou S. Adsorption of methylene blue in water onto activated carbon by surfactant modification. *Water*. 2020;12(2):587.
46. Turp SM, Turp GA, Ekinci N, Özdemir S. Enhanced adsorption of methylene blue from textile wastewater by using natural and artificial zeolite. *Water Science & Technology*. 2020;82(3):513–523.

دراسة الرش الورقي بالبوتاسيوم والكالسيوم في معايير الإنتاج والجودة لشجرة التفاح ومحتوى أوراقها من العناصر

ماهر ياسين حسن¹، سلاف أدهم الجرماني^{1*}

¹قسم علوم البستنة، كلية الزراعة، جامعة دمشق، سوريا

Email: Soulaf94.aljaramany@damascusuniversity.edu.sy*

الملخص

تم تنفيذ البحث في حوش عرب ناحية رنكوس التابعة لمنطقة التل في محافظة ريف دمشق، خلال موسمي 2021 و2022. وشجرة التفاح من الأشجار الهامة على المستوى العالمي، ولرفع كفاءة نموها وإنتاجها تتم دراسة عدة عوامل التغذية المعدنية بالعناصر حسب دور العنصر في فيزيولوجيا النبات. وهدف البحث لدراسة تأثير الرش الورقي بالعناصر المعدنية (البوتاسيوم، الكالسيوم) في إنتاج وجودة ثمار التفاح. وتضمن البحث على متغيرين، نوع وتركيز مركب الكالسيوم (0، 1، 3، 5 غرامات/لتر)، والبوتاسيوم (0، 3 غرامات/لتر). وضممت التجربة وفق تصميم القطاعات العشوائية الكاملة. وقد أدى الرش بالعناصر المعدنية إلى تنشيط نمو شجرة التفاح وزيادة إنتاجها وتحسين نوعية ثمارها، كما ارتفعت قيم مؤشرات الدراسة وبشكل معنوي نتيجة الرش بالبوتاسيوم؛ فحققت شجرة التفاح إنتاجاً قيمته 79.15 كغ/شجرة مقارنة بالشاهد 71.35 كغ/شجرة، وازدادت أيضاً كافة المعايير المدروسة بازدياد تركيز الكالسيوم حتى 3 غرامات/لتر؛ حيث وصلت قيمة المواد الصلبة الذائبة لثمار التفاح إلى 11.79، 12.12، 11.20% مقارنة بالشاهد 10.74%. وبالنسبة لتفاعل المعاملات كانت المعاملة 3 غرامات/لتر بوتاسيوم × 3 غرامات/لتر كالسيوم الأعلى معنوياً مقارنة بجميع المعاملات الأخرى؛ فبلغ محتوى الأوراق من المغنيسيوم 0.52 مليغرام/غرام مقارنة بالشاهد 0.33 مليغرام/غرام. وينصح بالرش الورقي بعنصر الكالسيوم تركيز 3 غرامات/لتر بالإضافة للبوتاسيوم؛ بهدف رفع كفاءة إنتاج شجرة التفاح وتحسين جودة الثمار.

الكلمات المفتاحية: تفاح، جودة، كالسيوم، بوتاسيوم، عناصر.

Title

Study of foliar spraying with potassium and calcium on the production and quality standards of the apple tree and the element content of its leaves

Mahir Yassin Hassan¹, Soulaf Adham Al-Jaramany^{1*}

¹Department of Horticultural Sciences, College of Agriculture, Damascus University, Damascus, Syria

Abstract

This research was carried out in Hawsh Arab, Rankous district of Al-Tal district, Rural Damascus governorate (Syria) during the seasons of 2021 and 2022. The apple tree is one of the important trees globally, and to increase the efficiency of its growth and production, several mineral nutrition factors are studied according to the role of the element in plant physiology. The aim of the research was to study the effect of foliar spraying with mineral elements (potassium, calcium) on the production and quality of apple fruits.

The research included two variables, the type and concentration of the calcium compound (0, 1, 3, 5 gram/liter), and potassium (0, 3 gram/liter). The experiment was designed according to a randomized complete block design. Spraying with mineral elements stimulated the growth of the apple tree, increased its production, and improved the quality of its fruits. The values of the indicators of the study increased significantly as a result of potassium spraying. The apple tree yielded 79.15 kg/tree compared to the control 71.35 kg/tree. All studied parameters also increased

Received 06 September 2023; accepted 24 March 2024; published 30 April 2024

© 2024 The Author(s), licensee HBKU Press. This is an Open Access article distributed under the terms of the Creative Commons Attribution License CC BY 4.0 (<https://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>), which permits unrestricted use, distribution and reproduction in any medium, provided the original work is properly cited.

Cite this as: Hassan MY, Al-Jaramany SA. Study of foliar spraying with potassium and calcium on the production and quality standards of the apple tree and the element content of its leaves. *Arabian Journal of Scientific Research* 5:1.3. <https://doi.org/10.5339/ajsr.2024.3>

with increasing calcium concentration up to 3 gram/liter, where the soluble solids value of apple fruits reached 11.79%, 12.12%, 11.20% compared to the control 10.74%. As for the interaction of the treatments, the treatment with 3gram/liter potassium x 3gram/liter calcium was the highest significantly compared to all other treatments. The magnesium content of the leaves reached 0.52 milligram/gram compared to the control 0.33 milligram /gram. It is recommended to spray foliarly with calcium at a concentration of 3gram/liter, in addition to potassium, in order to increase the efficiency of apple trees production and improve the quality of the fruits.

Keywords: apple, quality, calcium, potassium, elements

1- المقدمة

توسيع الخلايا وتخزين الكربوهيدرات وزيادة نمو الثمار وتركيز الصبغات وتجميع الأحماض العضوية في الثمار.^{4,6} وقد أكدت دراسة أنه عند رش أشجار التفاح بتركيزات الكالسيوم بتركيز 400 كغ/دونم أدى إلى زيادة محتوى الثمار من البوتاسيوم والكالسيوم والمغنيسيوم.⁷ لوحظ عند رش التفاح بالكالسيوم بثلاثة تراكيز 1.25، 2.5، 3 كغ/هكتار أدى إلى زيادة في مؤشرات النمو الخضري كمتوسط طول النبات وعدد الأفرع، كما ازدادت الصفات النوعية والجودة للثمار كمتوسط عدد الإزهار ونسبة العقد وعدد الثمار وطول الثمرة وقطر الثمرة وحجمها ولونها وصلابتها؛ وبالتالي أدى إلى زيادة الإنتاجية، وأيضاً ازداد محتوى الأوراق والثمار من العناصر المعدنية كالسيوم والبوتاسيوم والكالسيوم والمغنيسيوم والأزوت والفوسفور.⁸

وفي بحث آخر وجدوا أنه عند الرش بالكالسيوم والبوتاسيوم X-rays على أشجار التفاح أدى إلى زيادة في طول الثمرة وحجمها وقطرها ووزن الثمرة، كما ازدادت نسبة المواد الصلبة الذائبة الكلية وانخفضت نسبة الحموضة.⁹

كما وجدوا أنه عند الرش بكبريتات البوتاسيوم على التفاح بثلاثة تراكيز 0، 500، 1000 غرام/شجرة، ازدادت عدد الثمار ووزن الثمرة والإنتاجية، كما ارتفعت نسبة المواد الصلبة الذائبة وانخفضت نسبة الحموضة.¹⁰

وعند الرش بتركيزات البوتاسيوم على أشجار الإحاص بتركيز 240 لتر/هكتار، ازداد عدد الثمار وطول الثمرة وقطرها وحجمها ووزن الثمرة والإنتاجية، كما ازدادت نسبة المواد الصلبة الذائبة ونسبة السكريات وحمض الأسكوربيك وانخفضت نسبة الحموضة.¹¹

وقد أكد باحثون أهمية التسميد بكبريتات البوتاسيوم بتركيز 500 غرام/شجرة على التفاح، حيث لاحظوا ازدياداً في طول الطرود والمساحة الورقية وحجم الثمرة وصلابتها ووزنها، كما لاحظوا ازدياد نسبة المواد الصلبة الذائبة والسكريات الكلية؛ وبالتالي انخفضت نسبة الحموضة.¹²

كما أكد آخرون أنه عند الرش بالكالسيوم على أشجار التفاح صنف ريد ديلشس بثلاث معاملات 50، 100، 150 غراماً/شجرة، ازدادت الإنتاجية ونسبة المواد الصلبة الذائبة وانخفضت نسبة النشاء والحموضة والفينولات.¹³

ولوحظ أنه عند رش أشجار التفاح صنف ريد ديلشس بالكالسيوم بتركيز 5 غرامات/لتر والبوتاسيوم بتركيز 2.5 غرام/لترام، ازداد طول الثمرة وقطرها وحجمها ووزنها، كما ازداد محتوى الثمار من البوتاسيوم والكالسيوم، وارتفعت نسبة السكر وانخفضت نسبة النشاء ونسبة الحموضة.¹⁴

وعند رش أشجار التفاح بالكالسيوم بثلاث معاملات 0.25، 0.50، 0.75 غرام/لتر، ازدادت مؤشرات النمو الخضري كالمساحة الورقية وطول النبات، وازدادت مؤشرات النمو الثمري والجودة كطول الثمرة وقطر الثمرة وحجمها ووزنها وصلابتها، كما ارتفعت الإنتاجية.¹⁵

وبينت دراسة أنه عند رش أشجار التفاح بالبوتاسيوم والكالسيوم، ازداد وزن الثمار وازدادت الإنتاجية، كما زاد محتوى الأوراق من الأزوت والفوسفور والبوتاسيوم والكالسيوم والمغنيسيوم.¹⁶

كما لاحظ باحثون الزيادة في محتوى الأوراق من العناصر المعدنية كالآزوت والبوتاسيوم والفوسفور والكالسيوم على أشجار التفاح بالكالسيوم،

يتبع التفاح للجنس Malus والفضيلة التفاحية Pomoideae والعائلة الوردية Rosaceae. وهو من أشجار المنطقة المعتدلة التي تمتد زراعتها من اليابان والصين شرقاً إلى أمريكا الشمالية غرباً، ويعتقد أن موطنه الأصلي هو جبال الهيمالايا والقوقاز؛ حيث توجد هناك مساحات واسعة من التفاح البري، كما يوجد بحالة برية في آسيا وأوروبا وأمريكا، وقد زرع في الصين والهند منذ أكثر من 7000 عام، ومنهما انتقل إلى أوروبا وإفريقيا وأمريكا وأستراليا، ويُزرع حالياً في معظم أنحاء العالم، وخصوصاً المناطق المعتدلة من نصفي الكرة الأرضية.¹

وتعد ثمار التفاح من الفاكهة الرئيسية المفضلة للمستهلكين في سورية، والتي تتميز بغناها بالمواد الغذائية التي يحتاجها الجسم؛ كالبروتينات والدهون والكربوهيدرات وبعض الفيتامينات مثل فيتامين A, B, C، وتحتوي كذلك على بعض المعادن المهمة مثل الفوسفور والكالسيوم والبوتاسيوم، علاوةً على مادة البكتين التي تعمل على خفض الكولسترول بالدم. أصبح التفاح من أهم دعائم الاقتصاد الوطني بجلب القطع الأجنبي من خلال التصدير؛ حيث يلاحظ من خلال تطور الميزان السلعي أن التفاح يحتل المرتبة الأولى من حيث صادرات الإنتاج النباتي في سورية.²

ولأهمية النبات الغذائية والاقتصادية الكبيرة لابد من البحث عن معاملات تسميد معدنية مثالية ومتوازنة، حيث يعتمد استجابة النبات للأسمدة عن طريق إضافتها، ومن هنا تظهر أهمية الرش الورقي كوسيلة مكملة للتسميد عن طريق التربة، فضلاً عن كونها اقتصادياً تزيد من سرعة امتصاص العناصر الغذائية وتراكمها بشكل أفضل داخل النبات؛ مما يحقق توازناً غذائياً أفضل يسهم في زيادة الحاصل وتحسين نوعيته، كما تعد من العوامل الأساسية المهمة في حالات النقص الغذائي للنباتات وطريقة فعالة في معالجة مشاكل التربة وجاهزية العناصر الأساسية وسرعة انتقالها، خاصة عنصر الكالسيوم الذي يُعد من العناصر البطيئة في الحركة؛ حيث تظهر أعراض نقصه على الأوراق حديثة النمو أولاً، وله وظائف فيزيولوجية عديدة في نمو وتطور النبات؛ إذ يدخل في تكوين المواد البكتينية التي تربط جدران الخلايا؛ ما يؤدي إلى تقليل التلف أثناء التخزين نتيجة زيادة سمك جدران الخلايا والأغشية الخلوية؛ فتزداد مقاومة الثمار للتدهور أو الشيخوخة، كما أن الثمار الحاوية على تراكيز عالية من الكالسيوم تكتسب مقاومة للإصابة بالأحياء المجهرية المسببة للتلف بعد التخزين، كما يعد ضرورياً في الانقسام الخلوي، ويسهم في تنشيط الإنزيمات ويدخل في تركيب الصفيحة الوسطى للخلايا على صورة بكتات الكالسيوم، كما يؤثر في حركة انتقال الكربوهيدرات في النبات، وينشط الأنسجة الميرستيمية في القمم النامية، وهو ضروري لتكوين الأزهار وزيادة نوعية وجودة الثمار وقدرتها التخزينية وقلة حساسيتها للإصابة بالأمراض الفيزيولوجية.³

كما يُعد عنصر البوتاسيوم من العناصر الهامة والمسؤولة عن نقل نواتج التركيب الضوئي واختزال السكريات وتحولها إلى نشاء وتشكيل الزيوت العطرية، كما يشارك في بناء البروتين وينظم الضغط الأسموزي في خلايا النبات، ويؤثر في تنظيم فتح وغلق الثغور وامتصاص CO₂، وله تأثير في

كما انخفض محتوى الثمار من الحموضة، وازدادت نسبة المواد الصلبة الذائبة الكلية.¹⁷ وذكرت دراسة أنه عند رش أشجار التفاح بالبوتاسيوم، ازدادت نسبة العقد وعدد الثمار، كما ازداد وزن الثمار؛ وبالتالي الإنتاجية.¹⁸

2- مبررات وأهمية البحث

تُعد شجرة التفاح من أشجار الفاكهة الهامة اقتصادياً، ونتيجة زيادة عدد السكان بالإضافة إلى خروج مساحات واسعة من الاستثمار الزراعي (زحف عمراني، تراكم الملوحة، انحسار مصادر المياه...) كان لابد من إيجاد بعض الطرق التي تضمن رفع كمية الإنتاج من الحاصلات البستانية مع المحافظة على جودة ثمار مميزة. ونتيجة الدور المميز لعنصر الكالسيوم في تحفيز نمو الأشجار نتيجة تشجيع عمليات الانقسام الداخلية والذي سينعكس إيجاباً على الإنتاج ونوعيته، بالإضافة لدور البوتاسيوم الأساسي في تحويل المدخرات البسيطة إلى معقدة وبالتالي تحسين جودة الناتج كان هدف البحث.

3- أهداف البحث

دراسة تأثير الرش الورقي ببعض مستويات عنصري الكالسيوم والبوتاسيوم في تحسين إنتاج شجرة التفاح وجودة ثمارها.

4- مواد وطرائق البحث

1-4 المادة النباتية

استُخدم في الدراسة اثنتان وسبعون شجرة من التفاح، وتم إجراء التجربة على أشجار في طور الإثمار المليء بعمر 18 سنة من صنف التفاح جولدن ديلشس *Golden delicious*، وهو صنف أمريكي ثماره كبيرة الحجم ذات لون أصفر ذهبي قشرته ملساء ولبها أصفر فاتح اللون عصيري، طعمه حامض حلو، ورائحته عطرية، غزير الإنتاج، وعدد الأيام من الإزهار الكامل حتى الحصاد 135-150 يوماً.¹⁹

2-4 مكان تنفيذ البحث

تم تنفيذ البحث في حقل مزارع خاص، حيث تبلغ المساحة المزروعة بأشجار الصنف المدروس دونماً واحداً فقط، ويقع في حوش عرب ناحية رنكوس التابعة لمنطقة التل في محافظة ريف دمشق خلال موسمي 2021 و2022.

3-4 المعاملات

الكالسيوم: حيث تم استخدام نترات الكالسيوم 35.5%

- شاهد (دون معاملة).
- 1 غرام/لتر.
- 3 غرامات/لتر.
- 5 غرامات/لتر.

البوتاسيوم: حيث تم استخدام كبريتات البوتاسيوم 50%

- شاهد (دون معاملة).
- 3 غرامات/لتر.

بلغ عدد معاملات التجربة 8 معاملات ناتجة عن تداخل المتغيرات المدروسة كالتالي:

كالسيوم 0 غرام/لتر + بوتاسيوم 0 غرام/لتر (شاهد)

كالسيوم 1 غرام/لتر + بوتاسيوم 0 غرام/لتر (شاهد)
 كالسيوم 3 غرامات/لتر + بوتاسيوم 0 غرام/لتر (شاهد)
 كالسيوم 5 غرامات/لتر + بوتاسيوم 0 غرام/لتر (شاهد)
 كالسيوم 0 غرام/لتر + بوتاسيوم 3 غرامات/لتر (شاهد)
 كالسيوم 1 غرام/لتر + بوتاسيوم 3 غرامات/لتر (شاهد)
 كالسيوم 3 غرامات/لتر + بوتاسيوم 3 غرامات/لتر (شاهد)
 كالسيوم 5 غرامات/لتر + بوتاسيوم 3 غرامات/لتر (شاهد)
 كُررت كل معاملة 3 مرات، واحتوى كل مكرر على ثلاث شجرات.
 4 نترات الكالسيوم × 2 كبريتات البوتاسيوم × 3 مكرر × 3 شجرات = 72 شجرة.

4-4 مواعيد الرش

الرشة الأولى في مرحلة الطربوش الأحمر (قبل تفتح الأزهار)، والرشة الثانية في مرحلة أوج الإزهار (تفتح 75% من الإزهار)، والرشة الثالثة مرحلة العقد، والرشة الرابعة بعد شهر من العقد، والرشة الخامسة بعد شهرين من العقد. وقُطفت الثمار كاملة النضج من كل معاملة على حدة، وتم انتخاب الثمار السليمة، وأجريت عليها الاختبارات المناسبة. بالنسبة للنمو الخضري تم أخذ القراءات بشكل أسبوعي وحساب المتوسط لهم، وبالنسبة للنمو الثمرية تم أخذ القراءات في نهاية موسم النمو في شهر أيلول/ سبتمبر من ذات السنة.

5- التصميم التجريبي والتحليل الإحصائي

صُممت التجربة بطريقة القطاعات العشوائية الكاملة. بحيث احتوى البحث على متغيرين: الأول تركيز الكالسيوم (1.0، 3، 5 غرام/لتر)، وتركيز البوتاسيوم (0، 3 غرام/لتر)، وتداخل المتغيران معاً بعد الحصول على القراءات وإدخالها إلى برنامج Excel، ومن ثم تحليلها إحصائياً باستخدام برنامج التحليل الإحصائي Fisher Test - State 14، حيث تمت مقارنة متوسطات المعاملات باختبار Fisher Test (بالاعتماد على قيم LSD) الناتجة عن الاختبار على مستوى تباين 5%.

K0		R1	K1	
1	3		0	1
0	5	3	5	
R2		R2	K1	
3	5		1	5
1	0	5	3	
R3		R3	K1	
3	1		0	5
5	0	3	1	

شكل 1. مخطط التجربة

حيث K مستويات البوتاسيوم (قطاعات كبيرة A)، Ca9 مستويات الكالسيوم (قطاعات صغيرة B)، R المكرر.

تم حساب المؤشرات كمتوسط لموسمي زراعة.

نسبة العقد (%)

بعد أن وصلت الأشجار إلى مرحلة الإزهار الكامل (الأسبوع الثالث من شهر نيسان/ إبريل من موسم الدراسة)، تم حساب عدد الأزهار الكاملة الكلية المتكونة على واحد من الأفرع الرئيسية المعاملة لكل شجرة، وفي الأسبوع الثاني من شهر حزيران/ يونيو من موسم الدراسة تم حساب عدد الثمار العاقدة على تلك الفروع، ومنها قُدِّرت نسبة العقد وفق المعادلة الآتية:²⁰
نسبة العقد (%) = عدد الثمار العاقدة/عدد الأزهار الكلي $\times 100$.

متوسط وزن الثمرة (غ)

تم وزن 5 ثمرات في كل وحدة تجريبية، وحُسب متوسط وزن الثمرة بقسمة مجموع وزن الثمار على عددها.²¹

الإنتاجية (كغ/شجرة)

قُدِّرت الإنتاجية من خلال معرفة عدد الثمار الكلية للشجرة الواحدة عند الجني ومعدل ووزن الثمرة الواحدة وتطبيق المعادلة الآتية: حاصل الشجرة الواحدة (كغ/شجرة) = عدد الثمار الكلية على الشجرة \times معدل وزن الثمرة غرام $\times 1000^{-1}$.²²

تقدير النسبة المئوية للمواد الصلبة الذائبة الكلية TSS (%)

قيست النسبة المئوية للمواد الصلبة الذائبة الكلية في الثمار بأخذ قطرة من عصير الثمار لكل وحدة تجريبية باستخدام جهاز الريفراكتومتر Hand Refractometer على الجهاز مباشرة.²³

تقدير النسبة المئوية للحموضة القابلة للتصحيح (%)

تم تحديد النسبة المئوية للحموضة من خلال عصير ثمار كل مكرر على حدة، ولكل معاملة بصورة منفردة، ومن ثم أخذ 10 ميلترات من عصير كل مكرر، وأكمل الحجم حتى 100 ميلتر ماء مقطر، بحيث يضاف إليها نقطتان من المشعر فينول فتالين، ومن ثم معايرتها بمحلول هيدروكسيد الصوديوم 0.1 نظامي حتى الوصول إلى درجة pH = 8.1، وحتى ظهور اللون الوردية، وثباته

جدول 1: تأثير الرش بالبوتاسيوم والكالسيوم في نسبة عقد التفاح (%).

البوتاسيوم	الكالسيوم	0	1 غرام/لتر	3 غرامات/لتر	5 غرامات/لتر	المتوسط
0	0	13.55 ^F	14.15 ^c	14.33 ^b	13.79 ^e	13.92 ^b
3 غرامات/لتر	0	13.98 ^d	14.43 ^a	14.50 ^a	14.30 ^b	14.30 ^a
المتوسط	0	13.80 ^c	14.29 ^{ab}	14.41 ^a	14.04 ^{bc}	
LSD 5%	0	0.57	0.47	0.47	0.14	

يشير اختلاف الأحرف إلى وجود اختلافات معنوية بين المعاملات وبين التفاعل، على مستوى ثقة 95%.

زيادة تركيز الخلايا الداخلية للنبات الأمر الذي سينعكس إيجاباً على زيادة قدرة النبات على الامتصاص عبر تنشيط مجموعته الجذرية؛ مما يساهم في تراكم أعلى للعناصر داخل النبات والتي قد تكون السبب في تحسين نسبة العقد،⁹ حيث يتوافق نتائج البحث مع¹⁸

يعزى السبب لدور الكالسيوم في نجاح الإخصاب وعقد الثمار؛ نظراً لأهميته لحيوية مبايض الأزهار في جذب وشد الأنابيب اللقاحية، وهي عملية مهمة لإنجاح التخصيب، مما يؤدي إلى زيادة نسبة العقد. كما يعد البوتاسيوم منظماً للجهد الحلولي داخل النبات؛ فيعمل على

2-7 تأثير الرش بالبوتاسيوم والكالسيوم في وزن ثمار التفاح (غ)

تُظهر نتائج التحليل الإحصائي في جدول 2 بالنسبة لمؤشر وزن ثمار التفاح تفوق معاملة 3 غرامات/لتر على معاملة الشاهد وسجلت (189.50 غرام)، فيما يخص تركيز البوتاسيوم. أما بالنسبة للكالسيوم فقد تفوقت معاملة 3 غرامات/لتر معنوياً على جميع المعاملات وسجلت 198.15 غرام، وتلتها بفروق معنوية (1 غرام/لتر 189.15 غرام و5 غرامات/لتر 174 غراماً) مقارنة

بشاهد (169.38 غرام).

جدول 2: تأثير الرش بالبوتاسيوم والكالسيوم في وزن ثمار التفاح (غ).

البوتاسيوم	الكالسيوم	0	1 غرام/لتر	3 غرامات/لتر	5 غرامات/لتر	المتوسط
0	162 ^d	179.60 ^c	192.30 ^d	167 ^d	176.42 ^b	
3 غرامات/لتر	174.30 ^c	198.70 ^{ab}	204 ^a	181 ^c	189.50 ^a	
المتوسط	169.38 ^b	189.15 ^a	198.15 ^a	174 ^b		
LSD 5%	البوتاسيوم=28.05 ، الكالسيوم=20.15، التفاعل=10.43					

يشير اختلاف الأحرف إلى وجود اختلافات معنوية بين المعاملات وبين التفاعل، على مستوى ثقة 95%.

3-7 تأثير الرش بالبوتاسيوم والكالسيوم في إنتاجية شجرة التفاح

(كغ/شجرة)

يبين جدول 3 تحسن مؤشر إنتاجية شجرة التفاح حيث وصلت نسبة الزيادة (110.93%) للمعاملة (3 غرامات/لتر) مقارنة بالشاهد (71.35 كغ/شجرة). فسجلت معاملة 3 غرامات/لتر تفوقاً معنوياً على جميع المعاملات وبلغت 86.95 كغ/شجرة، كما سجلت معاملة 1 غرام/لتر تفوقاً على معاملة 5 غرامات/لتر وبلغ 6.48 كغ/شجرة. أما بالنسبة للبوتاسيوم فتفوقت معاملة

جدول 3: تأثير الرش بالبوتاسيوم والكالسيوم في إنتاجية شجرة التفاح (كغ/شجرة)

البوتاسيوم	الكالسيوم	0	1 غرام/لتر	3 غرامات/لتر	5 غرامات/لتر	المتوسط
0	62.20 ^h	73.23 ^e	81.25 ^c	65.70 ^g	71.35 ^b	
3 غرامات/لتر	69.30 ^f	84.76 ^b	86.95 ^a	75.60 ^d	79.15 ^a	
المتوسط	66.46 ^b	78.99 ^a	84.10 ^a	70.65 ^b		
LSD 5%	البوتاسيوم=16.25 ، الكالسيوم=11.26، التفاعل=1.12					

يشير اختلاف الأحرف إلى وجود اختلافات معنوية بين المعاملات وبين التفاعل، على مستوى ثقة 95%.

تتوافق نتائج البحث مع^{10,11}

وقد تفسر هذه النتائج بأن البوتاسيوم يسهل حركة وانتقال السكريات من أماكن تصنيعها في الأوراق إلى الثمار وتراكمها وزيادة محتوى الثمار من السكريات، كما أن له دوراً في بناء البروتينات، ويتحكم ببنية الأغشية؛ وبالتالي انتقال الماء والعناصر المغذية إلى داخل الخلية؛ مما يؤدي إلى زيادة في وزن الثمرة؛ وبالتالي الزيادة في الإنتاجية، وهذا يتوافق مع¹⁰ كما للكالسيوم دور في زيادة عدد الثمار والتي أساسها رفع نسبة العقد؛ وبالتالي يؤدي إلى تحسين صفات الحاصل، وتعزى هذه الزيادة إلى نشاط بعض الإنزيمات نتيجة المعاملة بالكالسيوم مما أدى إلى زيادة انقسام الخلايا وعدد الإزهار ونسبة العقد؛ ومن ثم الزيادة في الإنتاجية، وهذا يتوافق مع¹⁴ كما

4-7 تأثير الرش بالبوتاسيوم والكالسيوم في نسبة المواد الصلبة الذائبة

الكلية (%)

يبين جدول 4 تغيرات نسبة المواد الصلبة الذائبة الكلية بتغير تركيز البوتاسيوم والكالسيوم في أشجار التفاح. حيث يلاحظ وجود فروق معنوية بالنسبة للبوتاسيوم والكالسيوم، والتفاعل.

وتظهر نتائج التحليل الإحصائي تفوق معاملة 3 غرامات/لتر على معاملة الشاهد وبلغت 11.81%، فيما يخص تركيز البوتاسيوم. أما بالنسبة للكالسيوم فقد تفوقت معاملة 3 غرامات/لتر معنوياً على معاملة 5 غرامات/لتر وعلى معاملة 1 غرام/لتر وعلى الشاهد وسجلت 12.12%.

أما بالنسبة لتفاعل المعاملات فقد سجلت أعلى قيمة معنوية عند المعاملة 3 غرامات/لتر البوتاسيوم * 3 غرامات/لتر الكالسيوم ووصلت (12.30%)، وأدنى قيمة معنوية لوحظت عند المعاملة الشاهد البوتاسيوم * الشاهد الكالسيوم وسجلت (10.23%).

جدول 4: تأثير الرش بالبوتاسيوم والكالسيوم في نسبة المواد الصلبة الذائبة الكلية

البوتاسيوم	الكالسيوم	0	1 غرام/لتر	3 غرامات/لتر	5 غرامات/لتر	المتوسط
0	0	10.23 ^h	11.43 ^e	11.95 ^c	10.69 ^g	11.15 ^b
3 غرامات/لتر	3	11.08 ^f	12.15 ^b	12.30 ^a	11.71 ^d	11.81 ^a
المتوسط		10.74 ^b	11.79 ^a	12.12 ^a	11.20 ^b	
%LSD 5		البوتاسيوم=1.27 ، الكالسيوم=0.97، التفاعل=0.10				

يشير اختلاف الأحرف إلى وجود اختلافات معنوية بين المعاملات وبين التفاعل، على مستوى ثقة 95%.

5-7 تأثير الرش بالبوتاسيوم والكالسيوم في نسبة الحموضة (%)

تظهر نتائج التحليل الإحصائي في جدول 5 بالنسبة لمؤشر نسبة الحموضة تفوق معاملة الشاهد على معاملة 3 غرامات/لتر وسجلت (0.49%)، فيما يخص تركيز البوتاسيوم. أما بالنسبة للكالسيوم فقد تفوقت معاملة 5 غرامات/لتر معنوياً على جميع المعاملات وسجلت 0.64%، وتلتها بفروق معنوية

(الشاهد 0.34% و 1 غرام/لتر 0.27%) مقارنة بمعاملة 3 غرامات/لتر (0.25%). وسجلت أعلى قيمة معنوية للتفاعل عند المعاملة الشاهد البوتاسيوم * 5 غرامات/لتر الكالسيوم فوصلت (1%) وأدنى قيمة معنوية لوحظت عند المعاملة 3 غرامات/لتر البوتاسيوم * 3 غرامات/لتر الكالسيوم وسجلت (0.24%).

جدول 5: تأثير الرش بالبوتاسيوم والكالسيوم في نسبة الحموضة (%)

البوتاسيوم	الكالسيوم	0	1 غرام/لتر	3 غرامات/لتر	5 غرامات/لتر	المتوسط
0	0	0.37 ^b	0.30 ^b	0.27 ^b	1 ^a	0.49 ^a
3 غرامات/لتر	3	0.32 ^b	0.25 ^b	0.24 ^b	0.29 ^b	0.27 ^a
المتوسط		0.34 ^{ab}	0.27 ^b	0.25 ^b	0.64 ^a	
LSD 5%		البوتاسيوم=0.63 ، الكالسيوم=0.63، التفاعل=0.56				

يشير اختلاف الأحرف إلى وجود اختلافات معنوية بين المعاملات وبين التفاعل، على مستوى ثقة 95%.

6-7 تأثير الرش بالبوتاسيوم والكالسيوم في محتوى الأوراق من

العناصر (N, P, K, Ca, Mg)

يبين جدول 6 تغيرات محتوى الأوراق من العناصر المعدنية بتغير تركيز البوتاسيوم والكالسيوم في أشجار التفاح؛ حيث يلاحظ وجود فروق معنوية بالنسبة للبوتاسيوم والكالسيوم، والتفاعل. بالنسبة للكالسيوم فقد تفوقت معاملة 3 غرامات/لتر معنوياً على جميع المعاملات وعلى معاملة الشاهد وسجلت (1.73%، 0.38%)، 1.70 مليغرام/غرام، 1.60 مليغرام/غرام، 0.50 مليغرام/غرام) للمعاملات N، P، K، Ca، Mg على التوالي.

كما أظهر الرش بالبوتاسيوم تحسناً محتوى الأوراق من العناصر؛ حيث تفوقت معاملة 3 غرامات/لتر معنوياً على معاملة الشاهد وبلغت (1.69%)، (0.37%)، 1.65 مليغرام/غرام، 1.56 مليغرام/غرام، 0.47 مليغرام/غرام) للمعاملات N، P، K، Ca، Mg على التوالي.

إن الزيادة الحاصلة في النسبة المئوية للمواد الصلبة الذائبة الكلية لعصير الثمار وانخفاض نسبة الحموضة الكلية يعمل على تحسين الصفات النوعية للثمار؛ مما يزيد الإقبال عليها من قبل المستهلك، حيث يعزى السبب لدور البوتاسيوم في تعزيز إنتاج ممثلات التركيب الضوئي ونقلها لأعضاء التخزين وتحسين تحويلها إلى نشاء وبروتين؛ وبالتالي زيادة المواد الصلبة الذائبة في الثمار وانخفاض نسبة الحموضة، وهذا يتوافق مع¹² كما يحسن لون ونكهة الثمرة ويزيد حجم الثمار الدرنية، ويمدد العمر التسويقي بعد الحصاد، كما للكالسيوم دور في تكوين الصفيحة الوسطى للجذر الخلوية بشكل جيد، والتي تمنع تسرب المواد العضوية والمعدنية من الخلايا؛ وبالتالي يتسبب في زيادة تجمع المواد الكربوهيدراتية والسيطرة على الموازنة المائية. وأيضاً له دور في تكوين مواقع جذب وتأثير على الأغشية الخلوية والفجوات العصارية داخل الخلية؛ مما يؤدي إلى زيادة نسبة المواد الصلبة الذائبة الكلية وانخفاض نسبة الحموضة، وهذا يتوافق مع¹¹ ويتوافق مع^{13,14}.

أما فيما يتعلق بتفاعل المعاملات ولدى جميع العناصر المدروسة فقد أظهر التحليل الإحصائي تفوقاً معنوياً للمعاملة 3 غرامات/لتر البوتاسيوم * 3 غرامات/لتر الكالسيوم وسجلت (1.75%، 0.397%، 1.73 مليغرام/غرام، 1.62 مليغرام/غرام، 0.52 مليغرام/غرام) للمعاملات N، P، K، Ca، Mg على

التوالي، وسجلت أدنى قيمة عند معاملة الشاهد البوتاسيوم X معاملة الشاهد الكالسيوم وبلغت (1.45%، 0.30%، 1.43 مليغرام/غرام، 1.31 مليغرام/غرام، 0.33 مليغرام/غرام) للمعاملات N، P، K، Ca، Mg على التوالي.

جدول 6: تأثير الرش بالبوتاسيوم والكالسيوم في محتوى الأوراق من العناصر المعدنية Mg، Ca، K، P، N

البوتاسيوم	الكالسيوم	%N	%P	K مليغرام/غرام	Ca مليغرام/غرام	Mg مليغرام/غرام
0	0	1.45 ^e	0.30 ^g	1.43 ^f	1.31 ^f	0.33 ^h
0	1 غرام/لتر	1.65 ^{bc}	0.35 ^d	1.59 ^{cd}	1.52 ^c	0.44 ^e
0	3 غرامات/لتر	1.72 ^{ab}	0.38 ^b	1.68 ^{ab}	1.59 ^{ab}	0.48 ^c
0	5 غرامات/لتر	1.53 ^{de}	0.32 ^f	1.50 ^{ef}	1.39 ^e	0.37 ^g
0	0	1.60 ^{cd}	0.34 ^e	1.54 ^{de}	1.46 ^d	0.41 ^f
3	1 غرام/لتر	1.73 ^a	0.390 ^{ab}	1.71 ^a	1.61 ^a	0.50 ^b
3	3 غرامات/لتر	1.75 ^a	0.397 ^a	1.73 ^a	1.62 ^a	0.52 ^a
3	5 غرامات/لتر	1.69 ^{ab}	0.37 ^c	1.64 ^b	1.56 ^b	0.46 ^d
LSD5%		0.11	0.01	0.10	0.04	0.02
K	0	1.60 ^b	0.34 ^b	1.56 ^b	1.46 ^b	0.41 ^b
K	3 غرامات/لتر	1.69 ^a	0.37 ^a	1.65 ^a	1.56 ^a	0.47 ^a
K	LSD5%	0.20	0.05	0.20	0.19	0.11
K	0	1.54 ^c	0.32 ^b	1.49 ^c	1.40 ^b	0.37 ^b
K	1 غرام/لتر	1.69 ^{ab}	0.37 ^a	1.65 ^{ab}	1.56 ^a	0.47 ^a
K	3 غرامات/لتر	1.73 ^a	0.38 ^a	1.70 ^a	1.60 ^a	0.50 ^a
K	5 غرامات/لتر	1.61 ^{bc}	0.34 ^b	1.57 ^{bc}	1.47 ^b	0.42 ^b
LSD5%		0.17	0.04	0.16	0.15	0.08

يشير اختلاف الأحرف إلى وجود اختلافات معنوية بين المعاملات وبين التفاعل، على مستوى ثقة 95%.

البوتاسيوم يعمل على رفع تركيز الخلايا؛ مما يشكل قوة سحب للماء وبالتالي استطالة الخلايا فيتشجع النمو الثمري، وهذا يتوافق مع دراسة رقم 16. وجدول 6 قد يفسر نمو الثمار بصورة أكبر عند المعاملة بالبوتاسيوم والكالسيوم لتراكم الآزوت بصورة أكبر في معاملة 3 غرامات/لتر بوتاسيوم * 3 غرامات/لتر كالسيوم؛ مما يساهم في دفع النمو، كما يشجع تراكم الكالسيوم في المعاملة السابقة لعمليات انقسام الخلايا وبناء الجدر؛ وبالتالي زيادة النمو الثمري؛ مما يؤدي إلى زيادة الإنتاج، كما أن تراكم البوتاسيوم يعمل على رفع تركيز الخلايا؛ مما يشكل قوة سحب للماء وبالتالي استطالة الخلايا فيتشجع النمو الثمري، وهذا يتوافق مع دراسة رقم 15.

إن زيادة محتوى الأوراق من المغنيسيوم (التي تعد مركز جزيئة اليخضور، حيث يدخل 10% من كمية المغنيسيوم الكلي في النبات في تركيب اليخضور)، حيث يعمل على رفع كفاءة عملية التمثيل الضوئي؛ مما يؤدي إلى تراكم المدخرات، وبوجود البوتاسيوم بكميات كبيرة- والذي تُعد مهمته الأساسية نقل المدخرات من أماكن التصنيع إلى أماكن الادخار- سيُشجع ذلك على تحسين جودة الثمار مثل نسبة المواد الصلبة الذائبة الكلية، وهذا يتوافق مع بعض الدراسات الأخرى.¹⁴⁻¹⁷

ويُعزى السبب في زيادة محتوى الثمار من العناصر المعدنية لارتفاع محتوى الأوراق من البوتاسيوم والكالسيوم بسبب توفر هذين العنصرين من خلال الإضافة رشحاً على الأوراق؛ مما انعكس إيجابياً على امتصاصه من قبل النبات خلال فترة النمو.

كما يلعب الآزوت الموجود في مركب نترات الكالسيوم الدور الكبير في امتصاص الفوسفور والبوتاسيوم، في حين يتحكم البوتاسيوم في امتصاص الآزوت. كما يتحكم الكالسيوم في امتصاص المغنيسيوم، كما يساعد المغنيسيوم على تحريك الفوسفور داخل النبات؛ وبالتالي ارتفاع محتوى الأوراق من العناصر المعدنية بسبب تشكيل كل عنصر وحدة متكاملة مع العنصر الآخر؛ مما يساعد في امتصاص العنصر وتراكمه داخل النبات، وهذا يتوافق مع.¹⁷

ومن خلال الجدول السابق قد يفسر نمو الثمار بصورة أكبر عند المعاملة بالبوتاسيوم والكالسيوم لتراكم الآزوت بصورة أكبر في معاملة 3 غرامات/لتر بوتاسيوم * 3 غرامات/لتر كالسيوم؛ مما يساهم في دفع النمو، كما يشجع تراكم الكالسيوم في المعاملة السابقة لعمليات انقسام الخلايا وبناء الجدر؛ وبالتالي زيادة النمو الثمري؛ مما يؤدي إلى زيادة الإنتاج، كما أن تراكم

- أظهرت نتائج البحث التأثير الإيجابي المعنوي للرش بالبوتاسيوم في تحسين إنتاج وجودة ثمار التفاح.
- يحسّن الكالسيوم جميع المؤشرات المدروسة معنوياً بارتفاع التركيز حتى 3 غرامات/لتر، مع ملاحظة عدم وجود تأثير للتركيز 5 غرامات/لتر مقارنة بالشاهد.
- سجلت أعلى القيم معنوياً لدى تفاعل المعاملات 3 غرامات/لتر بوتاسيوم × 3 غرامات/لتر كالسيوم.

- استخدام الرش بالكالسيوم بتركيز 3 غرامات/لتر بغرض زيادة إنتاج شجرة التفاح وتحسين نوعية ثمارها، مع التأكيد على استخدام البوتاسيوم لتأثيره المعنوي في مؤشرات الدراسة.
- دراسة عدة تراكيز من البوتاسيوم بهدف تحديد التركيز الأمثل الذي يضمن زيادة الإنتاج ونحسين النوعية.

References

1. Al-Araji J, Muhammad A. Apple fruit production book. College of Agriculture and Forestry, University of Mosul; 2014. p. 169. الأعرجي، جاسم، محمد علوان. 2014. كتاب إنتاج الفاكهة التفاحية. كلية الزراعة والغابات.
2. The annual statistical group. Syria: Ministry of Agriculture and Agrarian Reform.; 2022. <http://cbssyr.sy/yearbook.htm>
3. Obaid H. Plant physiology. Damascus: Damascus University Publications, Faculty of Agriculture; 2017.
4. عبيد، حسان. 2017. فيزيولوجيا النبات. منشورات جامعة دمشق كلية الزراعة.
5. Štampar F, Hudina M, Dolenc K, Usenik V. Influence of foliar fertilization on yield quantity and quality of apple (*Malus domestica* borkh.). In: Anac D, Martin-Prével P. (eds.) Improved crop quality by nutrient management. Developments in plant and soil sciences, vol 86. Dordrecht, The Netherlands: Kluwer Academic Publishers; 1999. p. 91–94.
6. Sharma T, Dreyre I, Riedelsberger J. The role of K⁺ channels in uptake and redistribution of potassium in the model plant *Arabidopsis thaliana*. *Frontiers in Plant Sciences*. 2013;4:(224).
7. Alsubhi W, Al-Ansari A, Al-Abdullah SA. Effect of nitrogen application on N, P, K uptake and distribution within plant parts, growth and yield of three wheat cultivars *Triticum aestivum* L. [dissertation]. Iraq: Faculty of Agriculture, Albasrah University; 2015.28(1): 237-252. السباهي، وليد، الأنصاري، عبد المهدي والعبد الله، سندس عبد الكريم. (2015). تأثير إضافة النتروجين في امتصاص N,P,K وتوزيعها في أجزاء النبات ونمو حاصل ثلاثة أصناف من الحنطة. أطروحة دكتوراه. كلية الزراعة. جامعة البصرة. العراق. (1):237-252.
8. Muzher B, Al-Halabi O, Bo-Hamdan N, Amer T, Zeineyah A, Hnidi R. The effect of different calcium treatments on the development of bitter bit of 'Golden Delicious' apple fruits. *Jordan Journal of Agricultural Sciences*. 2015;11(3):883–895. <https://archives.ju.edu.jo/index.php/jjas/article/view/10326>
9. Uselis N, Viškelis J, Lanauskas J, Liaudanskas M, Janulis V, Kviklys D. Effects of growth control on yield and fruit quality on the apple cultivar 'Rubin'. *Agricultural and Food Science*. 2020;29(3):245–252.
10. Kalcsits L, Mattheis J, Giordani L, Reid M, Mullin, K. Fruit canopy positioning affects fruit calcium and potassium concentrations, disorder incidence, and fruit quality for 'Honeycrisp' apple. *Canadian Journal of Plant Science*. 2019;99(5):761–771.
11. Al-Thafi S. Effect of potassium and spraying with boron on fruit drop and some quantitative and qualitative characteristics of the yield of Ajami apple cultivar. *Kufa Journal of Agricultural Sciences*. 2011;3: 38–46.
12. Sajid M, Haq SU, Jan A, Noor F, Ali QS, Alam M, et al. Effect of foliar application with potassium nitrate and copper sulfate on fruit yield and quality of pear (*Pyrus communis* L.) trees. *International Journal of Fruit Science*. 2022;22(1):759–768.
13. Khalil N, Muzher B, Kiwan S. The effect of fertilization with potassium and organic matter on the growth and qualitative characteristics of apple fruits (Starking delicious) and some soil properties in Sweida governorate. *Tishreen University Journal for Research and Scientific Studies*. 2016;38(6):89–101. <https://journal.tishreen.edu.sy/index.php/bioscnc/article/view/3034>
14. Khakpour S, Hajizadeh HS, Hemati A, Bayanati M, Nobaharan K, Chelan EM, et al. The effect of pre-harvest treatment of calcium nitrate and iron chelate on post-harvest quality of apple (*Malus domestica* Borkh cv. Red Delicious). *Scientia Horticulturae*. 2022;304:111351.
15. Solhjoo S, Gharaghani A, Fallahi E. Calcium and potassium foliar sprays affect fruit skin color, quality attributes, and mineral nutrient concentrations of 'Red Delicious' apples. *International Journal of Fruit Science*. 2017;17(4):358–373.
16. Thakur BS, Chawla W. Effect of calcium chloride on growth, fruit quality and production of apple. *Journal of Pharmacognosy and Phytochemistry*. 2019;8(1S):588–593.
17. Surucu O, Kucukyumuk Z. Effect of foliar potassium and calcium applications on the nutrient status, fruit quality and yield of apple tree varieties. *Journal of Elementology*. 2023;28(1):173–187.
18. Küçükyumuk Z, Erdal İ. Effect of calcium on mineral nutrient concentrations and fruit quality in different apple tree varieties. *Journal of Elementology*. 2022;27(1):75–85.
19. Kuzin A, Kashirskaya NY, Kochkina AM, Kushner AV. Correction of potassium fertigation rate of apple tree (*Malus domestica* Borkh.) in central Russia during the growing season. *Plants*. 2020;9(10):1366–1385.
20. Muzher B, Al-Halabi O. Evaluation of the most important apple varieties in Syria. *Damascus University Journal for the Agricultural Sciences*. 2012;28(1):65–76.
21. Al-Aareji J, Al-Barwari AOM. Effect of Matrix 15 and ascorbic acid on yield and some chemical parameters of Golden Delicious apple fruits. *Mesopotamia Journal of Agriculture*. 2017;45(2):113–124.
22. Kli J and Khalaf JM. The effect of fertilizing with humic acid and

- spraying with NPK nanofertilizer on some yield characteristics of apple trees. *Kirkuk University Journal of Agricultural Sciences*. 2022;13(3):264–274.
<https://search.emarefa.net/detail/BIM-1418645>
23. Al-Muhammad K, Muqallad M, Haddad W. The effect of foliar spraying with some biological and organic fertilizers and boron and zinc on the productivity and quality of apple fruits of the Golden Delicious variety. *Journal of Agricultural, Environmental and Veterinary Sciences*. 2017;1(1):19–65. <https://doi.org/10.26389/AJSRP.MM3000916>
24. Rashid MM. The effect of spraying with chelated calcium and zinc on some vegetative and fruiting characteristics and the storability of the fruits of two varieties of Shillik [master's thesis]. Faculty of Agriculture, Kirkuk University; 2019.
- رشيد، ميسون محمد. تأثير الرش بالكالسيوم المخليبي والزنك في بعض الصفات الخضريّة والثمريّة والقابليّة الخزنّيّة لثمار صنفين من الشليك. رسالة ماجستير. كلية الزراعة. جامعة كركوك، 2019.
25. Chakespari AG, Rajabipour A, Mobli H. Post harvest physical and nutritional properties of two apple varieties. *Journal of Agricultural Science*. 2010;2(3):61–68.
26. ADAS. The analysis of agricultural materials. In: Reference book 427. 3rd ed. London: HMSO; 1986. 248 p.
27. FAO. Methods of analysis for soils of arid and semi-arid regions. Rome, Italy: Food and Agriculture Organization; 2007.
28. Ryan J, Rashid A, Torrent J, Yau SK, Ibrikci H, Sommer R, et al. Micronutrient constraints to crop production in the Middle East–West Asia region: Significance research and management. *Advances in Agronomy*. 2013;122:1–84.

ورقة بحثية

تأثير حامض آندول البيوتريك (IBA) والصف في تجذير العقل المتخشب لشجيرات العنب اليمني (*Vitis vinifera* L) تحت جو المشتل

أحمد محمد عيد^{1,2*}، عبدالله حمود عبدالله الحاج¹، إبراهيم محمد فارح²، طلال العسالي²

¹قسم الإنتاج النباتي، كلية الزراعة وعلوم الأغذية، جامعة إب، اليمن

²أورقانك يمن، صنعاء، اليمن

Email: ahmedeed72@gmail.com*

الملخص

العنب اليمني من ألد أنواع العنب، ويستهلك بشكل عنب مائدة أو يُجفّف إلى زبيب ذي مذاق متميز وجودة عالية، رغم الأهمية الاقتصادية العالية لهذا المحصول إلا أن هناك قلة في البحوث المتعلقة بإكثاره خضرياً، وأجري البحث بهدف دراسة تأثير حامض آندول البيوتريك (IBA) والصف على تجذير العقل الخشبي للعنب اليمني في مشاتل أورقانك يمن في العاصمة اليمنية صنعاء. وجمعت العقل المتخشب للأصناف الثلاثة قيد الدراسة (العاصمي (B1)، الرازقي (B2)، الأسود (B3) في نهاية الشتاء ونهاية طور الراحة للأشجار ونُقلت للمشتل، وتُرك النصف منها كشاهد (A1) وعومل النصف الآخر بواسطة IBA بتركيز 1000 مليغرام/ لتر (A2)، وزرعت كل العقل في بيئة تجذير موحدة، وصُمم البحث في تجربة عاملية بعاملين وفقاً للتصميم الكامل العشوائي (CRD)، كما دُرست مجموعة من صفات النمو الجذري والخضري علاوةً على النسبة المئوية للتجذير بعد مرور 58 يوماً من الزراعة. وأظهرت النتائج تسجيل عامل الصف فروقاً معنوية للصفات المدروسة: النسبة المئوية للعقل التي كونت كالمسأ، والنسبة المئوية للتجذير، وعدد الجذور/عقلة، وطول الجذر (سم)، وقطر الجذر (مم)، في حين سجلت المعاملة A2 قيمة أعلى (33.88%) بفرق معنوي على الشاهد A1 (9.52%) في النسبة المئوية للعقل التي كونت كالمسأ، وكذلك في صفة قطر الجذر (1.77 مم، 1.42 مم) على الترتيب، بينما كان اختلاف القيم لبقية الصفات المدروسة غير معنوي. والتداخل من جهته أظهر أن الصف العاصمي في معاملة (A1) ومعاملة (A2) سجل بشكل معنوي أعلى القيم (100%، 76.84%) على الترتيب مقارنةً بالصنفين الآخرين في كلا المعاملتين، وذلك لصفة النسبة المئوية للتجذير، بالمقابل سجل الصف الأسود في كلا المعاملتين A1 وA2 أعلى القيم (46.66%، 28.57%) على الترتيب مقارنةً بالصنفين الآخرين، وذلك لصفة النسبة المئوية للعقل التي كونت كالمسأ، أيضاً تفوق الصف العاصمي في عدد، وطول، وقطر الجذر في المعاملتين A1 وA2 مقارنةً بالصنفين الآخرين لنفس المعاملتين والصفات. وعلى النقيض من ذلك، لم تُسجّل فروق معنوية بين A1 وA2 والأصناف الثلاثة في النسبة المئوية للنمو الخضري، وعدد الأوراق/عقلة، وارتفاع العقلة. وأثبت البحث كفاءة إكثار العنب بطريقة العقلة الساقية المتخشب بوجود الهرمون النباتي أو غيابه، ولعب الصف دوراً معنوياً أكثر مقارنة بوجود أو غياب الهرمون.

الكلمات المفتاحية: العنب اليمني، العقلة المتخشب، التجذير، IBA، الصف.

Title

Impact of indole butyric acid (IBA) and cultivar on hardwood cuttings rooting of Yemeni grape shrubs (*Vitis vinifera* L) under nursery conditions

Ahmed M. Eed^{1,2*}, Abdullah H. A. Al-hajj¹, Ebrahim Mohammed Fara² and Talal Alousali²

¹Department of Plant Production, Faculty of Agriculture and Food Science, Ibb University, Yemen

²Organic Yemen Corp., Sana'a, Yemen

Received 12 October 2023; accepted 22 March 2024; published 30 April 2024

© 2024 The Author(s), licensee HBKU Press. This is an Open Access article distributed under the terms of the Creative Commons Attribution License CC BY 4.0 (<https://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>), which permits unrestricted use, distribution and reproduction in any medium, provided the original work is properly cited.

Cite this as: Eed AM, Al-hajj AHA, Fara EM, Alousali T. Impact of indole butyric acid (IBA) and cultivar on hardwood cuttings rooting of Yemeni grape shrubs (*Vitis vinifera* L) under nursery conditions. Arabian Journal of Scientific Research 5:1.4. <https://doi.org/10.5339/ajsr.2024.4>

Abstract

Yemeni grapes are among the most delectable grape varieties. They are consumed as table grapes or as raisins of superior flavor and quality. Despite the economic significance of this grape, little research has been conducted on its vegetative propagation. The purpose of the study was to assess the effect of indole butyric acid (IBA) and the cultivar on the rooting of hardwood cuttings of Yemeni grapes in Sana'a's Organic Yemen nurseries. The hardwood cuttings of the three studied grape cultivars (Al-Asmi (B1), Al-Razqi (B2), and Al-Aswad (B3)) were collected at the end of winter and the end of the trees' dormant phase and then transferred to the nursery for further treatments. Half were left untreated (A1), while the other half were treated with IBA at a concentration of 1000 mg/L (A2), and all cuttings were planted in the same rooting medium. The research consisted of two factors and was designed as a factorial experiment in accordance with a completely randomized design (CRD). In addition to the percentage of rooting after 58 days of planting, the set of root and vegetative growth characteristics was investigated. The results revealed that the cultivar factor recorded significant differences for the studied traits, i.e. the percentage of cuttings with callus%, the percentage of rooting%, the number of roots/cuttings, the root length (cm), and the root diameter (mm), whereas the treatment with the hormone (A2) recorded a higher value (33.88%) with a significant difference over the control (A1) (9.52%) in the characteristic of the percentage of cuttings that formed a callus, as well as in contrast, the Al-Aswad CV recorded in both treatments A1 and A2 the highest values (46.66% and 28.57%) compared to the other two cultivars with respect to the percentage of rooting. In contrast, no significant differences were observed between A1 and A2 and the three cultivars in terms of vegetative growth percentage, number of leaves per cutting, or cutting height (cm). The research demonstrated the efficacy of grape propagation by stem cuttings in the presence or absence of the plant hormone, with the cultivar playing a more significant role than the presence or absence of the hormone.

Keywords: Yemeni grape, hardwood cutting, rooting, IBA, cultivar

1- المقدمة

العنب اليمني يُعد من أقدم وأشهر المزروعات في اليمن، ويتراوح عدد أصنافه بين 20-40 صنفاً، ومن أشهر هذه الأصناف وأكثرها تداولاً: العاصمي والرازقي والأسود وغيرهم، وتتميز هذه الأصناف باحتوائها على نسبة جيدة من السكريات تصل إلى 20.77، 24.53، 21.60 برقس (Brix)، والنسبة المئوية لتجذيرها 55.3%، 6.67%، 58.3% على الترتيب.²⁴ وعلى الرغم من الأهمية الاقتصادية البالغة للعنب اليمني إلا أنه لم يحظ بدراسات كافية حول طريقة الإكثار الشائعة بين المزارعين ومراكز البحوث والمشاتل الخاصة، وهي الإكثار بالعقلة الساقية المتخشبة التي تُجمع في نهاية الشتاء بعد خروج الأشجار من طور الراحة؛ إذ إنّ هذه الطريقة المتبعة حالياً من هذه الجهات توحى أن نسبة نجاح التجذير المئوية مطلقة بسبب تكوّن النوات الخضرية على العقل، ولكن في الحقيقة فإن الكثير من هذه العقل لم تكوّن مجموعاً جذرياً؛ وبذلك تكون الشتلات الناتجة غير ناجحة، كذلك كون محصول العنب من المحاصيل الإستراتيجية في اليمن والحاجة ماسة للحصول على شتلات مكاثرة خضرياً تفي بالحاجة، كما أن هناك حاجة وضرورة لمعرفة نسبة نجاح كل الأصناف المزروعة لتكون معروفة في الأوساط البحثية والعلمية، لكل هذه الأسباب ولغيرها نفذ الباحثون تجربة الإكثار بالعقلة المتخشبة لأصناف العنب العاصمي والرازقي والأسود باستخدام هرمون التجذير IBA.

2- مواد وطرائق البحث

1-2 جمع العقل

جُمعت العقل من شجيرات عنب بعمر سبع سنوات في فترة المساء للأصناف الثلاثة المنتشر زراعتها في اليمن، وهي العاصمي والرازقي والأسود من منطقة عنافة - مديرية خولان الطيال - محافظة صنعاء شكل 1 (15.315292N 44.431363E) في شهر مارس 2022 عند إجراء عملية التقليم الشتوي للشجيرات بعد خروجها من طور الراحة (لارتفاع مستويات الهرمون الداخلي)، ثم نُقلت في أكياس من البيسان (Hessian bags) مبللة بالماء ونُقلت إلى مشاتل أوقانك يمن وحُفظت حتى صباح اليوم الثاني، ثم تمت مباشرة مجموعة من الأعمال كما هي موضحة أدناه.

تنتج شجيرات العنب عنقايد وحيات العنب ذات الطعم المميز، وللعنب أهمية اقتصادية عالية؛ إذ يصل إنتاجه السنوي العالمي إلى قرابة 75 مليون طن¹، وتأتي الصين في المرتبة الأولى عالمياً بين الدول المنتجة للعنب بكمية إنتاج وصلت إلى 13 مليون طن للعام 2017-2018، في حين تحتل اليمن المرتبة 44 عالمياً²، إذ وصل الإنتاج إلى 136 ألف طن للعام 2020 متربعاً على المرتبة الثالثة محلياً بين محاصيل الفاكهة الأخرى بعد المانجو ونخيل التمر.³ ويستهلك العنب في صورة عنب مائدة وزبيب وعصائر ومربات؛ لما له من قيمة غذائية كبيرة؛ إذ يحتوي على الفيتامينات والأملاح المعدنية ومضادات الأكسدة والكاربوهيدرات.⁴ كما تحتوي بذور العنب على مركبات الفينول ونسبة زيت تصل إلى 16%.⁵ ويتكاثر العنب جنسياً بواسطة البذرة، وهي طريقة غير محبذة بستانياً، وتحتاج بعض المعاملات الكيميائية لكسر السكون⁶، وخضرياً بالطرق التالية: زراعة الأنسجة النباتية^{7,8} والتطعيم⁹⁻¹¹ والعقلة الساقية المتخشبة،^{12,13} وهذه الطريقة سريعة ومجدية لإنتاج عدد كبير من النباتات، كما أن العقلة التي تحتوي على ثلاث عقد ساقية أفضل من تلك التي تحتوي على عقدة واحدة،¹⁴ والعقلة النصف متخشبة أو الغضة يمكن أن تحقق نسبة نجاح جيدة أيضاً.¹⁵ واستخدام الهرمونات النباتية لتحفيز تكوين الجذور العرضية على العقل الساقية يُعد طريقة شائعة في أغلب النباتات الخشبية، ففي العنب استخدم العديد من الباحثين الأوكسينات (Auxins) مثل IBA لدفع العقل الصعبة التجذير والتجذير وتكوين النوات الجذرية والخضرية^{12,16-20} بالمقابل فإن هرمونات نباتية أخرى مثل IAA أو GA₃ حققت نسبة تجذير أقل من سابقتها.^{18,20} في حين كانت هناك أصناف أخرى من العنب سهلة التجذير وتستجيب لتكوين الجذور العرضية بدون هرمونات نباتية.^{16,21} والحاجة إلى إيجاد بدائل طبيعية ورخيصة عن الهرمونات المصنعة دفعت الباحثين إلى استخدام مستخلصات ومساحيق بعض المواد الطبيعية لتحفيز تكوين الجذور العرضية على عقل العنب مثل مسحوق القرفة (Cinnamon) وألوفيرا (Alo vera) وشراب التفاح (Apple cider) والعسل،¹⁹ أو مسحوق القرفة ومستخلص ألوفيرا السائل،¹⁸ كما أن التركيب الوراثي للعنب (Genotype) أو عامل الصنف يلعب دوراً مهماً في تجذير العنب بغض النظر عن استخدام الهرمون النباتي من عدمه.^{22,23}

$$\frac{\text{عدد العقل النابتة}}{100 \times \text{العدد الكلي للعقل}} = \text{النسبة المئوية للنموات الخضرية المتكونة}^{25}$$

النسبة المئوية للعقل التي كونت كالساً%:

حُسبت هذه الصفة على أساس عدد العقل التي كونت كالساً من مجموع عدد العقل المنتخبة عشوائياً من كل معاملة وفقاً للمعادلة التالية:

$$\frac{\text{عدد العقل التي كونت كالساً}}{100 \times \text{العدد الكلي للعقل المنتخبة}} = \text{النسبة المئوية للعقل التي كونت كالساً}$$

النسبة المئوية للتجذير:

حُسبت هذه الصفة على أساس عدد العقل التي كونت أكثر من جذر وبطول 1سم على الأقل من مجموع العقل المنتخبة عشوائياً من كل معاملة وفقاً للمعادلة التالية:

$$\frac{\text{عدد العقل التي كونت جذوراً}}{100 \times \text{العدد الكلي للعقل المنتخبة}} = \text{النسبة المئوية للتجذير}$$

عدد الجذور:

تم احتساب عدد الجذور في العقل المجذرة على أساس احتساب كل الجذور المتكونة على العقلة والتي طولها أكثر من 1سم.

طول الجذور (سم):

تم قياس أطول وأقصر ثلاثة جذور لكل عقلة مجذرة، ثم تم أخذ المتوسط، وقياس طول الجذر كان من بداية اتصاله بقاعدة العقلة حتى نهايته باستخدام المسطرة.

قطر الجذر (مم):

حُسبت هذه الصفة على أساس حساب عدد أسماك وأنحف ثلاثة جذور لعدد ثلاث عقل منتخبة من كل معاملة، وتم القياس باستخدام الأدمة الرقمية (Digital caliper-150mm).

عدد الأوراق/ عقلة:

حُسبت هذه الصفة بعد كل الأوراق المتكونة على العقلة من مجموع العقل المنتخبة عشوائياً من كل معاملة.

ارتفاع العقلة المجذرة (سم):

تم قياس هذه الصفة من نهاية أطول جذر إلى نهاية أطول نمو خضري باستخدام المسطرة.

5-2 تحليل البيانات إحصائياً

نُفذ البحث في تجربة عاملية (2*3) تكونت من عاملين، العامل الأول وهو المعاملة بالهرمون من عدمها وكان في مستويين: شاهد (غير معاملة بالهرمون) ورُمز له بالرمز A1 ومعاملة بالهرمون (IBA) بتركيز 1000 مليغرام/ لتر ورُمز له بالرمز A2، والعامل الثاني وهو أصناف العنب وتكونت من ثلاثة مستويات: عاصمي ورمز له (B1)، رازقي ورمز له (B2)، أسود ورمز له (B3) باستخدام التصميم التام العشوائية (CRD) بواقع ثلاثة مكررات لكل معاملة، بكل مكرر 15، 20، 30 عقلة للعنب عاصمي، رازقي، أسود، سواءً معامل أو غير معامل على الترتيب، وتم الحصول على تحليل التباين (ANOVA) بواسطة برنامج Opstat1 Software O.P Sheron, (Programmer) Computer Section, CCS HAU, Hisar, India، وتمت المقارنة بين المتوسطات باستخدام أقل فرق معنوي (Fisher's post-hoc test) L.S.D عند مستوى معنوية 5%.^{26,27}



شكل 1. يبين شجيرات العنب التي جمعت منها العقل، محافظة صنعاء.

2-2 معاملة العقل وزراعتها

تم تجهيز عقل العنب العاصمي (90 عقلة) والرازقي (120 عقلة) والأسود (180 عقلة) لحتوي كل عقلة على خمس عقد ساقية، ثم قسمت العقل للأصناف الثلاثة إلى نصفين بحسب الكمية المتوفرة من كل صنف، النصف الأول تُرك كشاهد لم تتم معاملته بالهرمون (A1) والنصف الثاني تم غمسه في هرمون حامض أندول البيوتريك (IBA) بتركيز 1000 مليغرام/ لتر (A2) مضافاً له 1 غرام/ لتر من المبيد الفطري ستاركس (StaRix;Tolclofos-Methyl 500WP, China) (لغرض تعقيم العقل من أعفان الجذور) لمدة 60 ثانية، ثم تمت عملية الزراعة في بيئة زراعية موحدة (خليط من البرلايت والفيرميكولايت والطين، 1:1:1) (حجم:حجم:حجم) في أكياس بولي إيثيلين سوداء اللون مثقبة من أسفل بداخل الجو المفتوح للمشتل (Shade house)، أعقب الزراعة رية غزيرة بواسطة إبريق الري.

3-2 حصاد العقل

بعد أن كُونت جُل العقل- إن لم يكن كلها- نموات خضرية جديدة، بعد مرور 58 يوماً من زراعتها، تم اختيار عينات عشوائية ممثلة للمجتمع بعدد تسع عقل من كل معاملة من معاملات التجربة، ثم تلى ذلك قطع كيس الزراعة المستخدم وإخراج العقلة مع بيئة التجذير المحيطة بها وغمسها في سطل مليء بالماء الفاتر بغرض إزالة البيئة المحيطة بالمجموع الجذري وقاعدة العقلة، مع مراعاة عدم التأثير على المجموع الجذري المتكون أو حتى على تجمعات الكالس (Callus) المتكونة على قاعدة العقلة، ثم أخذت بيانات الصفات المدروسة.

4-2 الصفات المدروسة

تم تسجيل بيانات مجموعة من الصفات المدروسة للمجموعين الجذري والخضري من عينة العقل المنتخبة عشوائياً من كل معاملة، والتي كانت بواقع تسع عقل، والصفات المدروسة هي:

النسبة المئوية للنموات الخضرية المتكونة%:

حُسبت هذه الصفة على أساس عدد العقل التي كونت نموات خضرية (النابتة) على العدد الكلي للعقل المزروعة في كل معاملة، على اعتبار أن جميع العقل للأصناف الثلاثة العاصمي والرازقي والأسود زُرعت بدون أوراق وذلك وفقاً للمعادلة التالية:

1-3 النسبة المئوية للنمو الخضري، النسبة المئوية للعقل التي كوّنت كالساً، النسبة المئوية للتجذير%

بينت نتائج التحليل الإحصائي المدونة في جدول 1 عدم تسجيل فروقات معنوية بين الشاهد (A1) (بدون هرمون) والمعاملة بالهرمون النباتي IBA (A2) عند تركيز 1000 مليغرام/لتر في النسبة المئوية للنمو الخضري% كمؤشر أولي على نمو العقل واستمرارها حية، كما سلكت النسبة المئوية للنمو الخضري% المنحى نفسه تحت تأثير الصنف؛ حيث لم تصل الفروق بين الأصناف إلى حد المعنوية، ومثل ذلك أظهرت البيانات الواردة في الجدول نفسه أن التداخل بين الهرمون النباتي والصنف لم يؤثر بشكل معنوي على النسبة المئوية للنمو الخضري% (شكل 2)، وهذا راجع إلى أن كل العقل المستخدمة في البحث- سواء المستخدمة كشاهد أو تلك التي تمت معاملتها بالهرمون النباتي لكل الأصناف الثلاثة- كوّنت نموات خضرية ورقية بعد زراعتها في بيئة التجذير كاستجابة أولية للنمو والبقاء حية واكتساء العقل بالأوراق الخضراء، بعد أن كانت يابسة وجافة عند زراعتها، وهذه الظاهرة أكثر

وضوحاً (تكوين النموات الخضرية) في شجيرات العنب، كما أن تكوين العقل للنموات الخضرية ليس بالضرورة أن يعني تكوين هذه العقل للجذور العرضية ونجاح تجذيرها، بل هو في بعض الأحيان يعني فقط أن العقل لا زالت حية ولم تُمت، وأن تكوينها للنموات الخضرية يعني استهلاكها للكربوهيدرات والغذاء المخزن في أنسجة الخشب الذي قد يكون في بعض الأحيان على حساب تكوين المجموع الجذري. إن تقديرنا لهذه الصفة واعتبارها أول صفة تم قياسها في البحث راجع إلى رغبتنا في إظهار حقيقة أن تكوين النموات الخضرية على العقل الساقية لغرض تكوين الجذور العرضية لا يعني دوماً نجاح تجذير هذه العقل، والذي دفعنا أكثر لقياس هذه الصفة ملاحظة أن النسبة المئوية لتكوين النموات الخضرية تراوحت بين 93.33%- 100% لأصناف العنب الثلاثة المزروعة، سواءً تحت تأثير الصنف، الهرمون أو التداخل، في حين أن النسبة المئوية للتجذير لهذه الأصناف الثلاثة تحت تأثير عملي الدراسة والتداخل كانت أقل بكثير كما هو موضح بالجدول نفسه. هذا يتفق مع نتائج أبحاثنا المتعددة على سلوك تجذير العقل الساقية للشجيرات الخشبية²⁸⁻³⁰ والأشجار³¹⁻³⁴ والنباتات الغضة³⁵ من حيث كوّن عدد من العقل التي كوّنت نموات خضرية فشلت في تكوين مجموع جذري.



شكل 2. يبين النسبة المئوية لتكوين النموات الخضرية على عقل العنب اليمني بعد 58 يوماً من زراعتها

بعض الطرز الوراثية للبن (Coffee) في تكوين كميات الكالس عند المعاملة ببعض الأكسينات مقارنة بطرز أخرى، بالنسبة للتداخل بين الهرمون النباتي والصنف وتأثيرهما على النسبة المئوية للعقل التي كوّنت كالساً، ولوحظ أن النسبة المئوية للكالس% كانت الأعلى معنوياً عند العقل المعاملة بالهرمون والصنف الأسود، في حين كانت الأدنى معنوياً عند الشاهد (A1) والصنف العاصمي والصنف الرازقي، وهذا راجع- كما أسلفنا- إلى تأثير الأكسين (IBA) والصنف على تكوين الكالس مقارنة بالشاهد وبأصناف أخرى. وفيما يتعلق بالنسبة المئوية للتجذير% لم تُظهر النتائج الواردة في الجدول نفسه تأثيراً معنوياً للهرمون النباتي على الصفة المدروسة، أما تأثير الصنف على الصفة المدروسة فقد سجل الصنف العاصمي أعلى نسبة تجذير (88.42%)، وبتفوق معنوي مقارنة بالصنفين الرازقي والأسود اللذين أعطيا أدنى نسبة تجذير (48.14%، 38.88%) على الترتيب (شكل 3)، ويرجع ذلك إلى أن بعض أصناف العنب سهلة التجذير وتكوّن الجذور بدون استخدام هرمون بنسبة أعلى^{23,24,42} ولعل هذا راجع إلى ارتفاع مستويات الهرمون الداخلي المنشط للتجذير والنمو مثل آندول حمض الخليك (IAA) وتناقص مستويات

أما فيما يخص تأثير الهرمون في النسبة المئوية للعقل التي كوّنت كالساً، أظهرت النتائج المدونة في الجدول نفسه وجود فروقات معنوية بين الشاهد (A1) والعقل المعاملة بالهرمون النباتي (A2) في الصفة المدروسة؛ حيث أعطت العقل المعاملة بالهرمون النباتي أعلى نسبة (33.88%) مقارنة بمعاملة الشاهد (A1) التي سجلت أدنى القيم (9.52%)، وهذا راجع إلى طبيعة عمل الأكسينات بشكل عام وهرمون IBA بشكل خاص كأحد أفراد هذه المجموعة؛ إذ يعمل أفراد هذه المجموعة على تكوين نسيج الكالس على قواعد العقل التي تم معاملتها³⁶⁻⁴⁰ كما أن هذه النتيجة تتفق مع ما توصل إليه²¹ اللذان وجدوا أن استخدام هرمون التجذير IBA يزيد من تكوين الكالس. أما فيما يخص تأثير الصنف على المؤشر نفسه، فقد أظهرت النتائج المدونة في ذات الجدول أن النسبة المئوية للعقل التي كوّنت كالساً كانت الأعلى عند الصنف الأسود (37.61%)، وبتفوق معنوي على الصنفين الرازقي والعاصمي اللذين أعطيا 16.66%، 10.83% على الترتيب، وهذا راجع إلى تأثير الصنف؛ حيث إن بعض الأصناف لها قدرة أكبر على تكوين الكالس والبعض الآخر قدرتها أقل، وهو يتفق مع نتائج⁴¹ التي أشارت إلى اختلاف استجابة

الهرمون المثبط للنمو مثل حمض الأبسيسيك (ABA).⁴³ وهناك أصناف أخرى من العنب تكون صعبة التجذير وتحتاج إلى معاملات هرمونية ليتم دفعها لتكوين الجذور العرضية،^{16,18} وهذه القاعدة تسري أيضاً على الكثير من الأشجار والشجيرات الخشبية كما أوضحنا ذلك سابقاً. إذن هذا يفسر- كما هو الحال في بحثنا الحالي- لماذا تحققت أعلى القيم بواسطة المعاملة بدون هرمون (A1) والصنف العاصمي والتداخل بين A1 والصنف العاصمي. أما فيما يخص التداخل بين المعاملة بالهرمون والصنف وتأثيرهما على النسبة

المئوية للتجذير، فالقيمة كانت الأعلى معنوياً عند الشاهد (A1) والصنف العاصمي حيث بلغت 100%، في حين كانت الأدنى معنوياً عند معاملة التداخل بين الشاهد (A1) والصنف الأسود؛ حيث بلغت 25.92%، وهذا راجع إلى قدرة بعض الأصناف على التجذير بسهولة بدون هرمون وحدها، ولعل ذلك يعود لمزية وراثية مرتبطة بالصنف ذاته، وهذا يتفق مع نتائج⁴¹ الذي أكد على اختلاف استجابة الطرز الوراثية (Genotypes) لأشجار البُن لعملية التجذير.

جدول 1: تأثير الهرمون النباتي (IBA) والصنف والتداخل بينهما على النسبة المئوية للنمو الخضري %، والنسبة المئوية للعقل التي كونت كالمسأ %، والنسبة المئوية للتجذير %

النسبة المئوية للتجذير %	النسبة المئوية للعقل التي كونت كالمسأ %	النسبة المئوية للنمو الخضري %*	الصفات المدروسة	المعاملات
59.25a	9.52b	96.76a (9.88)	الشاهد (A1)	هرمون IBA (مليغرام / لتر)
57.71a	33.88a	97.81a (9.93)	1000 (A2)	
88.42a	10.83b	98.88a (9.99)	العاصمي (B1)	
48.14b	16.66a	95.00a (9.79)	الرازقي (B2)	الأصناف
38.88c	37.61a	97.97a (9.94)	الأسود (B3)	
				هرمون IBA (مليغرام / لتر)
100.00a	0.00d	100.00a (10.05)	العاصمي (B1)	التداخل بين الهرمون IBA والأصناف
51.84c	0.00d	93.33a (9.71)	الرازقي (B2)	
25.92d	28.57c	96.96a (9.89)	الأسود (B3)	
76.84b	21.66d	97.77a (9.93)	العاصمي (B1)	1000 (A2)
44.44c	33.33b	96.66a (9.88)	الرازقي (B2)	
51.84c	46.66a	98.98a (9.99)	الأسود (B3)	

*تم قياس هذه الصفة كأول صفة قبل أو مع تكوين المجموع الجذري للعقل.
 - المتوسطات ذات الأحرف المتشابهة لا يوجد بينها فروق معنوية.
 - مقارنة المتوسطات تم باستخدام L.S.D عند 5% (Fisher's post-hoc test)
 - المقارنات كانت بين قيم مستويات العامل الأول A1، A2 وقيم مستويات العامل الثاني B1، B2، B3 وبين قيم التداخل كُلى على حدة في العمود الواحد لكل صفة مدروسة.
 - القيم التي بين الأقواس هي قيم محولة باستخدام الجذر التربيعي.

2-3 عدد الأوراق/ عقلة، ارتفاع العقلة المجذرة (سم)

أظهرت النتائج المدونة في جدول 2 أن الهرمون النباتي (IBA) لم يؤثر معنوياً في الصفتين المدروستين [عدد الأوراق/ عقلة، ارتفاع العقلة المجذرة (سم)]، بالمثل يلاحظ من الجدول ذاته أن الصنف لم يؤثر معنوياً في هاتين الصفتين، وعلى نفس المنوال تُظهر البيانات في الجدول نفسه أن التداخل بين الهرمون النباتي (IBA) والصنف لم يؤثر بشكل معنوي في الصفتين أنفة الذكر، وأن الفروق الموجودة بين معاملات التداخل هي فروق عادية وليست ذات دلالة إحصائية، ولا فرق بين أن تزيد قيمة على قيمة أو تزيد قيمة وتنقص أخرى، وهذه نتيجة طبيعية إذ لم تكن الفروق الموجودة بين A1، A2 و B1، B2، B3 والتداخل معنوية لصفتي عدد الأوراق/ عقلة وارتفاع العقلة المجذرة (سم)؛ كون العقل المستخدمة كانت جميعها بطول واحد مقداره خمس عقد ساقية، وفي نفس الوقت كانت هذه العقل عارية من الأوراق، كما أن فترة تكوّن النموات خضرية وصولاً إلى مرحلة التقييم كانت 58 يوماً؛ لذلك كانت أطوال العقل وعدد الأوراق المتكونة عليها متقاربة إلى الحد الذي جعل الفروقات الناتجة في هاتين الصفتين غير معنوية بغض النظر عن أيٍّ منها كانت ذات قيمة أعلى.



شكل 3. يوضح تجذير عقل العنب اليميني: العاصمي (c): غير معاملة بالهرمون، d: معاملة بهرمون IBA تركيز 1000 مليغرام/ لتر، الرازقي (e): غير معاملة بالهرمون، f: معاملة بهرمون IBA تركيز 1000 مليغرام/ لتر، الأسود (g): غير معاملة بالهرمون، h: معاملة بهرمون IBA تركيز 1000 مليغرام/ لتر

جدول 2: تأثير الهرمون النباتي (IBA) والصنف والتداخل بينهما على عدد الأوراق/ عقلة، ارتفاع العقلة المجذرة (سم)

المعاملات	الصفات المدروسة	عدد الأوراق/ عقلة	ارتفاع العقلة المجذرة (سم)
الأصناف	الشاهد (A1)	3.92a	34.03a
	1000 (A2)	4.45a	36.45a
	العاصمي (B1)	4.50a	37.05a
	الرازقي (B2)	3.98a	33.85a
	الأسود (B3)	4.08a	34.83a
	الأصناف	الأصناف	
هرمون IBA (مليغرام/ لتر)	العاصمي (B1)	3.83a	35.43a
	الرازقي (B2)	3.96a	31.33a
	الأسود (B3)	3.96a	35.33a
	العاصمي (B1)	5.16a	38.66a
	الرازقي (B2)	4.00a	36.36a
	الأسود (B3)	4.20a	34.33a

التداخل بين الهرمون IBA والأصناف

المتوسطات ذات الأحرف المتشابهة لا يوجد بينها فروق معنوية.

- مقارنة المتوسطات تم باستخدام L.S.D عند 5% (Fisher's post-hoc test)

- المقارنات كانت بين قيم مستويات العامل الأول A1، A2 وقيم مستويات العامل الثاني B1، B2، B3 وبين قيم التداخل كل على حدة في العمود الواحد لكل صفة مدروسة.

3-3 عدد الجذور/ عقلة، طول الجذر (سم)، قطر الجذر (مم)

بينت نتائج جدول 3 وشكل 2 أن العقل المعاملة بالهرمون النباتي أعطت أعلى قيمة لكل من عدد الجذور وطول الجذر (7.35، 4.21 سم) على الترتيب، مقارنة مع العقل غير المعاملة بالهرمون النباتي (IBA) التي أعطت أقل القيم (5.01، 3.94 سم) على الترتيب، إلا أن الفروق الموجودة بين العقل المعاملة بالهرمون وغير المعاملة بالهرمون هي فروق عادية وليست ذات دلالة إحصائية، وهذه النتائج تتفق مع ما توصل إليه^{17,18} اللذان وجدوا أن المعاملة بالهرمون النباتي أدت إلى زيادة في عدد وطول الجذور، أما فيما يتعلق بقطر الجذر فقد أظهرت النتائج المدونة في الجدول نفسه زيادة في قطر الجذور (مم) مع استخدام الهرمون النباتي (IBA)؛ حيث أعطت A2 أعلى قيمة (1.77 مم)، وتفوقت معنوياً على معاملة الشاهد (A1) الذي أعطى قيمة أدنى (1.42 مم)، وهذا راجع إلى تأثير أكسين IBA الذي يعمل على إحداث زيادة في انقسام الخلايا وتضاعفها؛ مما ينتج عنه زيادة في طول أو سمك العضو النباتي. أما بالنسبة لتأثير الصنف على الصفات المدروسة، فقد بينت نتائج الجدول نفسه أن الصنف العاصمي أعطى أعلى القيم للصفات المدروسة (عدد الجذور: 10.483، طول الجذر: 6.550 سم، قطر الجذر: 1.883 مم) وتنفوق معنوي على الصنفين الرازقي والأسود اللذين أعطيا أقل القيم، وهذا راجع إلى طبيعة الصنف؛ إذ تتفوق بعض أصناف العنب على غيرها في صفات النمو الجذري والخضري، وكمثال على ذلك تفوق الصنف العاصمي على الصنفين الرازقي والأسود في الصفات قيد الدراسة بشكل عام، ولعل ذلك يعود إلى خاصية وراثية يملكها الصنف العاصمي عن غيره كما تناولنا ذلك سابقاً. من جهة أخرى أدى التداخل بين الهرمون النباتي (IBA) والصنف في

صفة عدد الجذور إلى تفوق العقل غير المعاملة بالهرمون النباتي (A1) مع الصنف العاصمي (11.96 جذر)، وبفروق معنوية عن بقية معاملات التداخل ما عدا العقل المعاملة بالهرمون النباتي والصنف العاصمي (9.00 جذر)، والعقل المعاملة بالهرمون، والصنف الأسود (8.53 جذر) لم يصل الفرق بين هاتين المعاملتين وغير المعاملة بالهرمون (الشاهد) والصنف العاصمي إلى حد المعنوية، كما أدى التداخل بين الهرمون النباتي (IBA) والصنف في صفة طول الجذر (سم) إلى تفوق المعاملة على غير المعاملة بالهرمون النباتي (الشاهد) مع الصنف العاصمي وبفروق معنوية عن بقية معاملات التداخل. أما فيما يخص قطر الجذر، تشير النتائج المدونة في الجدول نفسه أن التداخل بين الهرمون النباتي (IBA) والصنف لم يؤثر معنوياً في قطر الجذر، وأن الفروق الموجودة بين معاملات التداخل هي فروق عادية وليست ذات دلالة إحصائية. مما سبق يلاحظ أن قيم التداخل تُظهر بشكل عام تفوق الصنف العاصمي مع معاملات A1 وA2 لصفات عدد الجذور وطول الجذر (سم) وقطر الجذور (مم) - سواءً بشكل معنوي أو غير معنوي - على قيم الصنفين الرازقي والأسود، وهذا قد يكون عائداً إلى تفوق وراثي لهذا الصنف على الصنفين الآخرين في هذه الصفات وغيرها كما سبق أن بينا ذلك، وهذا يتفق مع ما وجدته²⁴ من تفوق الصنف العاصمي على الصنفين الآخرين الرازقي والأسود للعنب اليمني في صفتي طول وقطر الجذور، كما تفوق الصنف العاصمي على الصنف الرازقي في عدد الجذور، لكنه كان أقل من الصنف الأسود في هذه الصفة وبدون فروق معنوية. كما أن ذلك يتفق أيضاً مع نتائج كلٍّ من^{16,21} الذين أعادوا نجاح صفات التجذير إلى خاصية الصنف، كما يتفق مع نتائج بحوث^{22,23} الذين عزوا تفوق صفات النمو الجذري إلى تفوق الصنف ذاته.

جدول 3: تأثير الهرمون النباتي (IBA) والصنف والتداخل بينهما على عدد الجذور، طول الجذر (سم)، قطر الجذر (مم)

المعاملات	الصفات المدروسة	عدد الجذور/ عقلة	طول الجذر (سم)	قطر الجذر (مم)
هرمون IBA (مليغرام/ لتر)	الشاهد (A1)	5.01a	3.94a	1.42b
	1000 (A2)	7.35a	4.21a	1.77a
	العاصمي (B1)	10.48a	6.55a	1.88a
الأصناف	الرازقي (B2)	3.58b	2.62b	1.51b
	الأسود (B3)	4.48b	3.05b	1.40b
	الأصناف			
هرمون IBA (مليغرام/ لتر)	العاصمي (B1)	11.96a	7.86a	1.60a
	الرازقي (B2)	2.63bc	2.45c	1.30a
	الأسود (B3)	0.44c	1.51c	1.36a
	العاصمي (B1)	9.00ab	5.23b	2.16a
	الرازقي (B2)	4.54bc	2.80c	1.73a
	الأسود (B3)	8.53ab	4.60b	1.43a
	الشاهد (A1)			

المتوسطات ذات الأحرف المتشابهة لا يوجد بينها فروق معنوية.

- مقارنة المتوسطات تم باستخدام L.S.D عند 5% (Fisher's post-hoc test)

- المقارنات كانت بين قيم مستويات العامل الأول A1، A2 وقيم مستويات العامل الثاني B1، B2، B3 وقيم التداخل كلٌّ على حدة في العمود الواحد لكل صفة مدروسة.

- يمكن الاستغناء عن استخدام الهرمون النباتي عند إكثار بعض أصناف العنب اليمني.
- أظهر الصنف أهمية أعلى في نجاح التجذير مقارنة بعامل الهرمون النباتي.

- طريقة إكثار العنب خضرياً تُعد طريقة سهلة واقتصادية باستخدام العقلة الساقية المتخشبة.

المراجع

1. Arab Organization for Agricultural Development. Guide for grape cultivation and handling. League of Arab States; 2020. p. 3. (<https://www.aoad.org/GrapsGuide2021.pdf>).
2. Khan N, Fahad S, Naushad M, Faisal S. Grape production critical review in the world; 2020. 55 p. <http://dx.doi.org/10.2139/ssrn.3595842>
3. NC Soybean Producers Association. Annual agricultural statistics book. General administration of agricultural statistics and information. Republic of Yemen: Ministry of Agriculture and Irrigation; 2020. p. 24.
4. Seccia A, Viscecchia R, Nardone G. Table grapes as functional food: Consumer preferences for health and environmental attributes. BIO Web of Conferences. 2019;15:03011. <https://doi.org/10.1051/bioconf/20191503011>
5. Nowshehri JA, Bhat ZA, Shah MY. Blessings in disguise: Bio-functional benefits of grape seed extracts. Food Research International. 2015;77(part 3):333–348.
6. Perko A, Ivančić A, Vrščič S. Testing different methods of grape seed germination. Vitis. 2019;58(4):151–152.
7. Lee N, Wetzstein HY. In vitro propagation of muscadine grape by axillary shoot proliferation. Journal of the American Society for Horticultural Science. 1990;115(2):324–329.
8. Hashemi SAA, Sathyanarayana BN, Sharaf Z. *In vitro* propagation of grape (*Vitis vinifera* L.) cv. Thompson Seedless. Indian Journal of Pure & Applied Biosciences. 2020;8(5):421–428. <http://dx.doi.org/10.18782/2582-2845.8347>.
9. Hartmann HT, Kester DE, Davies Jr FT, Geneve RL, Wilson S. Plant propagation: Principles and practices. 8th ed. New Delhi, India: Pearson Education; 2017.
10. Ollat N, Bordenave L, Tandonnet JP, Boursiquot JM, Marguerit E. Grapevine rootstocks: Origins and perspectives. Acta Horticulturae. 2016;1136:11–22. <https://doi.org/10.17660/ActaHortic.2016.1136.2>
11. Assunção M, Canas S, Cruz S, Brazão J, Zanol GC, Eiras-Dias JE. Graft compatibility of *Vitis* spp.: The role of phenolic acids and flavanols. Scientia Horticulturae. 2016;207:140–145. <https://doi.org/10.1016/j.scienta.05.020>
12. Castro PR, Melotto E, Soares FC, Passos IRS, Pommer CV. Rooting stimulation in muscadine Grape cuttings. Scientia Agricola. 1994;51(3):436–445.
13. El Shaima M, El Botaty MS, Saleh MM. Effect of some natural substances on grape cuttings rooting. Middle East Journal of Agriculture Research. 2018;7(4):1702–1709.
14. Muttulani MAJJ. Grape (*Vitis vinifera* L.) propagation using different types of cuttings and root-initiating substances. Journal of Agricultural Research, Development, Extension and Technology. 2022;4(1):1–9.
15. Noyce PW, Offler CE, Steel CC, Enright JM, Grof CPL. Methods for continual production of grapevine plants grown from green cuttings, with repeated budburst induction, in an environmentally controlled greenhouse. Australian Journal of Grape and Wine Research. 2022;28(1):86–94.
16. Garande VK, Gawade MH, Sapkal KT, Gurav SB. Effect of IBA and number of internodes on rooting of stem cuttings of grape rootstocks. Agricultural Science Digest. 2002;22(3):176–178.
17. Hamooh BT. The influence of stem cutting length and IBA treatments on propagation of native Saudi Arabian grapevine. Arab Universities Journal of Agricultural Sciences. 2005;13(2):453–458.
18. Jamal Uddin AFM, Rakibuzzaman M, Raisa I, Maliha M, Husna MA. Impact of natural substances and synthetic hormone on grapevine cutting. Journal of Bioscience and Agriculture Research. 2020;25(01):2069–2074. <https://doi.org/10.18801/jbar.250120.253>.
19. Kumar N, Sahare H, Beniwal B. Impact of natural and synthetic growth hormones on shooting of grape hardwood cuttings (*Vitis vinifera* L) cv. Punjab Macs Purple. Biological Forum – An International Journal. 2022;14(3):490–494.
20. Beniwal B, Kumar N, Kour H, Pathlan N, Chhabra A. The influence of plant growth regulators on the rooting of grapes (*Vitis venifera*) wood cutting cv. Thompson Seedless. The Pharma Innovation Journal. 2022;11(5):1119–1122.
21. Singh KK, Chauhan JS. A review on vegetative propagation of grape (*Vitis vinifera* L) through cutting. Global Journal of Bio-Sciences and Biotechnology. 2020;9(2):50–55.
22. Górník K, Grzesik M, Romanowska-Duda B. The effect of chitosan on rooting of grapevine cuttings and on subsequent plant growth under drought and temperature stress. Journal of Fruit and Ornamental Plant Research. 2008;16:333–343.
23. Gordillo MG, Cohen AC, Rogé M, Belmonte M, Gonzalez CV. Effect of quick-dip with increasing doses of IBA on rooting of five grapevine rootstocks grafted with 'Cabernet Sauvignon'. Vitis. 2022;61(4):147–152. <http://dx.doi.org/10.5073/vitis.2022;61.147-152>
24. Al-Shawish F. Evaluation of some Yemeni grape cultivars according to their propagation, and fruit morphological characters and chemical properties. Arab Universities Journal of Agricultural Sciences. 2010;18(2):239–246.
25. Al-Rawi AK, Al-Duri AH. Nurseries and plant propagation. Iraq: Dar Al-Kutub for Printing and Publishing. University of Al Mosul. Ministry of Higher Education and Scientific Research; 1991.
26. Gomez KA, Gomez AA. Statistical procedures for agricultural research. New York: John Wiley; 1984.

27. Sastry EVD. Essentials of agricultural statistics. Jaipur, India: Pointer Publishers; 2007.
28. Eed AM, Burgoyne AH. Effect of different rooting media and plant growth regulators on rooting of Jojoba (*Simmondsia chinensis* (Link) Schneider) semi-hard wood cuttings under plastic tunnel conditions. In: Sandhu S, Yingthawornsuk T. (eds.) Proceedings of the International Conference on Agricultural, Ecological and Medical Sciences, 6-7 February 2014, Bali, Indonesia; 2014. p. 14-17.
29. Eed AM, Burgoyne AH. Propagation of *Simmondsia chinensis* (Link) Schneider by stem cuttings. Biological and Chemical Research. 2015;2015:268-275.
30. Eed AM, Burgoyne AH. Effect of cutting type, collection time of cutting, plant sex, stem wounding method and presence or absence of leaves on rooting and growth of jojoba shrub cuttings. International Journal of Advances in Scientific Research and Engineering (IJASRE). 2019;5(10):347-355.
31. Eed AM, Albanà, B, Almaqtari S. The effect of growing media and stem cutting type on rooting and growth of *Bougainvillea spectabilis* plants. University of Aden Journal of Natural and Applied Sciences. 2015;19(1):141-147.
32. Eed AM, Alshadadi AA, Aqlan SN. The effect of different concentrations of naphthalene acetic acid (NAA) and the type of cuttings on the rooting of Ficus (*Ficus nitida* Thunb.) under plastic tunnel conditions. University Researcher Journal of Natural and Applied Sciences. 2017;2(33):21-28.
33. Eed AM, Albukhiti OA, Al-hajj AH, Saif NM, Alhakimi KA. The effect of cutting type (terminal, middle, basal) and cultivation conditions (covered, exposed) on the rooting of cuttings of fig, mulberry, and pomegranate trees. Aden University Journal of Natural and Applied Sciences. 2020;24(1):43. <https://doi.org/10.47372/uajnas.2020.n1.a04>
34. Eed AM, Al Haj AH. Vegetative propagation of tamarisk trees (*Tamarix aphylla*) by stem cuttings in plastic bags and under plastic tunnel conditions. Syrian Journal of Agricultural Research. 2023;10(4):263-271. (<https://agri-research-journal.net/?p=8228>)
35. Al-Hajj AH, Eed AM, Mani MA, Mohammed SQ, Al-Sufyani MM. The effect of different levels of the plant hormone indole butyric acid (IBA) and the type of cuttings on the rooting and vegetative growth of cuttings of the potato plant *Solanum tuberosum* L. var. Panamera under plastic tunnel conditions. Aden University Journal of Natural and Applied Sciences. 2019;23(2):305-315. (<https://uajnas.adenuniv.com/index.php/uajnas/article/download/30/139>).
36. Chee PP. High frequency of somatic embryogenesis and recovery of fertile cucumber plants. HortScience. 1990;25(7):792-793.
37. Evans DA, Sharp WR, Filck CE. Growth and behavior of cell culture: Embryogenesis and organogenesis. In: Thrope TA (ed.) Plant tissue culture: Method and applications in agriculture. New York: Academic Press; 1981. p. 45-113.
38. Ho WJ, Vasil IK. Somatic embryogenesis in sugarcane (*Saccharum officinarum* L.) I. The morphology and physiology of callus formation and the ontogeny of somatic embryos. Protoplasm. 1983;118:169-180. <http://dx.doi.org/10.18782/2582-2845.8347>
39. Jaiswal VS, Narayan P. Regeneration of plantlets from the callus of stem segments of adult plants of *Ficus religiosa* L. Plant Cell Reports. 1985;4:256-258.
40. Mamun ANK, Islam R, Reza MA, Joadar OI. In vitro differentiation of plantlet of tissue culture of *Samanea saman*. Plant Tissue Culture. 1996;6:1-5.
41. Irene WM, Alumiro HL, Asava KK, Agwanda CO, Anami SE. Effects of genotype and plant growth regulators on callus induction in leaf cultures of *Coffea arabica* L. F1 hybrid. Journal of Plant Biochemistry & Physiology. 2019;7(2):1-12.
42. López AP, Ábrams R. Effect of growth regulators on the rooting of grape cuttings. Journal of Agriculture of the University of Puerto Rico. 1960;44(2):70-76.
43. Kelen M, Ozkan G. Relationships between rooting ability and changes of endogenous IAA and ABA during the rooting of hardwood cuttings of some grapevine rootstocks. European Journal of Horticultural Science. 2003;68(1):8-13.

التوصيف الفيزيائي-الكيميائي للدولوميت الطبيعي لإزالة الرصاص والكاديوم بكفاءة من المحاليل المائية

علي سديري^{1*}، أحمد عطية²، عماد الشيهي²، شوقي صديق³، سمير بوعزيز¹

¹المدرسة الوطنية للمهندسين، جامعة صفاقس، الجمهورية التونسية

²هيئة المواد النووية، جمهورية مصر العربية

³جامعة الحسن الثاني بنمسك، الدار البيضاء، المملكة المغربية

Email: ali.sdiri@enis.tn*

This article is an Arabic translation of the English paper published in May 2018. The DOI of the original paper is <https://doi.org/10.1002/ep.12893>

الملخص

طُبِّقَتْ طرق التوصيف الفيزيائي-الكيميائي للمواد الطبيعية الغنية بالكلسيات لتحديد كفاءتها في إزالة أيونات الرصاص والكاديوم من محاليلها المائية. وُجِّمَتْ عَيِّنَات معدن الدولوميت الطبيعي من موقع جبل رهاش جنوب تونس وطُحِنَتْ لاستخدامها في إزالة أيونات الرصاص والكاديوم من محاليلهما المائية. وأُجريت تجارب الإزالة على دفعات عن طريق خلط مسحوق الدولوميت بنسب محددة مع محلول معدني يحتوي على أيونات الرصاص والكاديوم، ثم وُضِعَ الخليط على هزاز كهربائي لمدة 60 دقيقة، بسرعة اهتزاز 200 دورة/دقيقة، عند درجة حرارة الغرفة (25 درجة مئوية)، وقيمة الأس هيدروجيني 6. كان تركيز الدولوميت 3 غرامات/لتر بينما الكاديوم والرصاص 10 و100 ملي غرام/لتر على التوالي. وأظهرت النتائج أن عَيِّنَات الدولوميت محل الدراسة تتكوّن من أكاسيد الكالسيوم والمغنيسيوم وبعض من الشوائب الأخرى. وكشفت بيانات الامتزاز أن عَيِّنَات الدولوميت المُجمَّعة من متكوّن رهاش الترياسي (جنوب تونس) أزالَت كميات كبيرة من أيونات الرصاص والكاديوم من محاليلهما. إذ حققت كفاءة إزالة 24.80 - 33.25 ملي غرام رصاص/غرام دولوميت و1.31 - 1.77 ملي غرام كاديوم/غرام دولوميت. كما أوضحت البيانات أيضاً أن أكثر من 95% من السعة الامتزازية الكلية تحققت في 30 دقيقة من التقليب، ولكن استمرّ التقليب لمدة 60 دقيقة للوصول لحالة الاتزان. وأشارت هذه النتائج إلى أن دولوميت متكوّن جبل رهاش الترياسي، بجنوب تونس، يمكن استخدامها بفاعلية لإزالة أيونات الرصاص والكاديوم من المحاليل المائية.

الكلمات المفتاحية: توصيف، امتزاز، الرصاص، الكاديوم، الدولوميت.

Title:

Physicochemical characterization of natural dolomite for efficient removal of lead and cadmium in aqueous systems

Ali Sdiri¹, Ahmad Attia², Emad Elshehy², Chaouki Sadik³, Samir Bouaziz¹

¹National Engineering School, University of Sfax, Sfax, Tunisia.

²Nuclear Material Authority, Cairo, Egypt

³University Hassan II, Casablanca, Morocco

Abstract

Physico-chemical characterization of naturally abundant carbonates has been undertaken to evaluate their potentialities in the removal of lead and cadmium ions in aqueous systems. Powdered dolomite samples, collected from the Jebel Rehach location, southern Tunisia, were used in their

Received 20 September 2023; accepted 30 November 2023; published 30 April 2024

© 2024 The Author(s), licensee HBKU Press. This is an Open Access article distributed under the terms of the Creative Commons Attribution License CC BY 4.0 (<https://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>), which permits unrestricted use, distribution and reproduction in any medium, provided the original work is properly cited.

Cite this as: Sdiri A, Attia A, Elshehy E, Sadik C, Bouaziz S. Physico-chemical characterization of natural dolomite for efficient removal of lead and cadmium in aqueous systems. Arabian Journal of Scientific Research 5:1.5. <https://doi.org/10.5339/ajsr.2024.5>

natural form for the removal of both cadmium and lead in aqueous conditions. The removal experiments were carried out in batch by mixing known amount of dolomite powder with a metal solution (lead or cadmium). The mixture was shaken at 200 rpm under the experimental conditions of pH 6, temperature (25°C), dolomite concentration 3g/L, and cadmium (10 mg/L) and lead (100mg/L) solutions. Shaking time was 60 min. Our results showed that the studied dolomite samples were mainly composed of calcium and magnesium oxides; other impurities were also detected. Adsorption data showed that dolomitic samples of the Triassic Rehach formation (southern Tunisia) removed substantial amounts of lead and cadmium ions in aqueous systems. It was found that lead removal efficiency reached 24.80 and 33.25 mg/g, which is much higher than that of cadmium (1.31 to 1.77 mg/g). It was also observed that more than 95% of the total adsorptive capacity was achieved after 30 min of agitation, but 60 min was used to ensure equilibration time. These results suggested that the Triassic Rehach dolomite, Tunisia, can be effectively used for capturing lead and cadmium ions in aqueous conditions.

Keywords: characterization, sorption, lead, cadmium, dolomite

1- مقدمة

استخدم محمدي وآخرون،²⁰ Gupta وآخرون²¹ وIvanets وآخرون²² الكلسيات والمواد المركبة لإزالة المعادن المحتملة السامة من المحاليل المائية بواسطة تقنية الامتزاز. وأجريت دراسات أخرى لإزالة الملوثات المميته من خلال تنفيذ طرق متقدمة وفعالة وقليلة التكلفة.²³ واستمراراً لهذه الدراسات، أوضحنا في هذا العمل طريقة اقتصادية بسيطة وصدقية للبيئة لإزالة أيونات الرصاص والكاديوم باستخدام الدولوميت الطبيعي الذي جُمع من تكوينات رهاش-جنوب تونس. وقد استخدمت طريقة الدفقات لتقييم كفاءة الإزالة باستخدام مساحيق الدولوميت الطبيعية عن طريق خلطها مع المحاليل الحاوية لأيونات المعادن تحت قيمة أس هيدروجيني قريبة من درجة التعادل (pH=6). كما درست آثار حموضة وقلوية الوسط المائي، والقوة الأيونية، ووقت التفاعل مع كاتيونات الرصاص والكاديوم الثنائية.

2- المواد والأساليب

2-1 المواد

جُمعت عينات الدولوميت من منطقة رهاش (تطاوين، جنوب تونس) في كارنيان-رهيتيان. واستخدمت تلك الكلسيات الطبيعية لإزالة أيونات الكاديوم وأيونات الرصاص في ظروف مائية. وسُحقت عينتان متماثلتان (RD و YD) من موقع جبل رهاش، لجمع جسيمات صغيرة بنطاقات حجم مطلوبة نقل عن 210 ميكرومتر، ثم جُففت عند 105 درجة مئوية لمدة 24 ساعة قبل إجراء التحليلات اللاحقة، كما ذكر سديري وآخرون في دراسة سابقة.¹⁴ وتوفرت جميع المواد الكيميائية المستخدمة من خلال شركة Wako Pure Chemical Industries (اليابان). وتم الحصول على المحاليل القياسية للرصاص والكاديوم من شركة Wako (أوساكا، اليابان). وتم الحصول على المياه فائقة النقاوة (UPW) المستخدمة في المحاليل باستخدام Milli-Q system (Millipore Corp., France). واستخدم 0.1 مولار من حمض الهيدروكلوريك و0.1 مولار من محاليل هيدروكسيد الصوديوم لضبط قيم الأس الهيدروجيني. وحُدثت التركيبات الكيميائية لعينات الدولوميت الطبيعية بإخضاع الكريات المعدة لإلكترون microprobe المجهزة بمطيف الأشعة السينية (JXA8621 Superprobe; JEOL, Tokyo). وأجريت التحاليل المعدنية باستخدام مقياس للحيود KW 18 (بروكر D8 مسبقاً) مع إشعاع باستخدام monochromated CuKα (40 كيلو فولت، 25 mA) مع انعكاسات متناثرة مسجلة عند الزاوية 2 ثيتا (°02) في النطاق من 2 إلى 80 درجة بقيمة تخطي 0.02 درجة. أخيراً، عُولجت أنماط XRD باستخدام الكمبيوتر للحصول على مواضع ذروة الإشارة وشدتها.²⁴ وتم الحصول على أطياف الأشعة تحت الحمراء باستخدام مقياس طيف FTIR في النطاق بين 400-4000 سم⁻¹ في درجة حرارة الغرفة. ومُسحت العينات المطحونة 25 مرة باستبانة 4 سم⁻¹.

يمكن تصنيف الدولوميت والحجر الجيري كرواسب كيميائية أو رسوبيات صخرية عضوية. وعند اقتراب تشبع مياه البحر بكاربونات الكالسيوم، يؤدي أي تغير طفيف في درجة حرارة المياه أو تركيبها الكيميائي إلى ترسيب الكالسيوم خارج المحلول. ويتكوّن الحجر الجيري في شكله النقي من كربونات الكالسيوم (CaCO₃)، والتي تتكوّن من 56% جبر (CaO) و44% ثاني أكسيد الكربون (CO₂). والدولوميت هو حجر جيري يحتوي على المغنيسيوم في تركيبه (CaMg(CO₃)₂)، لذا فإنّ الدولوميت الطبيعي يتكوّن من ثاني أكسيد الكربون، وجبر، ومغنيسيوم.¹

وتشمل الاستخدامات التقليدية للدولوميت والحجر الجيري المعالج في مواد البناء، خاصةً الأسمنت و مواد التماسك المائي.² كما يُستخدم الدولوميت في صناعة الزجاج وإزالة الشوائب كالفوسفور، والسيليكا، والكبريت.³ وتُستخدم مساحيق الدولوميت في الزراعة كمعالجات للتربة بسبب طابعها القلوي العالي؛ إذ تزيد الأس الهيدروجيني وتعزز من امتصاص الميثان (CH₄) في التربة الحمضية.⁴ ووجه العديد من الباحثين تركيزهم نحو تنفيذ تكنولوجيات حديثة في مختلف البرامج البيئية النظيفة وأهم هذه العوامل هو إزالة غاز المداخن في محطات توليد الطاقة التي تعمل بالفحم.^{5,8} من وجهة نظر أخرى، تُصرف المعادن الثقيلة الناجمة عن التعدين، والتنجم، والترسيب الكهربائي، والمحطات النووية وغيرها من النفايات السائلة في مياه الصرف والتي أصبحت تهديداً خطراً على البيئة المستقبلية.⁹ ولذلك، فإن السيطرة على تلك النفايات السائلة ذات أهمية قصوى.¹⁰ ومن بين الأيونات المعدنية الثقيلة، يُعدّ الرصاص (Pb²⁺) والكاديوم (Cd²⁺) من الملوثات الأكثر سمية في مياه الشرب والتربة السطحية. وكثيراً ما توجد هذه المعادن في البيئة بسبب استخداماتها في البطاريات والبنزين والأصباغ. فعلى سبيل المثال، لا يزال أكثر من 300 مليون طن من الرصاص المستخرج حتى الآن يُتداول معظمها في التربة والمياه الجوفية.¹¹ والتركيز المسموح به لأيونات الرصاص الذائبة في مياه الشرب 10 ميكروغرام/لتر وفقاً لوكالة حماية البيئة الأمريكية (EPA)، و15 ميكروغرام/لتر وفقاً لمنظمة الصحة العالمية (WHO).¹² وكذلك التركيز المسموح به لأيونات الكاديوم الذائبة في مياه الشرب وفقاً لوكالة حماية البيئة الأمريكية ومنظمة الصحة العالمية 5 ميكروغرام/لتر.¹² لذا، تُعد إزالة كل من الرصاص والكاديوم المحتملين للسمية من البيئة أمراً بالغ الأهمية. وطوّرت العديد من التكنولوجيات المتقدمة لإزالة أيونات المعادن الضارة من النظم المائية بما في ذلك الترشيح، والترسيب الكيميائي، والتبادل الأيوني، والامتزاز، والتحلل الكهربائي ونظم الأغشية.¹³ وقد أوضحت دراساتنا السابقة إمكانية استخدام الأحجار الجيرية الطبيعية في إزالة أيونات الرصاص والكاديوم من المحاليل المائية.^{14,15} وقد ركز العديد من الباحثين على إزالة أنواع مختلفة من أيونات المعادن الضارة من مياه الصرف باستخدام الامتزاز كإحدى طرق المعالجة بتكلفة اقتصادية منخفضة.^{16,19} وفي هذا السياق،

وأُجري تحليل فاقد الوزن مع زيادة درجة الحرارة باستخدام أداة الألوومنيوم كمادة مرجعية خاملة. وحيث سُخن حوالي 5 ملي غرام من مسحوق الدولوميت بحجم أقل من 53 ميكرومتر في نطاق حرارة من 25 إلى 1000 درجة مئوية بمعدل زيادة منتظم في درجات الحرارة يبلغ 10 درجات/دقيقة في وسط مفتوح. وقيس تغيّر الكتلة أثناء زيادة درجة الحرارة. وقد استُخدم مقياس الحرارة (TG) والتحليل الحراري التفاضلي (DTA) لتحديد الدروة. وتمّ الحصول على صور SEM باستخدام مجهر JEOL electron (JEOL (Corp., Tokyo).

2-2 دفعات الامتزاز

في الدّراسة الحالية، وُضع 3 غرامات/لتر من عيّنات مسحوق الدولوميت (RD أو YD) في أنبوب البولي بروبيلين في جهاز الطرد المركزي مع محاليل معلومة التركيز من أيونات الفلز، وبمعلومية درجة الحموضة كما هو موضح في دراسات سابقة بواسطة Sdiri وآخرين.^{25,26} وُعُدلت حموضة المحاليل باستخدام 0.1 مولار من حمض الهيدروكلوريك و0.1 مولار من هيدروكسيد الصوديوم. وهُزّت الأنابيب لمدة 60 دقيقة بسرعة اهتزاز 200 دورة في الدقيقة للوصول إلى حالة الاتزان. ثم بعد عملية الطرد المركزي سُحبت 10 ملي من المحلول المعلق ورُشح باستخدام مرشح 0.45 ميكرومتر (Millex-LH, PTFE, Millipore Corp., Ireland) وحُزن عند 4 درجة مئوية. تمّ قياس تركيز المحاليل المرشحة باستخدام جهاز (Thermo ICP-AES Scientific, EU) الذي غيّر باستخدام أربعة محاليل قياسية تحتوي على تراكيز 5 و10 و20 و40 ملي غرام/لتر (لكل عنصر)، وكان معامل الارتباط في منحنى المعايرة أعلى من 0.9999.

جدول 1. التركيب الكيميائي لعيّنات الدولوميت المدروسة (% حسب الوزن).

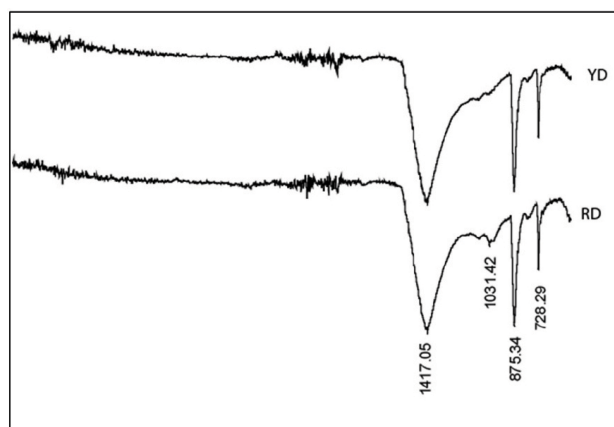
Dolomite	CaCO ₃	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	TiO ₂	K ₂ O	Na ₂ O	SO ₃	Cl	LOI*
YD	51.80	3.92	0.23	1.87	29.14	12.61	0.02	0.03	0.14	0.19	0.04	43.1
RD	50.46	6.96	0.68	0.72	28.35	12.37	0.03	0.08	0.16	0.15	0.06	42.17

* LOI = إجمالي فقدان الوزن

تحليل XRD

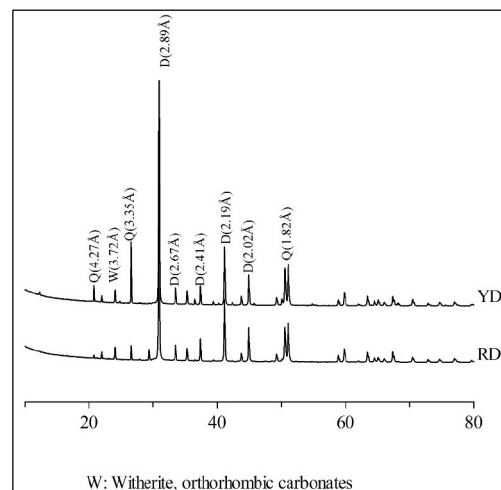
يبين شكل 2 أنماط XRD لعيّنات الدولوميت. وأظهر الشّكل انعكاسات مميزة للكربونات والكوارتز. وظهرت القمم الرئيسية للدولوميت عند 2.89 Å، 2.67 Å، 2.41 Å، 2.19 Å و2.02 Å. كما ظهرت قمم إضافية عند 4.27 Å و3.35 Å (101) منسوبة للكوارتز، مشيرةً إلى تأثيرات قارية بحتة. ولُوَظ وجود قمة أخرى عند 3.72 Å منسوبة إلى الكلس في شكل معيني متعامد المحاور (Orthorhombic carbonates). وأُكد وجود التركيب المعدني بالخصائص الانعكاسية وفقاً إلى Moore²⁸ وBrown وBrindley²⁹ وReynolds.

يبين شكل 1 أطياف FTIR من عيّنات الدولوميت الطبيعيّة. وتُشير النّطاقات القريبة من 1417.05 و728.29 و875.34 سم⁻¹ إلى وجود الكربونات. ونسب Sdiri وآخرون²⁷ الاهتزازات المماثلة للحجر الجيري النقي الموجود في تونس. وقد لُوَظ الحد الأقصى لامتزاز معادن السيليكات في النّطاق 1031.42 سم⁻¹.



شكل 1. أطياف الأشعة تحت الحمراء لعيّنات دولوميت RD وYD.

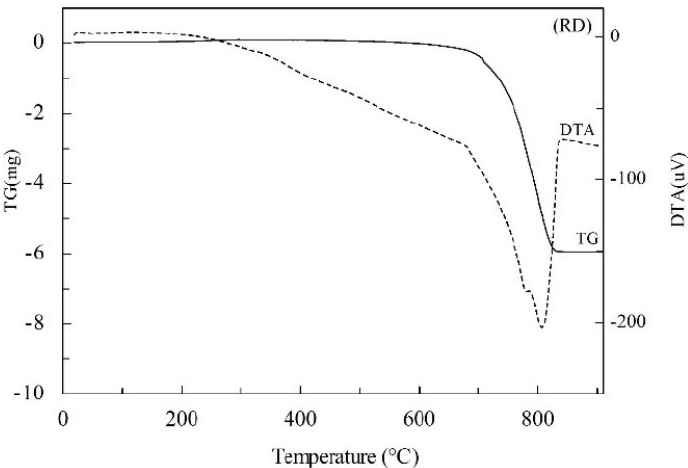
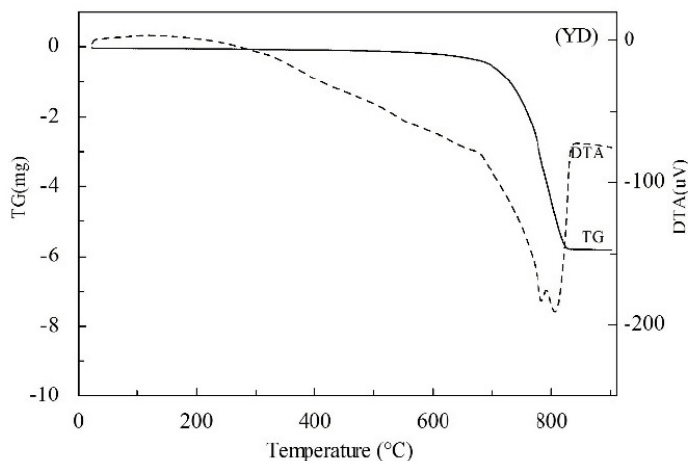
1000 درجة مئوية في وسط مفتوح. وكانت المشتقة الأولى من تغير الكتلة (TG) والتحليل الحراري التفاضلي (DTA) هي السمات الرئيسية المستخدمة للإشارة إلى التفاعلات الحرارية المحتملة خلال مسار برنامج التسخين. وقد لوحظ انخفاض كبير في الكتلة بين 600 و830 درجة مئوية لكل من عينات الدولوميت RD و YD (شكل 3). ويمكن أن يُعزى مثل هذا السلوك إلى تحلل الكلسيات^{15,27,30}. وقد لاحظ Sdiri وآخرون²⁷ نتائج مماثلة أثناء دراسة التقييم المحتمل للحجر الجيري الطبيعي من تونس في مختلف التطبيقات البيئية (على سبيل المثال، إزالة العديد من المعادن الثقيلة من المحاليل المائية). وقدم Calugaru وآخرون³¹ تأكيداً إضافياً لهذه النتائج عند تفحم الدولوميت بين 700 و800 درجة مئوية لتقييم ثاني أكسيد الكربون CO₂ المرتبط مع MgCO₃ من الدولوميت. ومع ذلك، لم يكن هذا هو السلوك الحراري للدولوميت في نتائج Sadeghzade وآخرون³² الذي تحلل عند درجة حرارة منخفضة. وكان إجمالي فقدان الوزن بنسبة 45.80% للدولوميت RD و41.24% للدولوميت YD ناجماً عن تحلل الدولوميت وفقاً للتفاعلات التالية:³³



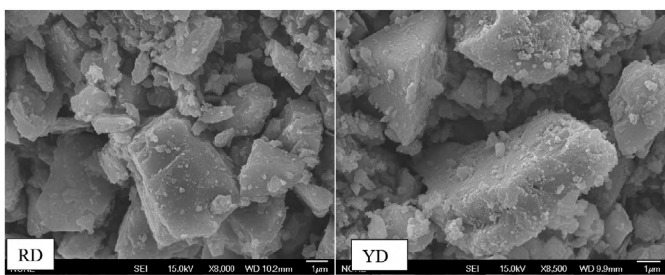
شكل 2. حيود الأشعة السينية لعينات الدولوميت المدروسة. Q: كوارتز، W: ويزيرايت، D: دولوميت).

التحليل الوزني الحراري

استُخدم التحليل الوزني الحراري لمتابعة التغير في كتلة عينات مسحوق الدولوميت، حيث سُخن مسحوق الدولوميت من درجة حرارة الغرفة إلى



شكل 3. المنحنى الحراري لعينات الدولوميت المدروسة.



شكل 4. صور المجهر الإلكتروني الماسح (SEM) للدولوميت RD و YD

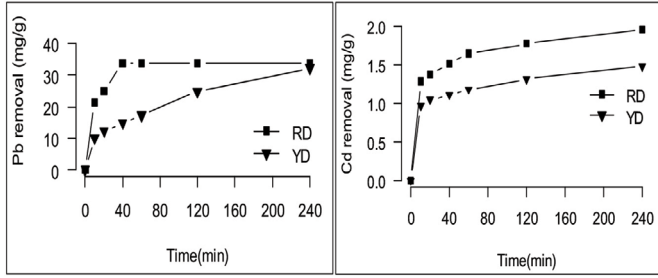
2-3 تجارب الامتزاز

من المعروف جيداً أن المعادن ذات صلة مختلفة بالمواقع النشطة للمواد الممتزة؛^{26,34} لهذا السبب أُجريت تجارب الإزالة مع 10 ملي غرام/لتر للكاديوم و100 ملي غرام/لتر للرصاص في وسط أس الهيدروجيني (pH=6) وبسرعة تقليب 200 دورة في الدقيقة في زمن اتزان 60 دقيقة، باستثناء ما يحدده التصميم التجريبي. وحُسبت نسبة إزالة الأيونات محل الدراسة (أي الرصاص والكاديوم) من المعادلة التالية:

المجهر الإلكتروني الماسح (SEM)

عُرِضت صور SEM للدولوميت الطبيعي في شكل 4. وأظهرت كلتا العينتين للدولوميت مسحاً دقيقاً للمخططات الإلكترونية الدقيقة وهي سمة الدولوميت. وكان هذا النسج متوقعاً بسبب بيئة الترسب التي ترسبت فيها كربونات جبل رهاش. وينجم عن هذه البنية المجهرية انخفاض في المسامات الداخلية ومساحة السطح؛ مما يثبط آلية الإزالة. ويُعدّ هذا تأكيداً إضافياً للمساحة الخصوصية المنخفضة. وعلى الرغم من هذا الانخفاض في مساحة السطح، قد تتضمن عينات الدولوميت المدروسة خصائص كيميائية أخرى لإزالة أيونات الرصاص والكاديوم في المحاليل المائية. وعرض Sdiri وآخرون¹⁴ نتائج مماثلة عندما وصفوا العديد من عينات الحجر الجيري في تونس، وذكروا أن مساحيق الكلسيات تزيد المعادن الثقيلة بشكل فعال (مثل: Pb (II)، Cd (II)، و Zn (II)، و Cu (II)) في الأنظمة المائية بغض النظر عن مساحتها السطحية كما هو الحال في دراستنا الحالية؛ لذلك من المتوقع أن تُظهر مساحيق الدولوميت كفاءات عالية لإزالة كلٍّ من الرصاص والكاديوم.

2 ملي غرام/غرام) من محلول الكاديوم البالغ 10 ملي غرام/لتر. وكان هذا متوقعاً من الخواص الفيزيائية-الكيميائية لكلا المعدنين.



شكل 6. تأثير وقت الاتصال على إزالة أيونات الرصاص (II) والكاديوم (II) بواسطة الدولوميت RD و YD.

3-2-3 الدّراسة الحركيّة

استُخدمت النّماذج الحركيّة التي تشمل نظامي الدّرجة الأولى الرّائف والثّاني الرّائف لتحديد مدى ملاءمتها للنتائج التجريبيّة. ويمكن كتابة معادلة النّظام الحركي من الدّرجة الأولى الرّائف على النّحو الآتي:

$$\frac{dq_t}{dt} = k_1(q_e - q_t) \quad (4)$$

حيث q_t و q_e هما الكميات الممتزّة (mg/g) عند حدوث الاتزان وفي الوقت t ، وعلى التوالي؛ k_1 (min⁻¹) هو ثابت معدل الامتزاز. ويمكن حساب قيمة k_1 و q_e من ميل الخط والتقاطع الخطي بين $\ln(q_e - q_t)$ مقابل t ، على التوالي.

كما استُخدم النّموذج الحركي الرّائف من الدّرجة الثّانية لوصف إزالة الأيونات السّامة بواسطة عيّنات الدولوميت. ويُعبّر عن المعادلة التفاضلية للتفاعل كالاتي:

$$\frac{dq_t}{dt} = k_2(q_e - q_t)^2 \quad (5)$$

حيث K_2 هو ثابت معدّل النّموذج الحركي الرّائف الثّاني (g/mg min). وقد حُسب كلٌّ من الثوابت، K_2 و q_e ، من الميل الخطي والتقاطع الخطي عند رسم العلاقة بين t/q_t مقابل t ، على التوالي.

كما وردت الثوابت المحسوبة لكلٍّ من النّماذج الحركيّة الرّائف من المرتبة الأولى والنّماذج الحركيّة الرّائف من الدّرجة الثّانية في جدول 2.

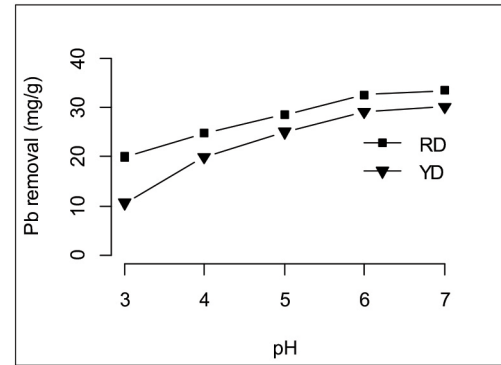
ولُوحظ وجود فرق كبير بين النتائج المقاسة عملياً والنتائج الحسابية باستخدام نموذج الحركة الأول الرّائف، فعلى سبيل المثال، كانت الكميّة المحسوبة للرّصاص الذي أزالته العيّنة RD 5.49 ملي غرام/غرام؛ والتي كانت بعيدة عن القيمة التجريبيّة (33.25 ملي غرام/غرام). ولذلك، لا يمكن ربط إزالة الرّصاص باستخدام مساحيق الدولوميت من رواسب الرهاش بالنّموذج من الدّرجة الأولى. ويتماشى ذلك مع النتائج السابقة التي توصلنا إليها بشأن إزالة عدّة معادن ثقيلة بواسطة مساحيق الحجر الجيري الطّبيعيّة.¹⁴ وهكذا، زدونا البيانات التجريبيّة على النّموذج الحركي الرّائف من الدّرجة الثّانية الذي وصف عملية الامتزاز على أفضل وجه. وقد حُسب كل من الثوابت، K_2 و q_e من الميل والتقاطع الخطي t/qt مقابل t .³⁶ وتشير الكميّات المحسوبة والمقاسة من الامتزاز في حالة التوازن إلى أن عملية إزالة الرّصاص (II) تناسب بشكل أفضل النّموذج الحركي الرّائف من الدّرجة الثّانية (جدول 2). وعلاوةً على ذلك، فإنّ معاملات التّحديد (R^2) كانت عالية بما فيه الكفاية لتأكيد دقة هذا النّموذج. وتتنطبق نفس الملاحظة على إزالة الكاديوم، وإن كانت بمعدّل أقل بكثير.

ويلخص جدول 2 العوامل الحركيّة لكلٍّ من النّظامين الرّائفين الأوّل

$$Removal (\%) = \frac{C_i - C_e}{C_i} \times 100 \quad (3)$$

3-2-1 تأثير قيمة الأس الهيدروجيني الأولى على إزالة الرّصاص والكاديوم

بناءً على دراستنا السّابقة¹⁴ والتجارب الأولى، تبين أن تغيير الأس الهيدروجيني من 3 إلى 7 له آثار كبيرة على إزالة الكاديوم باستخدام مساحيق الكلسيات. ولهذا قرّرنا إجراء هذا الاختبار (أي تأثير قيمة الأس الهيدروجيني الأولى) على الرّصاص فقط. وأجريت تجارب الامتزاز باستخدام مسحوق الدولوميت بحجم أقل من 210 ميكرومتر في 20 ملي لتر من المحلول الحاوي للأيونات المعدنيّة (100 ملي غرام/لتر من الرّصاص). وضُبطت قيم الأس الهيدروجيني الأولى عند 3، أو 4، أو 5، أو 6، أو 7. ويبيّن شكل 5 تأثير الأس الهيدروجيني على إزالة أيونات الرّصاص (II) باستخدام عيّنات الدولوميت محل الدّراسة. وبزيادة قيم الأس الهيدروجيني من 3 إلى 6 تعزّزت إزالة نسبة أيونات الرّصاص بسبب انخفاض الآثار التنافسية بين البروتونات (H^+) وأيونات الرّصاص الموجبة وكذلك انخفاض الشّحنة الموجبة للمحلول الذي نتج عنه تقليل التنافر بين أيونات المعادن.¹⁴ وقد بلغت كفاءة الإزالة للحد الأقصى لها عند قيمة الأس الهيدروجيني 6، والتي يمكن بعدها ملاحظة القمّة بسهولة نتيجة لترسيب أيونات الرّصاص عند قيم أس هيدروجيني منخفضة (مثل $PbCO_3$ و $Pb(OH)_2$). ووصلت كفاءة الإزالة للرّصاص إلى 100% (33 ملي غرام/غرام) في ظاهرة مماثلة باستخدام دولوميت طبيعي، كذلك تشير إلى كفاءته في امتزاز أيونات الرّصاص.^{14,35}



شكل 5. تأثير الرقم الهيدروجيني على إزالة أيونات الرّصاص بالدولوميت.

[Pb]=100 ppm, contact time=60min, [Dolomite]= 3g/L

3-2-2 تأثير وقت الاتصال

حُلل امتزاز كلٍّ من الكاديوم والرّصاص حركيّاً في مدى من 5- 240 دقيقة تحت الظروف التجريبيّة الثّالية: اهتزاز في 200 دورة في الدقيقة؛ عند درجة الحرارة = 25 درجة مئوية، وقيمة أس هيدروجيني 6، وتركيز كل من الرّصاص (II) = 100 ملي غرام/لتر، والكاديوم (II) = 10 ملي غرام/لتر، والدولوميت = 3 غرام/لتر. ولُوحظ أن إزالة أيونات الكاديوم والرّصاص باستخدام مساحيق الدولوميت يعتمد بشكل واضح على الزّمن (شكل 6). وحدثت معظم كفاءة الإزالة الكلية في غضون 60 دقيقة، بعد ذلك زادت الإزالة، ولكن بمعدل أبطأ بكثير. لذلك قُبِل الزّمن 60 دقيقة كوقت مثالي لحدوث حالة التوازن.^{14,15} ويبيّن شكل 6 كفاءة الإزالة لكل من عيّنتي الدولوميت RD و YD. ولُوحظ بوضوح أن إزالة الرّصاص كانت أفضل كثيراً بواسطة تلك الكلسيات عند المقارنة بأيونات الكاديوم. وأزيل حوالي 100% من أيونات الرّصاص من المحلول، على الرغم من التركيز العالي (33.3 ملي غرام/لتر للعيّنة RD و 24.80 ملي غرام/لتر للعيّنة YD). وفي المقابل أُزيل 20% فقط (أقل من

و1.31 ملي غرام/لتر للعيّنة (YD)؛ وهي نقطة إضافية لملاءمة نموذج النظام الحركي الزائف الثاني.

والثاني. وتبيّن أن كفاءات الإزالة المحسوبة (أي: q_e (mg/g) من الكاديوم كانت 1.99 غرام/لتر للعيّنة RD و1.48 ملي غرام/لتر للعيّنة YD. وهي قيم متقاربة للبيانات التجريبية (1.77 ملي غرام/لتر للعيّنة RD

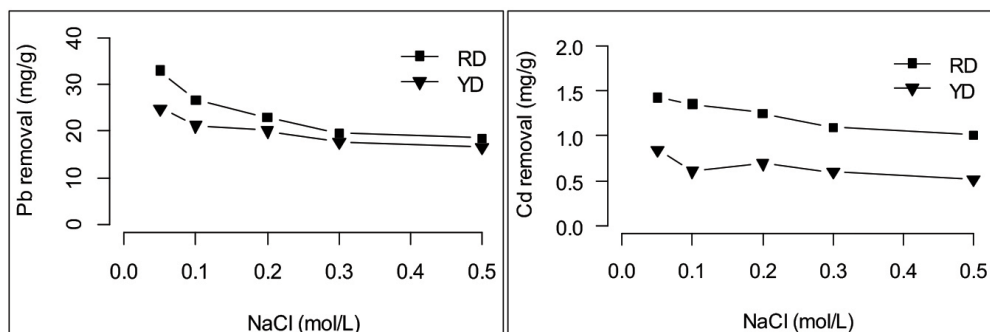
جدول 2: بارامترات النماذج الحركية الأولى والثانية الزائفة لإزالة أيونات الرصاص والكاديوم باستخدام مساحيق الدولوميت.

	Measured q_e (mg/g)	Pseudo-first-order			Pseudo-second-order			
		$k1(1/\text{min})$	$q_e(\text{mg/g})$	R^2	$k2(\text{g/mg}^*\text{min})$	$q_e(\text{mg/g})$	R^2	
Lead	RD	33.25	0.072	5.49	0.9793	0.01	34.42	0.9994
	YD	24.80	0.012	8.16	0.9622	0.001	34.64	0.9692
Cadmium	RD	1.77	0.012	0.720	0.9905	0.105	1.990	0.9972
	YD	1.31	0.011	0.532	0.9985	0.189	1.480	0.9964

للكاديوم 10 ملي غرام/لتر؛ أي أُزيل حوالي 20% منه فقط بواسطة مُمتزّات الدولوميت. وقد يُوّكد ذلك أيضاً الصّعوبات التي تعترض إزالة هذا المعدن بواسطة المواد الكلسية، كما حدث في إزالة الكاديوم بواسطة الحجر الجيري الطبيعي.¹⁴ ولوحظت نفس النتائج في دراسة سابقة في إزالة الرصاص. ومع ذلك، أظهر الرصاص إزالة عالية بواسطة عيّنات من الدولوميت المستخدمة في هذا العمل. وقد حققت كلتا العيّنتين كفاءة عالية في الإزالة، تتجاوز 80% في جميع الحالات. وقد أظهر الرصاص كفاءة أعلى بكثير مع تلك المُمتزّات وبخاصة الكلسية نتيجة لترسيبها في صورة كربونات رصاص عند قيمة أس هيدروجيني قريبة من التعادل.¹⁴ وبرهن Al-Degs وآخرون³⁷ على أنّ كربونات الرصاص يمكن ترسيبها عند أس هيدروجيني 5، وقد أكد ذلك Sdiri وHigashi لاحقاً.¹⁵ وعلى الرّغم من كفاءة الإزالة العالية هذه، أدى تركيز NaCl المعزّز إلى الحد من كفاءة الإزالة التي انخفضت بدرجة كبيرة من 100 إلى أقل من 85% بالنسبة لـ RD ومن 74 إلى 68% بالنسبة لعيّنة YD (شكل 7). واعتمد Brady وآخرون³⁸ ملاحظات مماثلة حينما درسوا إمكانية استعمال الدولوميت في إزالة معادن مختلفة تحت تأثير قوة أيونية مختلفة ووجدوا انخفاض الامتزاز إلى حدّ كبير في نقاط القوة الأيونية العالية بسبب القدرة التنافسية العالية لأيونات الصوديوم (Na^+). وعلى حد علمنا لم نجد حتى الآن دراسة لتقييم القوة الأيونية على إزالة الكاديوم بواسطة مسحوق الدولوميت الطبيعي. وفي دراستنا الحالية، تبين أنّ تحسين فهم المنافسة بين (الرصاص والصوديوم) و(الكاديوم والصوديوم) يؤثر على كفاءة الإزالة، على الرّغم من مدى المتغيّرات.

4-2-3 تأثير القوة الأيونية

لمعرفة تأثير القوة الأيونية على إزالة أيونات الرصاص والكاديوم من المحلول المعدني عن طريق الدولوميت الطبيعي الذي يقل حجمه عن 63 ميكرومتر، اعتمدت الظروف التجريبية المثلى (أي: اهتزاز 200 دورة في الدقيقة؛ عند درجة حرارة = 25 درجة مئوية، وقيمة أس هيدروجيني 6، وتركيز كل من الرصاص (II) = 100 ملي غرام/لتر والكاديوم (II) = 10 ملي غرام/لتر والدولوميت = 3 غرام/لتر) مع متغيّر بخلفية كلوريد الصوديوم NaCl. ولتقييم تأثير القوة الأيونية على آلية الإزالة، جُهزت 5 تركيزات مختلفة من محلول قياسي لكلوريد الصوديوم NaCl بتركيزات 0.05، 0.1، 0.2، و0.3، و0.5 مول/لتر. ويبين شكل 7 كفاءة إزالة أيونات (الرصاص والكاديوم) التي حققتها عيّنات RD وYD. وقد أُكدت نظرة سريعة على نسبة الإزالة ارتفاعها في الرصاص بكلتا العيّنتين وعلى التّقيض، كانت فاعلية إزالة الكاديوم أقل بكثير منها في الرصاص. ويبدو أن المواد المُمتزّة بالدولوميت التي تحوي المواد الكلسية، أظهرت تطابقاً للرصاص أعلى بكثير من الكاديوم. وهذا دليل آخر على نتائج Sdiri وآخرين^{26,35} ونتائج Sdiri وHigashi،¹⁵ وقد أُيدت هذه النتائج فكرة التطابق الأعلى للرصاص بالمقارنة بالكاديوم. وكان من الواضح أنّ إزالة الكاديوم بواسطة العيّنة RD أعلى منها في العيّنة YD. ومع ذلك، انخفضت النسبة المئوية للإزالة مع زيادة القوة الأيونية. وقد أظهرت كفاءة إزالة الكاديوم بواسطة مسحوق RD انخفاضاً خطياً من 23 إلى 17% مع زيادة القوة الأيونية. وقد لوحظ نفس الشيء بالنسبة لعيّنة YD، ولكن بنسبة فعالية أقل بكثير (من 14 إلى 9%). وكان التّركيز الأولي



شكل 7. تأثير القوة الأيونية على إزالة أيونات الكاديوم والرصاص باستخدام مُمتزّات الدولوميت.

4- الاستنتاجات

يُستخدم الدُولوميت الطبيعي في منطقة تطاوين (النظام الترياسي الحديث) بفاعلية في إزالة المواد السامة (أي: الكادميوم والرصاص) من المحاليل المائية. وأوضحت طرق التوصيف الفيزيائية والكيميائية أن الدُولوميت الغني بالكلسيات مع تركيب معدني نموذجي للدُولوميت. بالإضافة إلى ذلك، أزال الدُولوميت المطحون أيونات الكادميوم والرصاص الذائبة بفاعلية تحت ظروف العمل التالية: وقت تفاعل 60 دقيقة، وأس هيدروجيني 6، وتركيز مسحوق الدُولوميت 3 غرام/لتر. علاوةً على ذلك، فإن المطابقة العالية للنتائج للنظام الحركي العشوائي الثاني أُبرزت في نتائج الحركة. وبالمقارنة بين الدراسة الحالية والبيانات المنشورة سابقاً، اتضح أن الدُولوميت المستخدم في هذه الدراسة له فاعلية في إزالة العناصر السامة أكثر من المُمْتزات الطبيعية الأخرى المستخدمة في الدراسات السابقة، بينما فاعليته أقل بالمقارنة مع المُمْتزات الصناعية؛ لذلك استنتج إمكانية استخدام الدُولوميت الترياسي الحديث بمنطقة رهاش جنوب تونس في إزالة أيونات كل من الكادميوم والرصاص.

شكر وتقدير

أنجز هذا العمل تحت إشراف الأستاذ الدكتور سمير بوعزيز، الذي وافته المنية يوم 12 أغسطس 2022. وإذ نترحم على هذا العالم الجليل وندعو الله عز وجل أن يتقبله في جنان الخلد، فإننا نثمن مساهمات الأستاذ سمير في تطوير البحوث وتثمين المواد الأولية الطبيعية بالجنوب التونسي.

قورن بين استخدام الدُولوميت الطبيعي محل الدراسة ودراسات أخرى منشورة لإزالة أيونات الرصاص والكادميوم من محاليلهم في جدول 3. ومن الملاحظ زيادة كفاءة الدُولوميت الطبيعي محل الدراسة عن باقي الدراسات السابقة.

جدول 3: مقارنة بين فاعلية الدُولوميت المستخدم في الدراسة الحالية والبيانات المنشورة سابقاً.

Sorbent	Sorption capacity (mg/g)		References
	Pb(II)	Cd(II)	
Dolomite (Iran)	19.69	1.46	20,39
Natural Turkish dolomite	21.756	—	40
Waste dolomite (Poland)	24.8	27	41
Modified phosphate dolomite	2.57	1.23	22
Powdered marble waste	101.6	26.99	42,43
Calcareous clay	131.58	6.74	25
Hydroxyapatite/chitosan	12.04	—	21
Activated silica gel	15.62	—	44
Natural zeolite	143	47	45
Clayey dolomite (china)	—	10	46
Soile	—	6	47
Natural limestone	—	3.3	14
Natural dolomite	—	1.2	48
Calcitic materials	40	1.3	49
Red dolomite (RD sample)	33.25	1.77	This study
Yellow dolomite (YD sample)	24.8	1.31	This study

المراجع

1. Shaaban M, Peng Q, Lin S, Wu Y, Khalid MS, Wu L, et al. Dolomite application enhances CH₄ uptake in an acidic soil. CATENA. 2016;140:9–14.
2. Temiz H, Kantarcı F, İnceer ME. Influence of blast-furnace slag on behaviour of dolomite used as a raw material of MgO-type expansive agent. Construction and Building Materials. 2015;94:528–535.
3. Ivanets AI, Kitikova NV, Shashkova IL, Oleksienko OV, Levchuk I, Sillanpaa M. Using of phosphatized dolomite for treatment of real mine water from metal ions. Journal of Water Process Engineering. 2016;9:246–253.
4. Bolan NS, Adriano DC, Kunhikrishnan A, James T, McDowell R, Senesi N. Chapter one – Dissolved organic matter: Biogeochemistry, dynamics, and environmental significance in soils. Advances in Agronomy. 2011;110:1–75.
5. Warren J. Dolomite: Occurrence, evolution and economically important associations. Earth-Science Reviews. 2000;52:1–81.
6. Choong TSY, Chuah TG, Robiah Y, Koay FLG, Azni I. Arsenic toxicity, health hazards and removal techniques from water: An overview. Desalination. 2007;217:139–166.
7. Anthony EJ, Bulewicz EM, Jia L. Reactivation of limestone sorbents in FBC for SO₂ capture. Progress in Energy and Combustion Science. 2007;33:171–210.
8. Akcil A, Koldas S. Acid Mine Drainage (AMD): Causes, treatment and case studies. Journal of Cleaner Production. 2006;14:1139–1145.
9. Kim HN, Ren WX, Kim JS, Yoon J. Fluorescent and colorimetric sensors for detection of lead, cadmium, and mercury ions. Chemical Society Reviews. 2012;41:3210–3244.
10. Yang C, Liu L, Zeng T, Yang D, Yao Z, Zhao Y, et al. Highly sensitive simultaneous detection of lead(II) and barium(II) with G-quadruplex DNA in α -hemolysin nanopore. Analytical Chemistry. 2013;85:7302–7307.
11. Boudrahem F, Aissani-Benissad F, Soualah A. Adsorption of lead(II) from aqueous solution by using leaves of date trees as an adsorbent. Journal of Chemical & Engineering Data. 2011;56:1804–1812.
12. dos Santos WL, dos Santos CMM, Costa JLO, Andrade HMC, Ferreira SLC. Multivariate optimization and validation studies in on-line pre-concentration system for lead determination in

- drinking water and saline waste from oil refinery. *Microchemical Journal*. 2004;77:123–129.
13. Khairy M, El-Safty SA, Shenashen MA. Environmental remediation and monitoring of cadmium. *TrAC Trends in Analytical Chemistry*. 2014;62:56–68.
 14. Sdiri A, Higashi T, Jamoussi F, Bouaziz S. Effects of impurities on the removal of heavy metals by natural limestones in aqueous systems. *Journal of Environmental Management*. 2012;93:245–253.
 15. Sdiri A, Higashi T. Simultaneous removal of heavy metals from aqueous solution by natural limestones. *Applied Water Science*. 2013;3:29–39.
 16. Saleh TA, Gupta VK. Processing methods, characteristics and adsorption behavior of tire derived carbons: A review. *Advances in Colloid and Interface Science*. 2014;211:93–101.
 17. Gupta VK, Kumar R, Nayak A, Saleh TA, Barakat MA. Adsorptive removal of dyes from aqueous solution onto carbon nanotubes: A review. *Advances in Colloid and Interface Science*. 2013;193–194:24–34.
 18. Gupta VK, Nayak A. Cadmium removal and recovery from aqueous solutions by novel adsorbents prepared from orange peel and Fe₂O₃ nanoparticles. *Chemical Engineering Journal*. 2012;180:81–90.
 19. Mohan D, Gupta VK, Srivastava SK, Chander S. Kinetics of mercury adsorption from wastewater using activated carbon derived from fertilizer waste. *Colloids and Surfaces A*. 2001;177:169–181.
 20. Mohammadi M, Ghaemi A, Torab-Mostaedi M, Asadollahzadeh M, Hemmati A. Adsorption of cadmium (II) and nickel (II) on dolomite powder. *Desalination and Water Treatment*. 2015;53:149–157.
 21. Gupta N, Kushwaha AK, Chattopadhyaya MC. Adsorptive removal of Pb²⁺, Co²⁺ and Ni²⁺ by hydroxyapatite/chitosan composite from aqueous solution. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*. 2012;43:125–131.
 22. Ivanets AI, Kitikova NV, Shashkova IL, Oleksienko OV, Levchuk I, Sillanpaa M. Removal of Zn²⁺, Fe²⁺, Cu²⁺, Pb²⁺, Cd²⁺, Ni²⁺ and Co²⁺ ions from aqueous solutions using modified phosphate dolomite. *Journal of Environmental Chemical Engineering*. 2014;2:981–987.
 23. Saravanan R, Sacari E, Gracia F, Khan MM, Mosquera E, Gupta VK. Conducting PANI stimulated ZnO system for visible light photocatalytic degradation of coloured dyes. *Journal of Molecular Liquids*. 2016;221:1029–1033.
 24. Khairy M, El-Safty SA. Selective encapsulation of hemoproteins from mammalian cells using mesoporous metal oxide nanoparticles. *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*. 2013;111:460–468.
 25. Sdiri A, Higashi T, Hatta T, Jamoussi F, Tase N. Evaluating the adsorptive capacity of montmorillonitic and calcareous clays on the removal of several heavy metals in aqueous systems. *Chemical Engineering Journal*. 2011;172:37–46.
 26. Sdiri A, Higashi T, Chaabouni R, Jamoussi F. Competitive removal of heavy metals from aqueous solutions by montmorillonitic and calcareous clays. *Water, Air, & Soil Pollution*. 2012;223:1191–1204.
 27. Sdiri A, Higashi T, Hatta T, Jamoussi F, Tase N. Mineralogical and spectroscopic characterization, and potential environmental use of limestone from the Abiod formation, Tunisia. *Environmental Earth Sciences*. 2010;61:1275–1287.
 28. Brindley GW, Brown G. Crystal structures of clay minerals and their X-ray identification. London: Mineralogical Society; 1980. Monograph 5.
 29. Moore DM, Reynolds RC. X-ray diffraction and the identification and analysis of clay minerals. Oxford: Oxford University Press; 1989.
 30. Rouff AA, Elzinga EJ, Reeder RJ, Fisher NS. The Effect of aging and pH on Pb(II) sorption processes at the calcite–water interface. *Environ. Sci. Technol*. 2006;40:1792–1798
 31. Calugaru IL, Neculita CM, Genty T, Bussi ere B, Potvin R. Performance of thermally activated dolomite for the treatment of Ni and Zn in contaminated neutral drainage. *Journal of Hazardous Materials*. 2016;310:48–55.
 32. Sadeghzade S, Emadi R, Ghomi H. Mechanical alloying synthesis of forsterite–diopside nanocomposite powder for using in tissue engineering. *Ceramics – Silik aty*. 2015;59:1–5.
 33. Salameh Y, Albadarin AB, Allen S, Walker G, Ahmad MNM. Arsenic(III,V) adsorption onto charred dolomite: Charring optimization and batch studies. *Chemical Engineering Journal*. 2015;259:663–671.
 34. Sdiri A, Higashi T, Jamoussi F. Adsorption of copper and zinc onto natural clay in single and binary systems. *International Journal of Environmental Science and Technology*. 2014;11:1081–1092.
 35. Sdiri A, Higashi T, Hatta T, Jamoussi F, Tase N. Removal of heavy metals from aqueous solution by limestone. *International Journal of Global Environmental Issues*. 2012;12:171–178.
 36. Ho YS, McKay G. Pseudo-second order model for sorption processes. *Process Biochemistry*. 1999;34:451–465.
 37. Al-Degs YS, El-Barghouthi MI, Issa AA, Khraisheh MA, Walker GM. Sorption of Zn(II), Pb(II), and Co(II) using natural sorbents: Equilibrium and kinetic studies. *Water Research*. 2006;40:2645–2658.
 38. Brady PV, Papenguth HW, Kelly JW. Metal sorption to dolomite surfaces. *Applied Geochemistry*. 1999;14:569–579.
 39. Irani M, Amjadi M, Mousavian MA. Comparative study of lead sorption onto natural perlite, dolomite and diatomite. *Chemical Engineering Journal*. 2011;178:317–323.
 40. Pehlivan E, Ozkan AM, Dinc S, Parlayici S. Adsorption of Cu²⁺ and Pb²⁺ ion on dolomite powder. *Journal of Hazardous Materials*. 2009;167:1044–1049.
 41. Gruszecka-Kosowska A, Baran P, Wdowin M, Franus W. Waste dolomite powder as an adsorbent of Cd, Pb(II), and Zn from aqueous solutions. *Environmental Earth Sciences*. 2017;76:521.
 42. Ghazy SE, Gad AHM. Lead separation by sorption onto powdered marble waste. *Arabian Journal of Chemistry*. 2014;7:277–286.
 43. Ghazy SE, Gabr IM, Gad AHM. Cadmium(II) sorption from water samples by powdered marble wastes. *Chemical Speciation & Bioavailability*. 2008;20:249–260.
 44. Kushwaha AK, Gupta N, Chattopadhyaya MC. Adsorption behavior of lead onto a new class of functionalized silica gel. *Arabian Journal of Chemistry*. 2017;10:S81–S89.

45. Chen G, Shah KJ, Shi L, Chiang PC. Removal of Cd(II) and Pb(II) ions from aqueous solutions by synthetic mineral adsorbent: Performance and mechanisms. *Applied Surface Science*. 2017;409:296–305.
46. Wang H, Liu H, Xie J, Li H, Chen T, Chen P, et al. An insight into the carbonation of calcined clayey dolomite and its performance to remove Cd (II). *Applied Clay Science*. 2017;150:63–70.
47. Antoniadis V, Tsadilas CD. Sorption of cadmium, nickel, and zinc in mono- and multimetal systems. *Applied Geochemistry*. 2007;22:2375–2380.
48. Yavuz O, Ziyadanoğullari B, Aydın I, Bingöl H. Removal of cadmium from aqueous solution by natural and thermally activated dolomite. *Fresenius Environmental Bulletin*. 2002;11:123–126.
49. Rangel-Porras G, García-Magno JB, González-Muñoz MP. Lead and cadmium immobilization on calcitic limestone materials. *Desalination*. 2010;262:1–10.

