

دراسة تراكم الملوثات العضوية (PAHs, PCBs) في الطحلب البحري *Ulva fasciata* في شاطئ اللاذقية وجبله

الدكتور حازم كراوي*
الدكتور آصف عباس**
الدكتور غياث عباس***

(تاريخ الإيداع 28 / 5 / 2014. قُبِلَ للنشر في 24 / 8 / 2014)

□ ملخص □

تهدف هذه الدراسة إلى إلقاء الضوء على قدرة الطحلب البحري *Ulva fasciata* على تجميع بعض الملوثات العضوية (الفحوم الهيدروجينية العطرية PAHs ومركبات ثنائي فينيل متعدد الكلور PCBs). جمعت عينات الطحالب من ثلاثة مواقع على الشاطئ السوري (الدراسات والكورنيش الجنوبي في اللاذقية وكورنيش جبله) خلال عام 2011. أظهرت نتائج الدراسة قدرة الطحلب المدروس على تجميع مركبات الـ PAHs بشكل ملحوظ حيث تراوحت تراكيزها بين (30.52 - 72.7 ng/g dw)، بينما كان تركيز مركبات الـ PCBs أقل حيث تراوحت بين (6.00 - 24.01 ng/g dw).

تم رصد التركيز الأعظمي لمركبات الـ PAHs في منطقة الدراسات، بينما سجل أعلى تركيز لمركبات الـ PCBs في كورنيش جبله. كانت قيم لوغاريتم معامل التركيز الحيوي (log BCF) للمركبات العطرية الحاوية على ثلاث حلقات عطرية قريبة من قيم لوغاريتم معامل التوزع بين الاوكتانول والماء (log Kow) على خلاف المركبات الحاوية على عدد حلقات أعلى، حيث كانت log BCF أقل و بشكل واضح من قيم log Kow الموافقة. ارتفعت قيم log BCF بشكل عام مع ازدياد درجة الكلورة (2-6 ذرات كلور)، بينما لم ترصد زيادة بـ log BCF مع ازدياد درجة الكلورة للمركبات الحاوية على 7 و 8 ذرات كلور.

الكلمات المفتاحية: الطحلب البحري *Ulva fasciata*، الفحوم الهيدروجينية العطرية متعددة الحلقات، مركبات متعدد الكلور ثنائي فينيل

* مدرس - قسم الكيمياء البحرية - المعهد العالي للبحوث البحرية - جامعة تشرين اللاذقية - سورية.

** أستاذ مساعد - قسم علم النبات - كلية العلوم - جامعة تشرين اللاذقية - سورية.

*** أستاذ مساعد - قسم تكنولوجيا الأغذية - كلية الهندسة التقنية - جامعة تشرين اللاذقية - سورية.

Accumulation of organic pollutants (PAH, PCBs) in Marine alga *Ulva fasciata* from Latakia and Jablah coast

Dr. Hazem Krawi*
Dr. Assef Abbas**
Ghiath Abbasse***

(Received 28 / 5 / 2014. Accepted 24 / 8 / 2014)

□ ABSTRACT □

The purpose of this study is to highlight on the ability of the alga *Ulva fasciata* to accumulate some organic pollutants (polycyclic aromatic hydrocarbons :PAHS, polychlorinated biphenyls: PCBs). The samples were collected from three sites at the Syrian coast during 2011.

The result of this study revealed the ability of alga to accumulate significantly the PAHs and their concentrations ranged from 30.52 to 72.7 ng/g dw, While the PCBs concentrations were less, it ranged between 6.00 and 24.01 ng/g dw.

The highest concentration of PAHs was observed at the Dirasat site, while the highest concentration of the PCBs found at the Cornish of Jablah. The logarithm bioconcentration factors (log BCF) of the aromatic compounds with three aromatic rings were close to the logarithm octanol/water partitioning coefficients (log K_{ow}), unlike the compounds with higher rings, where log BCF were obviously less than corresponding log K_{ow} .

The log BCF values of PCBs increased with increasing chlorine atoms (2 - 6 atoms), while no increasing was observed for components that contain 7 to 8 chlorine atoms

Key words: Marine alga *Ulva fasciata*, PAH, PCBs

* Assistant Professor, Marine chemistry department, high institute of marine research, Tishreen University, Lattakia, Syria

** Associate Professor, Department of botany, Faculty of science, Tishreen University Lattakia, Syria

*** Associate Professor, Food technology department, Faculty of technical engineering, Tishreen University, Lattakia- Syria

مقدمة:

تنتشر الفحوم الهيدروجينية العطرية المتعددة الحلقات (PAHs) بوصفها ملوثات عضوية مقاومة للتحلل في البيئة (POPs) بشكل واسع في الأوساط البيئية المختلفة (Yu et al., 2008; Liu et al., 2006). صنفت وكالة حماية البيئة الأمريكية 16 مركباً منها كملوثات ذات أولوية بسبب سمييتها وآثارها المسرطنة والمسببة للأورام (Carmichael et al. 1997). ينظر لمركبات الـ PAHs الناتجة عن النشاط البشري كمصدر رئيس لهذه الملوثات في البيئة البحرية والتي تنتج عن احتراق النفط ورماد النفايات وعمليات تحويل الفحم الحجري إلى غاز أو سائل إضافة لإنتاج فحم الكوك ومصادر أخرى مختلفة (Countway et al. 2003). كما تعد المخلفات الصناعية السائلة ومياه الصرف الصحي والنشاطات المرتبطة بالنفط مصادر مهمة لمركبات الـ PAHs (Countway et al. 2003). تعد مركبات متعدد الكلور ثنائي فينيل (PCBs) من الملوثات العضوية المقاومة للتحلل والمستقرة في البيئة (POPs) هذه المركبات لاقطبية وبالتالي انحلاليتها المائية منخفضة (UNEP, 1997)، بينما انحلاليتها عالية في مختلف المحلات العضوية و الزيوت و الدهون وهذا ما يفسر قابليتها العالية للتراكم الحيوي، حيث تزداد معاملات توزع هذه المركبات بين الأوكتانول والماء (Kow) مع ازدياد متبادلات الكلور وتعتبر هذه المعاملات عن مدى حب هذه المركبات للدهون (Jabusch and Swackhamer, 2005).

تنتقل هذه المركبات من الطور المائي لتتجمع على العوالق النباتية، والتي تلعب دوراً هاماً في انتقال مركبات الـ PCBs إلى سلسلة الغذاء البحرية كونها تمثل المستوى الأول في هذه السلسلة إضافة إلى محتواها العالي من الكربون العضوي (ATSDR, 1998; Cogliano, 1998; Qin et al., 2003). تتغذى الأحياء المائية العاشبة على العوالق النباتية الملوثة بمركبات الـ PCBs وبالتالي تعد الطحالب الناقل الرئيس لهذه المركبات إلى داخل الشبكة الغذائية (Malisch, 2000; Bernard et al., 2002).

نالت المعالجة النباتية (phytoremediation) اهتماماً واسعاً في السنوات الأخيرة، حيث تعد طرائق رخيصة التكاليف وفعالة وصديقة للبيئة من وجهة نظر بيئية للتخلص من الملوثات البيئية المختلفة كالهيدروكربونات البترولية والهيدروكربونات الكلورية والمبيدات الحشرية والمعادن الثقيلة (Pradhan et al., 1999). بينت العديد من دراسات معالجة التربة وتجارب الحضان المخبرية قدرة النباتات البرية على إزالة مركبات الـ PAHs والملوثات العضوية الأخرى (Huang et al., 2004; Xu et al. 2006). لم يدرس دور النباتات البحرية بالمقارنة مع النباتات البرية بشكل كبير، حيث أظهرت بعض الدراسات أن بعض أنواع الطحالب (*Chlorella Vulgaris*, *Scenedesmus Platydiscus*, *Scenedesmus quadricauda*, *Selenastrum*) قادرة على امتصاص وتفكيك مركبات الـ PAHs (Lei et al., 2002, 2003; Lei et al., 2007).

أهمية البحث وأهدافه:

تأتي أهمية هذا البحث من كونه يسلط الضوء على قدرة أحد أنواع الطحالب البحرية السورية *Ulva fasciata* على امتصاص بعض الملوثات العضوية الخطرة التي تتميز بسميتها وآثارها المسرطنة والمسببة للأورام. تناولت الأبحاث التي جرت على الشاطئ السوري تراكم الملوثات العضوية في العديد من الكائنات البحرية إلا أنها نادراً ما تناولت تراكم الملوثات العضوية على الطحالب البحرية (صيرة، 2012) التي هي القاعدة الأساسي في السلسلة الغذائية البحرية.

يهدف هذا البحث إلى:

1. تحديد مدى قدرة الطحلب المدروس على تجميع الفحوم الهيدروجينية العطرية المتعددة الحلقات (PAHs) و مركبات متعدد الكلور ثنائي فينيل (PCBs)
2. تحديد العوامل المؤثرة على تراكم هذه الملوثات
3. تحديد معاملات توزع هذه المركبات بين الماء والطحلب المدروس

طرائق البحث ومواده:

-الطحلب ومواقع الاعتيان:

لدراسة مدى قدرة الطحلب البحري *Ulva fasciata* على تجميع الملوثات العضوية جمعت منه عينات من مواقع مختلفة من الشاطئ السوري (الكورنيش الجنوبي ومنطقة الدراسات شمال مدينة اللاذقية و كورنيش جبلة). حفظت العينات في رقائق من الألمنيوم المنظفة مسبقاً بالمحلات العضوية ووضعت في الجمادة بدرجة حرارة 20°C - لحين الاستخلاص. علاوة على ذلك تم جمع عينات مائية من المواقع نفسها باستخدام جهاز اعتيان العينات المائية حيث وضعت في عبوات زجاجية عاتمة نظيفة واستخلصت مباشرة في المخبر منعاً لأي تحلل بكتيري للملوثات العضوية المنحلة فيها.

-مواد البحث

إن أي مادة كيميائية تدخل في اتصال مباشر مع العينة أو بخلاصتها لا بد أن تكون نقية وخالية من الشوائب وعلى هذا الأساس جرى اختيار جميع الكواشف والمحلات (نظامي الهكسان و ثنائي كلور الميثان وأسيتون) على درجة عالية من النقاوة وبالنسبة للمواد الأخرى المستخدمة (سيليكاجيل 0.2 - 0.05 mm وأكسيد الألمنيوم المتعادل 0.2 - 0.063 mm و الفلوريسيل 60-100 mech)، فقد غسلت في جهاز السكسولية باستخدام ثنائي كلور الميثان لمدة ثماني ساعات بهدف تنقيتها، ثم جففت في الدرجة 60°C . نُشِطت هذه الكواشف قبل الاستخدام في الدرجة 250°C لمدة 16 ساعة. نقع 6 g من السليكاجيل و 8 g من أكسيد الألمنيوم (المخملة بـ 1.5 % ماء عالي النقاوة) لمدة ساعتين في مزيج من نظامي الهكسان و ثنائي كلور الميثان بنسبة (8 v/v : 2) وحررت من الغازات في حمام صوتي لمدة 20 دقيقة (Raccanelli et al., 1994). تم تنقية كبريتات الصوديوم اللامائية بتسخينها لمدة ست ساعات عند الدرجة 450°C (Raccanelli et al., 1994)، كما غسل الصوف الزجاجي في جهاز السكسولية مع السليكاجيل وأكسيد الألمنيوم.

-الاستخلاص

استخلصت عينات الطحالب في جهاز سكسولية باستخدام مزيج من (نظامي الهكسان : ثنائي كلور الميثان) بنسبة (2:3 v/v) ولمدة 24 ساعة بعد إضافة المحلول القياسي الداخلي للمركبات العطرية (Acenaphthene ، D10 ، Phenanthrene D10 و Chrysene D12 و perylene D12) (Raccanelli et al., 1994). ركزت الخلاصات على المبخر الدوار وبدرجة حرارة منخفضة وتخلية ضعيفة حتى 5 ml ثم ركزت إلى 1 ml بتيار لطيف من الأزوت. بينما استخلصت العينات المائية في قمع الفصل بطريقة سائل - سائل باستخدام نظامي الهكسان،

حيث أضيف المحلول القياسي الداخلي إلى العينة قبل عملية الاستخلاص. ركزت العينات بالطريقة السابقة وحفظت العينات في درجة حرارة -20°C (Raccanelli et al., 1994).

-فصل وتنقية العينات

نفذت عملية فصل وتنقية العينات بواسطة كروماتوغرافيا الامصاص باستخدام سحاحة زجاجية بقطر داخلي 1 Cm وبسعة 50 ml مزود بمحسب زجاجي. حضر العمود على النحو الآتي: نضع في أسفل العمود قطعة من الصوف الزجاجي ثم نملاً العمود جزئياً بنظامي الهكسان. نضيف أولاً السيليكاجيل ببطء إلى العمود نضيف فيما بعد أكسيد الألمنيوم ثم 1.5 g من الفلوريسيل و 1 g من كبريتات الصوديوم اللامائية. يغسل العمود بتمرير 30 ml من نظامي الهكسان (Raccanelli et al., 1994). مررت العينة المركزة (1 ml) عبر طبقة أكسيد الألمنيوم. مرر عبر العمود 30 ml من نظامي الهكسان بمعدل تدفق من 0.8 – 1 ml فجرفت معها المركبات الألكانية (fraction 1) ولدى تمرير 70 ml من نظامي الهكسان نحصل على القطعة الثانية (fraction 2) والتي تحتوي على مركبات ثنائي فينيل المتعدد الكلور PCBs. أخيراً مرر 75 ml من مزيج نظامي الهكسان وثنائي كلور الميثان بنسبة 2:3 فجرفت معها الفحوم الهيدروجينية المتعددة الحلقات PAH (fraction 3) (Raccanelli et al., 1994). ركزت القطفات إلى 1 ml بواسطة المبخر الدوار وتيار من الأزوت ثم حفظت بعبوات زجاجية في الدرجة -20°C لحين تحليلها.

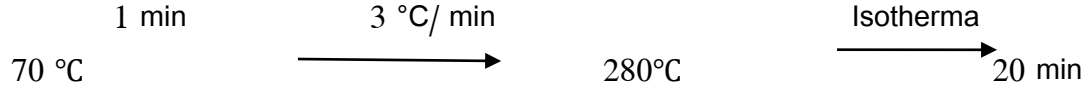
-الفصل وتحديد هوية المركبات:

تم تحدد تركيز الفحوم الهيدروجينية العطرية باستخدام جهاز الكروماتوغرافيا الغازية المزود بكاشف مطيافية الكتلة (GC-MS) نوع (Shimadzu)، حيث فصلت الخلاصات النقية عبر عمود فصل ضعيف القطبية إلى مركباتها وحددت هويتها وكميتها بمساعدة كاشف مطيافية الكتلة المربوط إليه وفق شروط المبينة في (الجدول 1).
نفذت الدراسة الكمية باستخدام محلول قياسي يحتوي على مزيج من مركبات عطرية معلومة التركيز حاوية من 3 إلى 6 حلقات عطرية متكاثفة (Krawi et al., 2006).

الجدول (1) الشروط المتبعة لتحديد مركبات الـ PAH على تقنية الكروماتوغرافيا الغازية

Carrier gas	He	نوع الغاز الحامل
Column	optima®-5-MS (5% فينيل ميثيل السيليكون)	نوع العمود
Injection temp	300 °C	درجة حرارة الحاقن
Injection mode	Splitless , autosampler	نمط الحقن
Column flow	2 ml/min	تدفق في العمود
Detection	Auto mass GC-MS , SIM- mode	الكشف
البرنامج الحراري:		
3.5 min	12 °C/ min	3 min
50 °C	→	190 °C
		5 °C/ min
		→
		10 min
		300 °C

تم تحدد تركيز مركبات ثنائي فينيل متعدد كلور (PCBs) باستخدام تقانة الكروماتوغرافيا الغازية المزودة بمكشاف النقاط الإلكترونية (Electron Capture Detector) ECD. استخدم في فصل المركبات عمود شعري نوع TRB – 5 طوله 30 m وقطره الداخلي 0.32 mm، الغاز الحامل الآزوت بسرعة تدفق 0.8 ml/min، درجة حرارة الحاقن 250 °C ودرجة حرارة الكاشف 300 °C. وفق نظام البرمجة الحراري ذي السرعة الثابتة إذ اعتمد خلال الفصل البرنامج الحراري التالي:

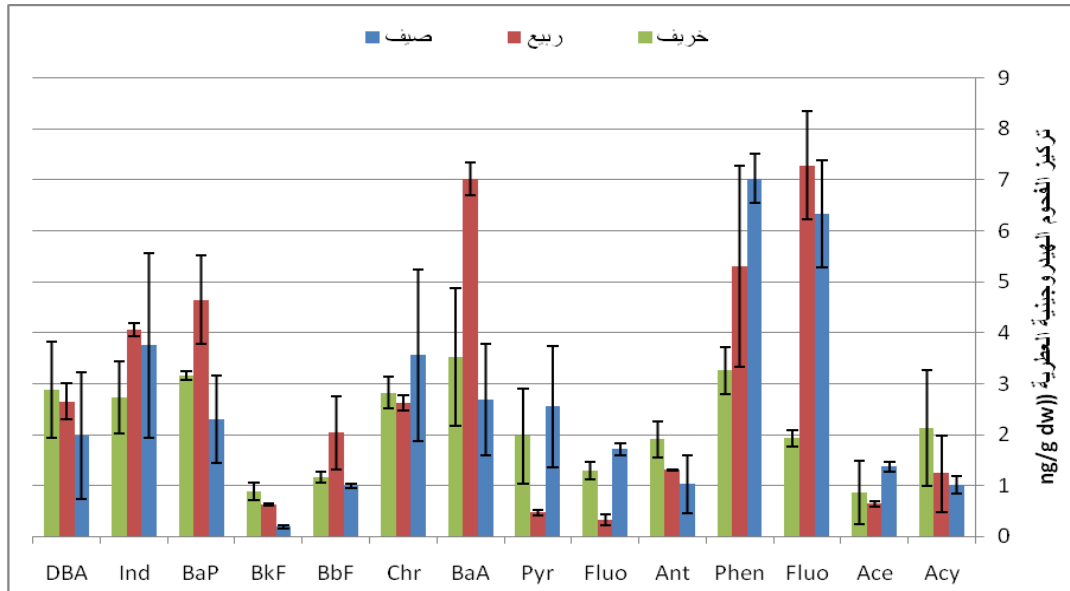


تمت عملية التحليل الكيفي بطريقة المحلول العياري الخارجي وذلك بمقارنة أزمنا احتفاظ مركبات العينة مع أزمنا احتفاظ مركبات عيارية معروفة الهوية والتركيز كما تمت عملية التحديد الكمي بتحديد التراكيز الحقيقية للمركبات بالاعتماد على مردود الاستخلاص.

النتائج والمناقشة:

-تراكم الفحوم الهيدروجينية العطرية PAHs في عينات الـ *Ulva fasciata* :

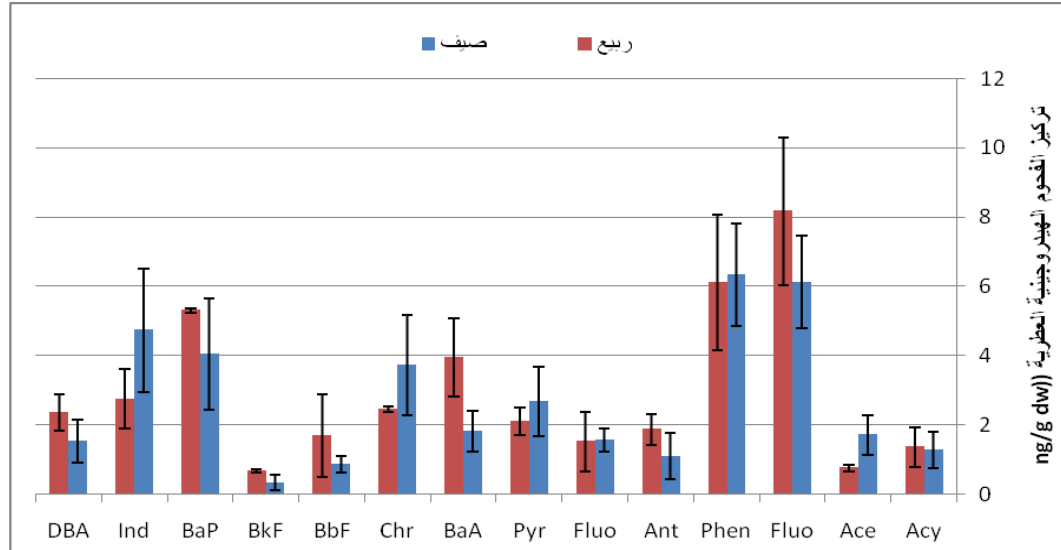
تم تحديد تركيز 14 مركباً من الفحوم الهيدروجينية العطرية (PAHs). تراوحت التراكيز الإجمالية لمركبات الـ PAHs في عينات الـ *Ulva fasciata* في منطقة الكورنيش الجنوبي باللاذقية بين 40.24 ng/g dw و 30.53 . رصدت أقل التراكيز في فصل الخريف، بينما سجل أعظمها في فصل الربيع (الشكل 1).



(الشكل 1) تركيز الفحوم الهيدروجينية العطرية المتراكمة على *Ulva fasciata* في منطقة الكورنيش الجنوبي. تظهر أشرطة الخطأ

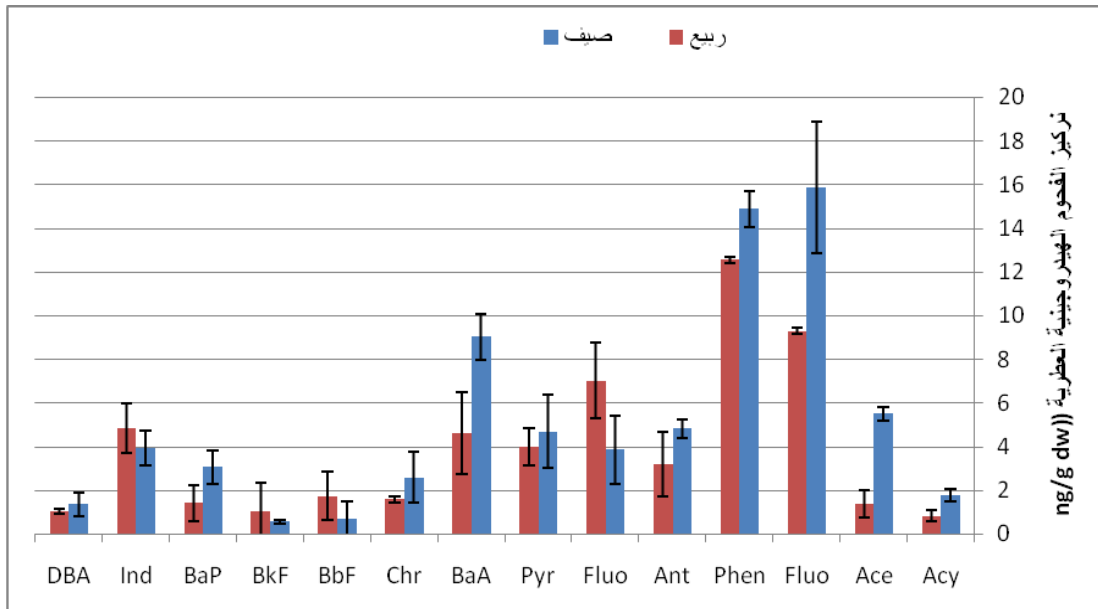
(الإنحراف المعياري للتراكيز المقاسة (n = 2))

أما في كورنيش جبلة فقد تراوحت التراكيز الإجمالية لمركبات الـ PAHs بين 41.04 و 37.81 ng/g dw سجلت أعلاها في فصل الربيع وأدناها في فصل الصيف كانت تراكيز الفلورين والفينانثرين الأعلى في العينات المدروسة (الشكل 2).



(الشكل 2) تركيز الفحوم الهيدروجينية العطرية المتراكمة على *Ulva fasciata* في كورنيش جبلة. تظهر أشرطة الخطأ الانحراف المعياري للتراكيز المقاسة (n = 2)

تم رصد أعلى قيمة لإجمالي مركبات الـ PAHs المتراكمة على عينات الـ *Ulva fasciata* في منطقة الدراسات وتراوحت بين 54.64 و 72.70 ng/g dw سجلت أعلاها في فصل الصيف وأدناها في فصل الربيع. راکمت أيضاً عينات الـ *Ulva fasciata* تراكيز مرتفعة من الفلورين والفينانثرين في هذه المنطقة (الشكل 3).



(الشكل 3) تركيز الفحوم الهيدروجينية العطرية المتراكمة على *Ulva fasciata* في منطقة الدراسات. تظهر أشرطة الخطأ الانحراف المعياري للتراكيز المقاسة (n = 2)

وجد من خلال النتائج أن هناك تراكماً واضحاً لهذه الملوثات في الطحلب البحري المدروس. تميل هذه المركبات للتراكم في الأطوار العضوية الغنية بالدهون والكاربون العضوي، حيث تعد العوالق النباتية والطحالب الناقل المباشر لهذه الملوثات إلى سلسلة الغذاء البحرية لتصل في النهاية إلى الإنسان (Swackhamer and Skoglund, 1991).

تظهر النتائج أن طحالب منطقة الدراسات قد راكمت بشكل عام تراكيز أكبر من هذه المركبات بالمقارنة مع المناطق الأخرى، حيث كانت التراكيز الإجمالية المتركمة في الـ *Ulva fasciata* في تلك المنطقة أعلى في فصل الصيف منها في فصل الربيع. قد يعود السبب في ذلك إلى النشاطات السياحية في تلك المنطقة خلال فصل الصيف، وقد يعزى ارتفاع تركيز مركبات الـ PAHs في هذا الموقع إلى الطبيعة الجغرافية للشاطئ، حيث يتألف من صخور ذات برك شاطئية متعددة وعلى اتصال مباشر مع مياه البحر من خلال عملية المد والجزر بالإضافة إلى قوة الأمواج التي تغذي هذه البرك مما يجعل الطحالب الموجودة فيها أو على الصخور المتأثرة بالأمواج على تماس مباشر مع سطح الماء وبالتالي يعطي الطحالب في هذه المنطقة قدرة أكبر من بقية المناطق لتجميع الملوثات. على الرغم من أن موقع الدراسات يعد بعيداً نسبياً عن مصادر التلوث (ناقلات النفط- أو مياه الصرف الصحي) لكن بالمقابل هناك حركة سياحية نشطة تبدأ من الربيع إلى نهاية الصيف إضافة إلى أن هذه المنطقة عميقة نسبياً والرياح السائدة جنوبية غربية مما يؤدي إلى حمل ونقل الملوثات من مناطق أخرى باتجاه هذا الموقع عن طريق الأمواج البحرية والتيارات الهوائية، حيث تم ملاحظة وجود بعض الكتل الإسفلتية على الصخور الشاطئية في الموقع المذكور. جمعت الطحالب المدروسة من هذا الموقع من البرك الشاطئية والصخور المتأثرة بالأمواج مباشرة أي على تماس مع الطبقة السطحية للماء، مما يعطيها فرصة أكبر لتجميع الملوثات من بقية المناطق التي جمعت منها الطحالب نفسها ولكن من برك هادئة نسبياً وغير متصلة بشكل دائم ومباشر مع الماء مما يقلل زمن التعرض للملوثات وبالتالي تراكم أقل.

تقاربت تراكيز الفحوم الهيدروجينية العطرية المتركمة على العينات المدروسة في منطقة الكورنيش الجنوبي و كورنيش جبلة. تتأثر منطقة الكورنيش الجنوبي بمياه الصرف الصحي القادمة من جنوب مدينة اللاذقية التي تسهم بوصول الملوثات النفطية الناتجة عن الصرف المنزلي وما تجرفه مياه الأمطار ليصل في النهاية إلى الوسط البحري عبر قنوات الصرف الصحي إضافة إلى النشاطات السياحية، حيث لوحظ تركيز مرتفع للملوثات على الطحالب التي تعيش بالقرب من مصبات مياه الصرف الصحي غير المعالجة، كما تتأثر منطقة كورنيش جبلة بالملوثات الناجمة عن النشاطات السياحية والصرف الصحي.

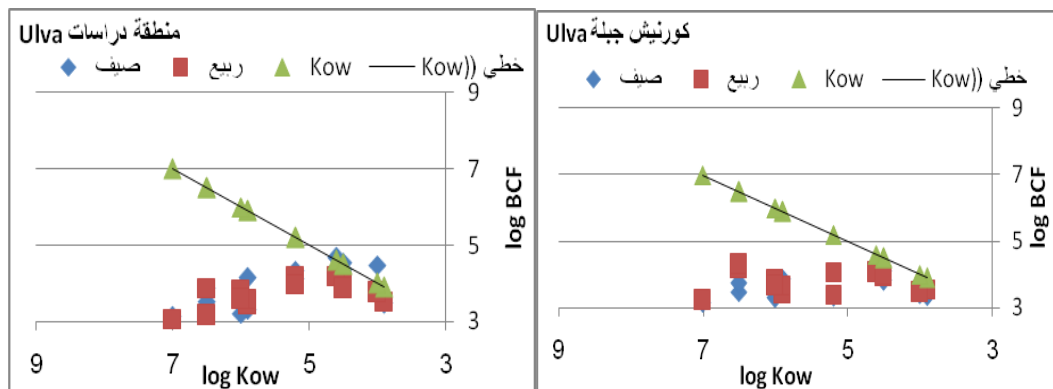
سجلت مركبات الفلورين والفيانثرين تراكيز مرتفعة على الطحلب المدروس بالمقارنة مع بقية المركبات العطرية الحاوية على ثلاث حلقات عطرية. يلاحظ من خلال النتائج أيضاً أن تركيز المركبات الحاوية على ثلاث حلقات كان أعلى من المركبات الحاوية على أربع أو خمس حلقات، حيث تؤثر العوامل الكيميائية والبيولوجية على انتقال الملوثات العضوية إلى الطحالب. فيما يتعلق بالعوامل الكيميائية فمعدل وسرعة امتصاص الملوثات يختلف باختلاف حجم الجزيئ ومدى حب المركب للدهون، فكلما كان الجزيئ أصغر ويتمتع بخاصية حب للدهون كلما كانت عملية الامتصاص أفضل (Swackhamer and Skoglund, 1993). تعود القدرة العالية لـ *Ulva fasciata* على تجميع الفحوم الهيدروجينية العطرية إلى محتواها من المادة العضوية من جهة (الجدول 2) وارتفاع نسبة الليبيدات فيها بالمقارنة مع الطحالب الأخرى من جهة ثانية، حيث بلغ متوسط كمية الدهون في الـ *Ulva fasciata* 1.05 ± 0.33 g/100g dw. بينت العديد من الدراسات دور الكربون العضوي ومحتوى الليبيدات ونوعها في رفع قدرة الطحالب على تجميع الملوثات العضوية بشكل عام (Swackhamer and Skoglund, 1993).

الجدول (2) النسبة المئوية للمادة العضوية في عينات الطحالب المدروسة

الأعلى	الأدنى	الوسطى	<i>Ulva fasciata</i>
84.89%	53.15%	70.01%	القيمة

تستخدم معاملات التركيز الحيوي BCF (bioconcentration factor) لوصف توزيع الملوثات العضوية بين طور المائي و طور صلب (Voice, et al., 1983). يظهر (الشكل 4) علاقة الارتباط بين لوغاريتم معامل التركيز الحيوي $\log BCF$ و $\log Kow$ (معاملات التوزع أو كوتانول / ماء)، حيث يمثل خط الاتجاه العلاقة 1:1 بين $\log BCF$ و $\log Kow$. يستخدم معامل التراكم الحيوي BCF من أجل القياس الكمي للتراكم الحيوي والذي هو عبارة عن نسبة تركيز الملوثات العضوية في الطحالب إلى تركيز الملوثات العضوية المنحلة في الماء. ترتبط عملية توزع الملوثات العضوية بين الطورين المائي والعضوي وعملية التراكم الحيوي بقيم Kow لهذه المركبات والتي تعد معياراً للتنبؤ بمدى التراكم الحيوي بسبب التشابه في خواص الأوكتانول والدهون الموجودة في المادة الحية (Schwarzenbach et al., 2003).

نلاحظ من (الشكل 4) أن قيم $\log BCF$ للمركبات الحاوية على ثلاث حلقات عطرية كانت قريبة إلى حد كبير من قيم $\log Kow$ الموافقة لهذه المركبات على خلاف المركبات الحاوية على عدد حلقات أعلى، حيث كانت BCF \log أقل بشكل واضح من قيم $\log Kow$ الموافقة. يمكن أن يعزى السبب في ذلك إلى وجود أطوار أخرى تؤثر في توزع هذه المركبات بين الماء والطحالب، حيث تميل المركبات ذات قيم $\log Kow$ العالية للامتصاص على المادة العضوية المنحلة DOM مما يقلل من انتقال هذه المركبات إلى الطحالب (Mitra, 1999).



(الشكل 4) علاقة الارتباط بين معامل التركيز الحيوي للفحوم الهيدروجينية العطرية $\log BCF$ المتراكمة على الطحالب المدروسة ومعاملات توزع أوكتانول/ماء ($\log Kow$) الموافقة لهذه المركبات

-تراكم مركبات ثنائي فينيل متعدد الكلور PCBs في عينات الـ *Ulva fasciata* :

تم تحديد 15 مركباً من مركبات الـ PCBs المحتوية على متبادلات كلورية (ذرتين إلى عشر ذرات كلور) في عينات الـ *Ulva fasciata* (الجدول 3). كان التركيز الإجمالي لهذه المركبات في منطقة الكورنيش الجنوبي بين 6.90 و 15.62 ng/g dw ، حيث رصد أخفضها في فصل الخريف وأعلىها صيفاً، قد يعود سبب الانخفاض في

PCBs Σ في فصل الخريف إلى تضاريف النشاط السياحي في تلك المنطقة خلال هذا الفصل. سجل المركب PCB-15 تركيزاً مرتفعاً في عينات الصيف بالمقارنة مع بقية الفصول، بينما تفاوت تركيز المركب PCB-199، حيث كان مرتفعاً في فصل الربيع ومنخفضاً في فصل الخريف ودون حد الكشف صيفاً (الجدول 3). كانت متشاكلات ثماني كلور ثنائي فينيل الأكثر وجوداً في *Ulva fasciata* في فصل الربيع وبلغت نسبتهم % 56، في حين كانت أخفض نسبة للمركب ديكا كلورو ثنائي فينيل % 2، أما في فصل الصيف فقد سجل المتشاكل ثنائي كلور ثنائي فينيل أعلى نسبة % 53، بينما كانت أخفض نسبة للمركبات سداسي كلور. في فصل الخريف كانت أيضاً النسبة المئوية للمركب ثنائي كلور ثنائي فينيل مرتفعة % 43 وأخفضها لمتشاكل سباعي كلور ثنائي فينيل.

الجدول (3) تراكيز مركبات الـ PCBs (ng/ g dw) في عينات *Ulva fasciata* لمنطقة الكورنيش الجنوبي

اسم المتشاكل	عدد ذرات الكلور	خريف	صيف	ربيع
PCB-15	2	3.005 ± 1.02	8.300 ± 1.28	2.812 ± 0.55
PCB-101	5	1.886 ± 0.84	2.490 ± 1.66	0.321 ± 0.13
PCB-118	5	0.218 ± 0.12	0.554 ± 0.18	0.367 ± 0.02
PCB-138	6	0.239 ± 0.08	0.353 ± 0.10	0.686 ± 0.13
PCB-141	6	0.121 ± 0.09	0.151 ± 0.04	0.196 ± 0.07
PCB-151	6	0.313 ± 0.25	0.324 ± 0.14	0.531 ± 0.02
PCB-153	6	-	-	0.104 ± 0.15
PCB-170	7	0.135 ± 0.10	0.160 ± 0.08	0.338 ± 0.23
PCB-180	7	0.222 ± 0.04	-	-
PCB-187	7	-	1.187 ± 0.01	0.451 ± 0.18
PCB-194	8	0.263 ± 0.13	-	-
PCB-195	8	-	1.491 ± 1.02	1.601 ± 0.97
PCB-196	8	-	0.619 ± 0.05	2.047 ± 0.84
PCB-199	8	0.501 ± 0.31	-	4.090 ± 0.94
PCB-209	10	-	-	0.268 ± 0.14
Σ PCB		6.903 ± 2.01	15.629 ± 0.86	13.812 ± 1.28

أما في كورنيش جبلة فقد تراوحت التراكيز الإجمالية لمركبات الـ PCBs بين 16.25 و 24.02 ng/g dw. سجل المركب PCB-138 تركيزاً مرتفعاً في فصل الربيع، في حين كان تركيز المركب PCB-196 و PCB-199 أعلى في فصل الصيف بالمقارنة مع فصل الربيع (الجدول 4). كانت النسب المئوية لمتشاكلات سداسي وسباعي وثمانية كلور ثنائي فينيل متقاربة على *Ulva fasciata* في فصل

الصيف % 27 - 23، أما في فصل الربيع فقد سجل المتشاكل سداسي كلور ثنائي فينيل أعلى نسبة وبلغت % 32، بينما كانت أقلها للمتشاكلات سباعي كلور % 12.

تراوح التركيز الإجمالي لمركبات الـ PCBs المتراكمة على عينات الـ *Ulva fasciata* في منطقة الدراسات خلال فترة الدراسة بين 6 ng/g و 16.83 ng/g سجلت القيمة المنخفضة في فصل الربيع والمرتفعة في فصل الصيف (الجدول 5).

تفاوتت تراكيز المركبات خلال فترة الدراسة، حيث سجلت معظم مركبات الـ PCB تراكيز مرتفعة في فصل الصيف بالمقارنة مع عينات الربيع (الجدول 5). تميزت عينات فصل الربيع بوجود متشاكلات لم ترصد في فصل الصيف مثل PCB-141 و PCB-153 و PCB-199، على خلاف ذلك رصد تركيزاً مرتفعاً للمركب PCB-153 في فصل الصيف وكان دون حدود الكشف في عينات الربيع. سيطرت متشاكلات خماسي كلور ثنائي فينيل من بين المركبات الأخرى المتراكمة على عينات الـ *Ulva fasciata* في فصل الربيع وبلغت نسبتها % 44، في حين كانت نسبة مركب ثنائي كلور ثنائي فينيل الأعلى في عينات الصيف وبلغت % 47 تلتها مراكبات خماسي كلور % 30.

الجدول (4) تراكيز مركبات الـ PCBs (ng / g dw) في عينات *Ulva fasciata* لمنطقة كورنيش جبلة

اسم المتشاكل	عدد ذرات الكلور	صيف	ربيع
PCB-15	2	4.467	2.737 ± 1.01
PCB-101	5	1.437	1.657 ± 1.01
PCB-118	5	-	0.995 ± 0.46
PCB-138	6	0.658	2.264 ± 0.82
PCB-141	6	0.797	0.913 ± 1.05
PCB-151	6	2.150	0.891 ± 0.24
PCB-153	6	2.550	1.106 ± 0.65
PCB-170	7	4.338	1.240 ± 0.40
PCB-180	7	-	-
PCB-187	7	1.088	0.790 ± 0.40
PCB-194	8	-	0.194 ± 0.10
PCB-195	8	-	1.403 ± 0.84
PCB-196	8	2.463	0.661 ± 0.24
PCB-199	8	4.070	1.406 ± 0.93
PCB-209	10	-	-
∑ PCB		24.017	16.257 ± 3.57

الجدول (5) تراكيز مركبات- الـ PCBs (ng/ g dw) في عينات *Ulva fasciata* لمنطقة الدراسات

اسم المتشاكل	عدد ذرات الكلور	صيف	ربيع
PCB-15	2	7.891 ± 0.039	-
PCB-101	5	4.638 ± 0.91	0.876 ± 0.29
PCB-118	5	0.531 ± 0.16	0.342 ± 0.17
PCB-138	6	1.301 ± 0.39	0.979 ± 0.36
PCB-141	6	-	0.780 ± 0.17
PCB-151	6	0.467 ± 0.10	0.221 ± 0.12
PCB-153	6	-	0.647 ± 0.29
PCB-170	7	-	0.279 ± 0.13
PCB-180	7	-	-
PCB-187	7	1.082 ± 0.050	0.327 ± 0.11
PCB-194	8	-	-
PCB-195	8	0.552 ± 0.18	0.512 ± 0.15
PCB-196	8	0.369 ± 0.06	0.366 ± 0.12
PCB-199	8	-	0.666 ± 0.11
PCB-209	10	-	-
∑ PCB		16.834 ± 1.20	6.001 ± 0.76

نلاحظ من خلال النتائج أن عينات الـ *Ulva fasciata* في كافة المواقع المدروسة قد راكمت كميات من هذه المركبات، حيث رصدت أعلى التراكيز في منطقة كورنيش جبلة صيفاً وبلغت 24.017 ng/g dw وأخفضها في فصل الربيع لمنطقة الدراسات. تقاربت التراكيز الإجمالية لمركبات الـ PCBs في منطقتي الدراسات والكورنيش الجنوبي صيفاً، بينما كانت أعلى في فصل الربيع في عينات الكورنيش الجنوبي.

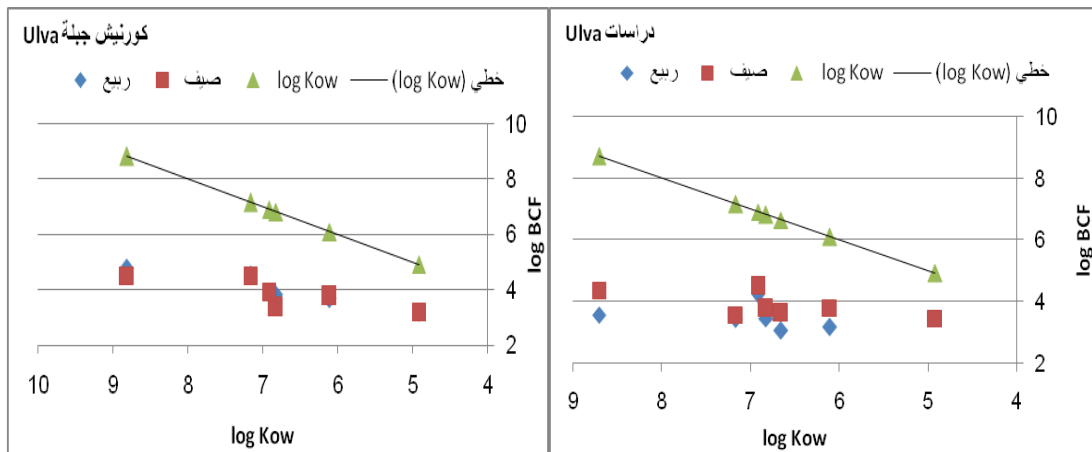
تعود القدرة العالية لـ *Ulva fasciata* على تجميع الفحوم الهيدروجينية الكلورية بالمقارنة مع الطحالب الأخرى المدروسة إلى محتواها من المادة العضوية من جهة (الجدول 2) وارتفاع نسبة اللبيدات فيها بالمقارنة مع الطحالب الأخرى. بلغ متوسط كمية الدهون في الـ *Ulva fasciata* 1.05 ± 0.33 g/100g dw، حيث بينت العديد من الدراسات دور الكربون العضوي ومحتوى اللبيدات ونوعها في رفع قدرة الطحالب على تجميع الملوثات العضوية بشكل عام، حيث تؤثر العوامل البيولوجية والمورفولوجية مثل معدل نمو الخلايا و مساحة المشرة ونوعها إضافة إلى محتوى الدهون وتركيبها على انتقال الملوثات العضوية إلى النباتات البحرية (Swackhamer and Skoglund, 1993). أجريت العديد من الدراسات التي تناولت قدرة الطحالب على تجميع مركبات الـ PCBs، حيث يظهر (الجدول 6) مستويات مركبات الـ PCBs في الطحالب الكبيرة لمواقع مختلفة من العالم.

الجدول (6) تراكيز الاجمالي لمركبات الـ PCBs في عينات مختلفة من الطحالب بمواقع مختلفة من العالم

المرجع	مجال التركيز	المكان
Amico et al, 1982	37-591 ng/g dw	جزيرة صقلية (أنواع مختلفة من الطحالب الكبيرة)
Pavoni et al, 1990	13- 120 ng/g dw	بحيرة فينيسيا الإيطالية (أنواع مختلفة من الطحالب الكبيرة)
Pavoni et al 2003	4.2 - 0.1 ng/g dw	بحيرة فينيسيا المالحة (أنواع مختلفة من الطحالب الكبيرة)
صيرة , 2012	26.62 - 11.83 ng/g dw	مدينة اللاذقية

يظهر (الشكل 5) علاقة الارتباط بين معامل التركيز الحيوي $\log BCF$ (bioconcentration factor) و $\log Kow$ لمركبات الـ PCBs، حيث يمثل خط الاتجاه العلاقة 1:1 بين $\log Kow$ و $\log BCF$. نلاحظ ازدياد قيم BAF بشكل عام مع ازدياد درجة الكلورة (2-6 ذرات كلور)، بينما لم ترصد زيادة بقيم BAF مع ازدياد درجة الكلورة للمركبات الحاوية على 7 و 8 ذرات كلور (الشكل 5). تتفق هذه النتيجة مع الدراسات العالمية حيث أشار Swackhamer and Skoglund (1991) عند دراسة تراكم هذه الملوثات على بعض العوالق النباتية إلى عدم وجود علاقة خطية بين $\log BCF$ و $\log Kow$ من أجل مركبات الـ PCBs التي تملك قيم $Kow > 7$ ، لأن العوامل الكيميائية كانهلالية الملوثات المائية ومدى حب المركب للدهون و الشكل الجزيئي للمركب تؤثر على انتقال الملوثات العضوية إلى العوالق النباتية (Swackhamer and Skoglund, 1993). كما أظهرت دراسة أخرى بأن انتقال الملوثات عبر غشاء الخلايا يمكن أن يتأثر بحجم وشكل الجزيء (Shaw and Connell, 1984)، حيث ظهرت علاقة عكسية بين $\log BCF$ وعدد ذرات الكلور في الموقع أورتو وبالتالي يتأثر التراكم الحيوي في الأحياء المائية بشكل كبير بخطية الجزيء.

إن قيم BCF المحسوبة في هذا العمل كانت أقل من قيم Kow الموافقة لها لكل مركب من مركبات الـ PCBs (الشكل 5)، قد يعود السبب في ذلك لكون الطحالب المدروسة هي من الطحالب الكبيرة والتي تمتاز بسطح صغير بالمقارنة مع العوالق النباتية المكروية ذات السطوح الكبيرة بالمقارنة مع الحجم وبالتالي إمكانية امتصاص أقل للملوثات العضوية المنحلة بالماء على العوالق الضخمة. تختلف قيم BCF باختلاف العوالق النباتية المدروسة و باختلاف المركبات المدروسة، لأن الخواص الفيزيوكيميائية للملوثات العضوية تؤثر في عمليات الامتصاص على العوالق النباتية وتشمل هذه الخواص معاملات التوزع أوكتانول - ماء (Kow) لهذه المركبات وانهلالتها المائية و الوزن الجزيئي والشكل الفراغي و سطح التماس. أما فيما يتعلق بالعوالق النباتية فيؤثر محتوى الدهون ونوعها و مساحة السطح ونوعه ومعدلات النمو والإطراح في عملية التراكم (Swackhamer and Skoglund, 1991). عدد طبقات الجدار الخلوي في *Ulva fasciata* طبقتان فقط مما يجعلها أكثر قدرة على تجميع الملوثات العضوية، حيث يلعب سماكة الجدار الخلوي دوراً في عملية تراكم الملوثات، إضافة إلى ذلك تؤثر فترة حياة الطحلب في عملية تراكم الملوثات، فطحلب *Ulva fasciata* يعيش في الدورة الواحدة حوالي ثلاثة أشهر.



(الشكل 5) علاقة الارتباط بين معامل التركيز الحيوي لمركبات الـ (log PCBs) (BCF)

المترابطة على الطحالب المدروسة ومعاملات توزع أوكتانول/ماء (log Kow) الموافقة لهذه المركبات

الاستنتاجات والتوصيات:

1. أظهر النبات المدروس تراكمًا واضحًا لمركبات الـ PAHs، حيث رصدت أعلى التراكيز في منطقة الدراسات.
2. تركيز المركبات الحاوية على ثلاث حلقات عطرية كان أعلى من تركيز المركبات الحاوية على أربع أو خمس حلقات، حيث سجلت مركبات الفلورين والفينانثرين تركيزًا مرتفعًا في النبات المدروس بالمقارنة مع بقية المركبات العطرية الحاوية على ثلاث حلقات عطرية.
3. قيم log BCF للمركبات الحاوية على ثلاث حلقات عطرية كانت قريبة إلى حد كبير من قيم log Kow الموافقة لهذه المركبات على خلاف المركبات الحاوية على عدد حلقات أعلى، حيث كانت log BCF أقل بشكل واضح من قيم log Kow الموافقة.
4. راكمت عينات الـ *Ulva fasciata* في كافة المواقع المدروسة كميات أقل من مركبات الـ PCBs، حيث رصدت أعلى التراكيز في منطقة كورنيش جبلة صيفاً وأدناها في فصل الربيع لمنطقة الدراسات.
5. ارتفاع قيم log BCF بشكل عام مع ازدياد درجة الكلورة (2-6 ذرات كلور)، بينما لم ترصد زيادة بقيم log BCF مع ازدياد درجة الكلورة للمركبات الحاوية على 7 و 8 ذرات كلور.
6. بالنتيجة يمكن استخدام الطحلب *Ulva fasciata* كمؤشر حيوي على التلوث كون هذه النباتات موجودة على مدار السنة وقادرة على التكيف مع نسب عالية من التلوث.
7. هناك حاجة ملحة لمراقبة تركيز الملوثات العضوية المترابطة على أنواع مختلفة من الطحالب البحرية باعتبارها القاعدة الأساس في الشبكة الغذائية والناقل الرئيس للملوثات إلى السلسلة الغذائية وضبط مصادر هذه الملوثات.

المراجع:

1. ATSDR (Agency for Toxic Substances and Disease Registry). *Toxicological profile for polychlorinated biphenyls*. Department of Health and Human Services, Public Health Services, Atlanta, 1998.
2. AMICO, V., R. CHILLEMI, G. IMPELLIZZERI, G. ORIENTE, M. Piattelli, S. SCIUTO and C. TRINGALI. *Levels of chlorinated hydrocarbons in sediments from the central Mediterranean*. The Science of the Total Environment 1, 24, 1982, 91-99.
3. BERNARD, A. ; BROECKAERT, F. ; DE POORTER, G. ; DE COCK, A. ; HERMANS, C. ; SAEGERMAN, C. and HOUINS, G. *The Belgian PCB/Dioxin incident: analysis of the food chain contamination and health risk evaluation*. Environ. Res. , Vol. 88, No.1, 2002, 1 – 18.
4. CARMICHAEL, L.M.; CHRISTMAN, R.F.; PFAENDER, F.K. *Desorption and mineralization kinetics of phenanthrene and chrysene in contaminated soil*. Environ. Sci. Technol., 31, 1997, 126–132
5. COGLIANO, J. V. *Assessing cancer risk from environmental PCBs*. Environ. Health Perspect. , Vol. 106, No. 6, 1998, 317 – 323.
6. COUNTWAY, R.E.; DICKHUT, R.M.; CANUEL, E.A. *Polycyclic aromatic hydrocarbon (PAH) distributions and associations with organic matter in surface waters of the York River, VA Estuary*. Org. Geochem., 34(2), 2003, 209–224
7. KRAWI, H. and SCHULZ-BULL, D. *Oil spill recovery in the sea water by using passive sorbents*. PH. D. Dissertation - Rostock University, Germany, 2006, pp. 101.
8. JABUSCH, TH. W. and SWACKHAMER, D. L. *Partitioning of polychlorinated biphenyls in octanol/water, triolein/water, and membrane/water systems*. Chemosphere, Vol. 60, No.9, 2005, 1270-1278.
9. HUANG, X.D.; EL-ALAWI, Y.; PENROSE, D.M.; GLICK, B.R., and GREENBERG, B.M.,. *A multi-process phytoremediation system for removal of polycyclic aromatic hydrocarbons from contaminated soils*. Environmental Pollution, 130, 2004, pp.465-476.
10. LEI, A.P.; WONG, Y.S., and TAM, N.F.Y. *Removal of pyrene by different microalgal species*. Water Science and Technology, 46 (12), 2002, pp.195–201.
11. LEI, A.P.; WONG, Y.S. and TAM, N.F.Y. *Pyrene induced changes of glutathione-S-transferase activities in different microalgal species*. Chemosphere, 50, 2003, pp.293-301.
12. LEI, A.P.; HU, Z.L.; WONG, Y.S., and TAM, N.F.Y. *Removal of fluoranthene and pyrene by different microalgal species*. Bioresource Technology, 98(2), 2007, pp.273-280.
13. LIU WX, CHEN JL, LIN XM, TAO S. *Distribution and characteristics of organic micropollutants in surface sediments from Bohai Sea*. Environ Pollut 140, 2006, 4–8
14. MALISCH, R. *Increase of the PCDD/F-contamination of milk, butter and meat samples by use of contaminated citrus pulp*. Chemosphere ,Vol. 40, 2000, 1041–1053.
15. MITRA, S.; DICKHUT, R.M. *Three-phase modelling of polycyclic aromatic hydrocarbons association with pore-water-dissolved organic carbon*. Environment Toxicol. Chemie., 18, 1999, 1144-1148.
16. RACCANELLI, S., PAVONI, B., MAROLI, L., SFRISO, A.,. *One step clean-up and separation of chlorinated, aliphatic and polycyclic aromatic hydrocarbons in*

- environmental samples, prior to gas chromatographic quantification. Toxicol. Environ. Chem.*, vol. 45, 1994, 121–137.
17. PAVONI, B.; CALVO, C; SFRISO, A.; ORIO, A.A. *Time trend of PCB concentrations in surface sediments from a hypertrophic, macroalgae populated area of the lagoon of Venice. Science of the Total Environment*, 91, 1990, 13 – 21.
 18. PAVONI, B.; CALICETI, M.; SPERNI, L.; SFRISO, A. *Organic micropollutants (PAHs, PCBs, pesticides) in seaweeds of the lagoon of Venice . Oceanologica Acta.*, Vol. 26, 2003, 585–596.
 19. PRADHAN, S. P.; CONRAD, J. R.; PATEREK, J. R., and SRIVASTAVA, V. J. *Potential of phytoremediation for treatment of PAHs in soil at MGP sites. Soil and Sediment Contamination*, 7, 1999, pp.467-480.
 20. QIN, Z. F.; ZHOU, J. M. and CHU, S. G. *Effects of Chinese domestic polychlorinated biphenyls (PCBs) on gonadal differentiation in Xenopus laevis. Environ. Health Perspect.* , Vol. 111, No. 4, 2003, 553 – 556.
 21. SCHWARZENBACH, R .P. ; GSCHWEND, P. M. ; IMBODEN, D. M. *Environmental Organic Chemistry. John Wiley and Sons, Vol. 2, 2003 , 1313.*
 22. SHAW, G. R.; CONNELL, D. W. *Physicochemical properties controlling polychlorinated biphenyl (PCB) concentrations in aquatic organisms. Environ. Sci. Technol.*, Vol., 18, No. 1, 1984 , 18–23.
 23. SWACKHAMER, D. L. and SKOGLUND, R. S. *The role of phytoplankton in the partitioning of hydrophobic organic contaminants in water. Chelsea, MI, U.S.A, 1991, Vol. 2, 91-105.*
 24. SWACKHAMER, D.L. and SKOGLUND, R. S. *Bioaccumulation of PCBs by algae: Kinetics versus equilibrium. Environ. Toxicol. Chem.*, Vol. 12, No. 5, 1993, 831-838.
 25. UNEP, *Proceedings of the Subregional Awareness Raising Workshop on Persistent Organic Pollutants (POPs), Bangkok, Thailand, 1997.*
 26. VOICE, T.C., RICE, C.P. and WEBER, W.J. *Effect of solids concentration on the sorptive partitioning of hydrophobic pollutants in aquatic systems. Environment Science Technology*, 17, 1983, 513-518.
 27. XU, S.Y.; CHEN, Y.X.; WU, W.X.; WANG, K.X.; LIN, Q., and LIANG, X.Q. *Enhanced dissipation of phenanthrene and pyrene in spiked soils by combined plants cultivation. Science of the Total Environment*, 363(1-3), 2006, pp.206-215.
 28. YU, G.G.; WANG, T.G.; WU, D.P.; WANG, J. *A study of polycyclic aromatic hydrocarbons present in Beijing aerosols. J. China Univ. Min. Technol.*, 37(1), 2008, 72–78
 29. صبرة، منار. دراسة نموذج التوزيع ثلاثي الطور لمركبات ثنائي الفينيل متعدد الكلور (PCBs) في البيئة البحرية المجاورة لمدينة اللاذقية. اطروحة ماجستير، المعهد العالي للبحوث البحرية، جامعة تشرين، 2012