

## دراسة التفكك الحيوي لسلفونات ألكيل البنزن الخطية LAS

الدكتور أحمد قره علي\*

الدكتور ياسر موسى\*\*

نسرين الدو\*\*\*

(تاريخ الإيداع 22 / 10 / 2014. قُبل للنشر في 6 / 1 / 2015)

### □ ملخص □

تعد سلفونات ألكيل البنزن الخطية LAS من الملوثات العضوية الناجمة عن استخدام المنظفات بأصنافها. وقد أجريت دراسات متعددة حول حوض البحر الأبيض المتوسط لمراقبة تراكيز هذه الملوثات، إلا أنه قليلا ما هو معروف حول مصيرها البيئي، وتأثير العوامل البيئية على تحلل هذه المركبات.

تم في هذا البحث إجراء دراسة مخبرية لتفكك مركبات سلفونات ألكيل البنزن الخطية تحت شروط مختلفة، خلال الفترة الممتدة من أيلول إلى كانون الأول عام 2007 استمرت فترة الحضان لمدة ثلاثة أشهر، حيث وضعت العينات في شروط مختلفة

(شروط مخبرية بوجود الضوء، شروط مخبرية بمعزل عن الضوء عند  $25^{\circ}\text{C}$  و  $15^{\circ}\text{C}$ ) تم تحديد التركيز الكلي لمركبات LAS والمواصفات الهيدرولوجية وفق البرنامج الزمني الآتي:

(0-1-3-5-7-14-21-30-45-60-90) يوم، أظهرت التجارب انخفاض التركيز الكلي لمركبات LAS مع مرور زمن الحضان بنسب تفكك مختلفة، رافق ذلك تغير المواصفات الهيدرولوجية للمياه بفعل التفكك الحيوي، وعمليات التركيب الضوئي الجارية في الوسط المائي.

**الكلمات المفتاحية:** خافضات التوتر السطحي، سلفونات ألكيل البنزن الخطية، التفكك الحيوي

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

\*\* أستاذ مساعد - قسم الكيمياء - جامعة تشرين - اللاذقية - سورية.

\*\*\* ماجستير - الكيمياء العضوية - جامعة تشرين - اللاذقية - سورية.

## Study Biodegradation of Linera alkyl benzene sulphonate LAS

Dr. Ahmad kara Ali\*  
Dr. Yaser Mousa\*\*  
Nisreen Aldaw\*\*\*

(Received 22 / 10 / 2014. Accepted 6 / 1 / 2015)

### □ ABSTRACT □

The linear alkyl benzene sulfonate is organic pollutants resulting from uses of detergents types. I have conducted several studies on the Mediterranean to monitor the concentrations of these pollutants, however, little is known about the fate of the environment and the effect of environmental factors on the degradation these compounds.

In this research laboratory to conduct a study of the degradation of alkyl benzene sulfonate compounds under different conditions, during the period from September to November 2007 period cuddling continued for three months, and storage the samples in different conditions, (Laboratory conditions presence of light, laboratory conditions in isolation from the light at 25 C° and 15 C°) were identified in total concentration of LAS hydrological and specifications according to the following program:(0-1-3-5-7-14-21-30-45-60-90) day.

The results showed decrease total concentration of compounds LAS with the passage of time cuddling, compounds change specifications hydrological water by the biodegradation of the vital processes of photosynthesis taking place in aqueous media.

**Key words:** biodegradation ,surfactants , LAS

---

\*Assistant Professor ,Department of Marine Chemistry , Higher Institute of Marine Research, Tishreen University, Lattakia, Syria

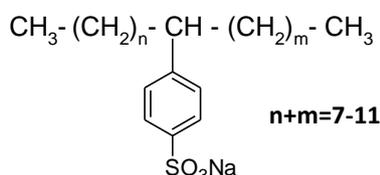
\*\*Associate Professor, Department of Chemistry, Faculty of Sciences, Tishreen University, Lattakia, Syria

\*\*\*Master - Department of Chemistry , Faculty of Sciences , Tishreen University, Lattakia, Syria

## مقدمة:

استخدمت خافضات التوتر السطحي الصناعية منذ العام 1950 بوصفها بدائل لاستعمال الصابون، وقد حدث هذا بسبب تطوير سلفونات ألكيل البنزن، لتصبح أكثر فعالية وجدوى اقتصادية، بسبب قدرتها التنظيفية التي تستمر حتى في الماء العسر إلى جانب رخص ثمنها مقارنة بالصابون، وسهولة استعمالها [1,2].

وتعدّ سلفونات ألكيلات البنزن الخطية LAS من أكثر خافضات التوتر السطحي استخداما، وذلك لأنها تتحلل حيويًا بصورة أفضل من غيرها [3]، وهي تدخل في تركيب العديد من مستحضرات التنظيف بالإضافة إلى توفر المواد الأولية لاصطناعها ورخص ثمنها مقارنة بخافضات التوتر السطحي الأخرى [4]. تتراوح عدد ذرات الكربون في سلسلة الألكيل الجانبية لمركبات LAS ما بين C<sub>10</sub>-C<sub>14</sub> ترتبط حلقة البنزن مع سلسلة الألكيل في أي موقع من السلسلة ماعدا ذرة الكربون الطرفية، تدعى المماكبات التي ترتبط فيها زمرة الفينيل في الموقع (2,3,4) بالمماكبات الخارجية أما المماكبات الداخلية ترتبط فيها زمرة الفينيل في الموقع (5,6) أي يوجد 26 مماكبات لمركبات LAS.



الشكل (1) التركيب الكيميائي لسلفونات ألكيل البنزن الخطية LAS

تختلف الطرائق التي تنتقل بها مركبات LAS إلى البيئة باختلاف البلدان، لكن المصدر الرئيس لانتقالها هي مياه الصرف الصحي المنزلي والصناعي. وفي حال غياب وسائل معالجة مياه الصرف الصحي أو ضعف مردودها، فإنها تطرح مباشرة في البحر أو في الأنهار أو البحيرات التي تصب بدورها في البحر [4]. يمتز جزء منها على الرسوبيات، بينما يبقى الجزء الآخر داخل المياه السطحية [5]. ويسبب ازدياد معدل استهلاكها من قبل المجتمعات البشرية، وتسابق المنتجون في تزويد الأسواق بأنواع مختلفة منها ازداد معدل وصولها إلى البيئة مما ينتج عنه آثار سيئة في التوازن البيئي، ويعرض الكائنات الحية والإنسان لمخاطر التلوث عبر السلسلة الغذائية [6].

بيّنت الدراسات أنّ مركبات LAS تعد مؤشرا مهماً للملوثات العضوية ذات المصدر البري في البيئة البحرية؛ كونها تصب بالبيئة البحرية عبر مياه الصرف الصحي بشكل يومي، وكونها مركبات مستقرة كيميائياً نتيجة مقاومتها للتحلل [7]. من هنا تأتي أهمية البحث كون الحوض الشرقي للبحر المتوسط، يفتقد لمثل هذه الدراسات التي تبحث في سلوك الملوثات في البيئة البحرية وما تؤول إليه عبر مرور الوقت، في حين لا توجد دراسات عن سلوكها وتفككها في الساحل السوري سوى دراسة نوقشت فيها توزع هذه المركبات في رسوبيات شاطئ مدينة اللاذقية، نحاول في هذه الدراسة إعطاء فكرة عن تفكك هذه المركبات ضمن الشروط الطبيعية الخاصة بالمياه الساحلية السورية، إذ بالتعرف على مدى مقاومتها للتفكك في البيئة البحرية للساحل السوري يعطي مؤشرا على إمكانية تراكمها ضمن الأحياء البحرية، وهذا يؤثر في موارد الأحياء الطبيعية في البيئة البحرية.

**أهمية البحث وأهدافه:**

تهدف هذه الدراسة إلى التعرف على سلوك مركبات LAS تجاه العوامل البيئية (درجة الحرارة والضوء ونسبة الأكسجين المنحل)، وبيان مدى استقرار هذه المركبات في البيئة البحرية .

**طريقة العمل:**

جمعت العينات من منطقة أفاميا على بعد كيلومتر واحد عن المنطقة الشاطئية، وذلك لكونها قريبة من مصادر التلوث حيث تتجمع قنوات الصرف الصحي المحملة بالفضلات السائلة ليقتذف بها إلى البحر مباشرة كغيرها من فضلات الصرف الصحي السائلة دون أن تخضع لمعالجة.

أضيف 500µg من مركبات LAS العيارية إلى العينات الشكل (2)، وتم أخذ عدد من العينات بوصفها شاهداً، إذ لم يضاف إليها أي نوع من المركبات، ثم خزنت العينات في شروط الحضان المختلفة، استمرت فترة الدراسة لمدة ثلاثة أشهر وفق البرنامج الزمني الآتي:

(0 - 1 - 3 - 5 - 7 - 14 - 21 - 30 - 45 - 60 - 90) يوم، إذ وضعت العينات التي تم جمعها

خلال شهر أيلول عام 2007 في شروط الحضان المختلفة:

1. شروط مخبرية بوجود الضوء.

2. بمعزل عن الضوء عند الدرجة 15°C متوسط درجة حرارة مياه البحر في فصل الشتاء

3. بمعزل عن الضوء عند الدرجة 25°C متوسط درجة حرارة مياه البحر في فصل الصيف.

أجريت خلال ذلك قياس المواصفات الهيدروكولوجية على عينات منفصلة في جميع شروط الحضان، وتم استخلاص العينات، وحدد التركيز الكلي لمركبات LAS .

تم استخلاص العينات بطريقة سائل - سائل، يركز حجم العينة المستخلصة باستخدام المبخر الدوار حتى حجم 5ml وبعد ذلك تبخر حتى الجفاف تحت تيار لطيف من الآزوت، ثم يتابع العمل بالمستخلصات حسب الهدف المطلوب، حيث تم تنقية وتجزئة مركبات LAS حسب الطريقة المرجعية [ 8 ].

**التقانة المستخدمة في تحليل مراكبات LAS :**

جرى تحليل مستخلصات مركبات LAS باستخدام تقانة الكروماتوغرافيا السائلة عالية الأداء (HPLC) باستخدام جهاز من شركة JASCO اليابانية مزود بكاشف الأشعة فوق البنفسجية نوع UV-970، استخدم في تفريق مكونات العينة عموداً معبأً بحبيبات من السيليكاجيل ذات أقطار محددة تدعى (Lichrosorb) Rp-C18 (أبعاده (250x4)mm). وجرت عمليات الفصل بالاعتماد على أسلوب كروماتوغرافيا الطور المعكوس (Reversed-phase)، ويتميز هذا الأسلوب بطور ساكن أقل قطبية من الطور المتحرك (الماء والأسيتونتريل). تجزأ مكونات العينة (10µL) بواسطة الطور المتحرك (ماء: أسيتونتريل) الذي يحتوي على 0.01% من أسيتات الأمونيوم التي تعمل على ضبط pH الطور المتحرك يمرر هذا الطور عبر العمود بتدفق 0.5 ml/min وفق نظام gradient [ 9 ]. ويسجل القياس عند طول الموجة (220nm) باستخدام مكشاف الأشعة فوق البنفسجية UV، مع المحافظة على درجة حرارة العمود ثابتة (30°C) طيلة فترة التحليل. يبين الشكل (2) كروماتوغرام لعينة LAS عيارية المستخدمة في التجارب فصلت بتقانة HPLC.

استخدمت العلاقة الآتية من أجل تحديد تراكيز المركبات [8]:

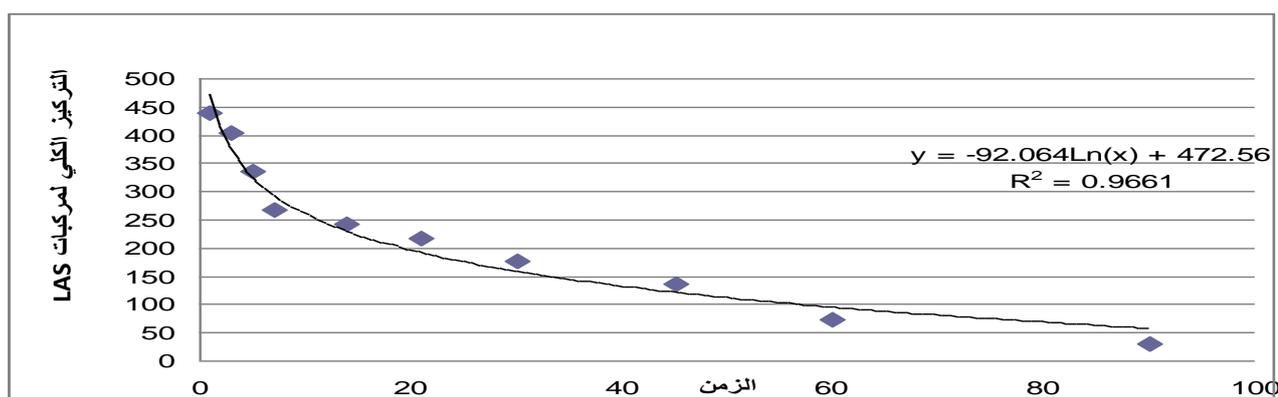
$$C(\mu\text{g/L}) = [\text{RF} \cdot \text{Area} \cdot V_{\text{ext}} / \text{Rec} \cdot V_{\text{samp}} \cdot V_{\text{inj}}] - C_{\text{plank}}$$



الشهر الأخير من الحضان؛ وذلك بسبب انخفاض درجة حرارة المخبر خلال هذه الفترة من الدرجة  $27^{\circ}\text{C}$  إلى الدرجة  $20^{\circ}\text{C}$ ، مما أدى إلى انخفاض النشاط الجرثومي في عملية التفكك.

الجدول ( 1 ) يمثل كمية مركبات LAS المتفككة والنسب المئوية لتفكك هذه المركبات بوجود الضوء

زمن الحضان	0 – 14	14 – 30	30 – 60	60 – 90
تركيز مركبات LAS المتفككة $\mu\text{g/L}$	258.76	64.32	103.69	43.75
النسبة المئوية للتفكك %	51.75	12.87	20.73	8.75



الشكل (3) علاقة الارتباط بين تركيز مركبات LAS الكلية والزمن خلال فترة الحضان في الشروط المخبرية بوجود الضوء

## 2- الحضان بمعزل عن الضوء لمركبات LAS في الدرجة $25^{\circ}\text{C}$ :

لاحظنا انخفاض التركيز الكلي لمركبات LAS خلال فترة الحضان، إذ تراوحت تراكيز مركبات LAS خلال الأسبوعين الأوليين من الحضان بين ( $281.81-476.62\mu\text{g/L}$ )، وبلغت النسبة المئوية لتفكك مركبات LAS خلال هذه الفترة من الحضان  $43.64\%$ .

ويعود هذا الانخفاض الكبير في تركيز مركبات LAS خلال هذه المدة من الحضان إلى تفكك هذه المركبات عن طريق الأنظمة الحيوية الموجودة بشكل طبيعي في مياه البحر. وتبين بعد مرور شهرين على الحضان انخفاض تراكيز المماكبات الآتية:

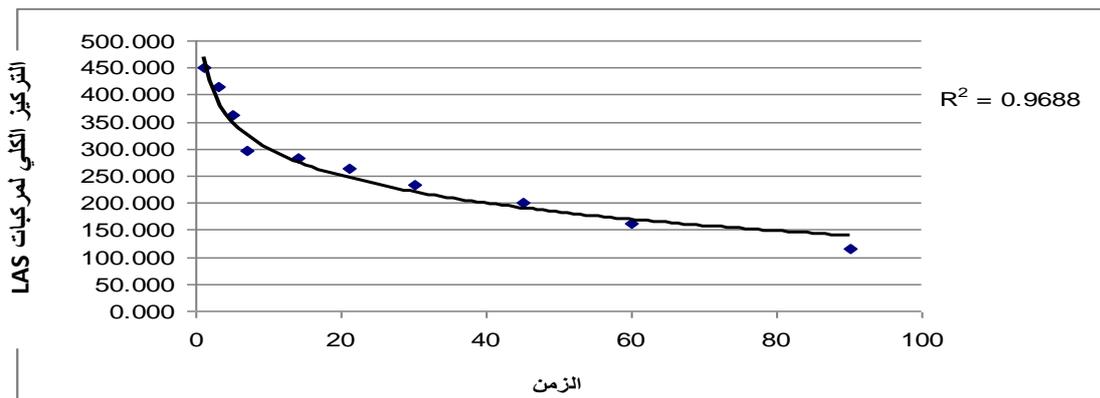
( $4-C_{13}LAS, 2-C_{13}LAS, 2-C_{12}LAS, 3-C_{12}LAS$ ) إلى ما دون حدود الكشف. وبلغ التركيز الكلي لمركبات LAS المتبقية  $161.66\mu\text{g/L}$ . أما النسبة المئوية لتفكك فوصلت إلى  $67.67\%$ . ولوحظ بعد مرور ثلاثة أشهر الشكل على الحضان اختفاء المماكب  $5-C_{13}LAS$  بالإضافة إلى المماكبات الأخرى التي لم يمكن تحديدها في اليوم 60، وانخفاض التركيز الكلي لمركبات LAS إلى  $115.95\mu\text{g/L}$ ، ووصلت النسبة المئوية لتفكك إلى  $76.80\%$ .

من خلال النتائج السابقة نجد أن النشاط الحيوي كان ذا فعالية كبيرة خلال الأسبوعين الأوليين وأسهم في تفكك كمية كبيرة من مركبات LAS، وبخاصة المماكبات الخارجية فيما لم يلاحظ تفكك كمية كبيرة من هذه المركبات في الأيام التالية للحضان الجدول (2)، ويعود السبب في ذلك إلى ضعف النشاط الحيوي العائد إلى انخفاض تركيز الملوثات وإلى انخفاض تركيز الأوكسجين المنحل مع مرور أيام الحضان.

وتبين خلال دراسة الارتباط بين تركيز مركبات LAS، ومرور زمن الحضانة الشكل (4) إلى وجود علاقة ارتباط لوغاريتمية قوية بين هذه التراكيز، وزمن الحضانة، وكانت قيمة معامل الارتباط  $R^2=0.97$

الجدول (2) يمثل كمية مركبات LAS المتفككة والنسب المئوية لتفكك هذه المركبات بمعزل عن الضوء عند الدرجة  $25C^{\circ}$ :

زمن الحضانة	0-14	14-30	30-60	60-90
تركيز مركبات LAS المتفككة $\mu\text{g/L}$	218.19	47.47	72.68	45.68
النسبة المئوية للتفكك %	43.64	9.29	14.54	9.13



الشكل (4) علاقة الارتباط بين تركيز مركبات LAS الكلية والزمن خلال فترة الحضانة بمعزل عن الضوء عند الدرجة  $25C^{\circ}$

### 3- الحضانة عند الدرجة $15C^{\circ}$ :

تراوحت تراكيز مركبات LAS الكلية خلال فترة الحضانة في العينات المائية المحضونة في الدرجة  $15C^{\circ}$  بمعزل عن الضوء بين  $\mu\text{g/L}$  (234.62 - 449.3) سجلت القيمة العظمى في اليوم الأول، وسجلت القيمة الدنيا في اليوم 90 من الحضانة الجدول.

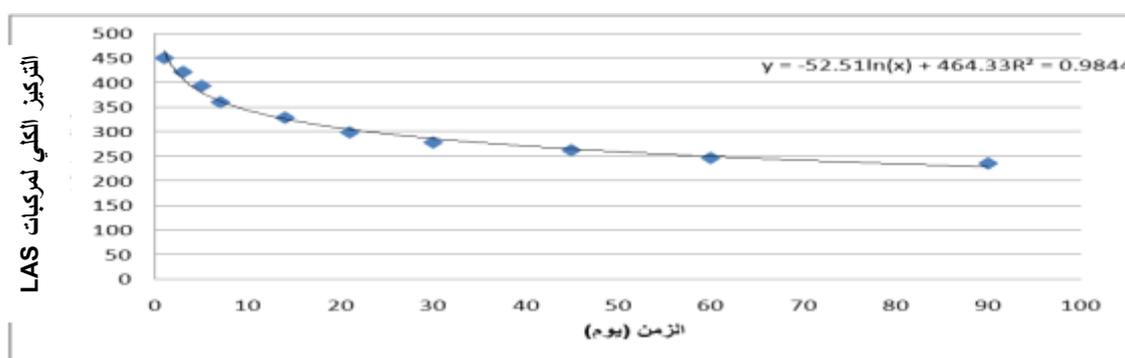
نلاحظ أن التراكيز الكلية لمركبات LAS، قد انخفضت بشكل ملحوظ خلال الأسبوعين الأوليين، إذ بلغت في اليوم الرابع عشر من الحضانة  $328.06 \mu\text{g/L}$ ، وبلغت النسبة المئوية للتفكك عندئذ  $34.39\%$  وهو أكبر معدل للتفكك خلال فترة الحضانة. وبعد مرور شهر على الحضانة انخفض تركيز الماكاب  $C_{13}\text{-LAS}$  إلى ما دون حدود الكشف وانخفض التركيز الكلي لمركبات LAS إلى  $227.34 \mu\text{g/L}$  ووصلت النسبة المئوية للتفكك إلى  $44.53\%$ . وتبين بعد مضي شهرين على حضانة العينات انخفاض التركيز الكلي لجميع الماكابات بنسب مختلفة وبلغ التركيز الكلي لمركبات LAS  $246.56 \mu\text{g/L}$  لكن هذا الانخفاض كان طفيفاً بالمقارنة مع الفترة الأولى من الحضانة، وبلغت النسبة المئوية لتفكك هذه الماكابات  $50.68\%$ . بعد مرور ثلاثة أشهر على حضانة العينات، بلغ التركيز الكلي لمركبات LAS  $234.62 \mu\text{g/L}$  ووصلت النسبة المئوية للتفكك  $53.70\%$ .

مما سبق نجد أن تراكيز مركبات LAS قد انخفضت بشكل كبير خلال الأسبوعين الأوليين من الحضانة بسبب النشاط الحيوي الكبير خلال تلك الفترة. وتركيز مركبات LAS المرتفع مقارنة بالتراكيز خلال الفترات الأخرى، وهذا ما يوضحه الجدول (3) إذ يبين تناقص معدل التفكك خلال الفترات التالية من الحضانة، وذلك بسبب تناقص هذا النشاط بشكل ملحوظ في الأيام الآتية إما بسبب تناقص الأوكسجين المنحل، أو بسبب تناقص المغذيات في الوسط من خلال

تحديد قيم المتطلب الحيوي من الأوكسجين (BOD) الذي يعد مؤشراً مهماً على العمليات الحيوية الجارية أثناء التفكك الحيوي للفحوم الهيدروجينية الأليفاتية والعطري، وبشكل خاص لأنزيمي الهيدروكسيلاز والأوكسجيناز [10]. وقد أظهرت دراسة علاقة الارتباط بين تراكيز مركبات LAS ومرور زمن الحضانة إلى وجود علاقة ارتباط لوغاريتمية بين هذه التراكيز وزمن الحضانة، وكانت قيمة معامل الارتباط  $R^2=0.98$  الشكل (5).

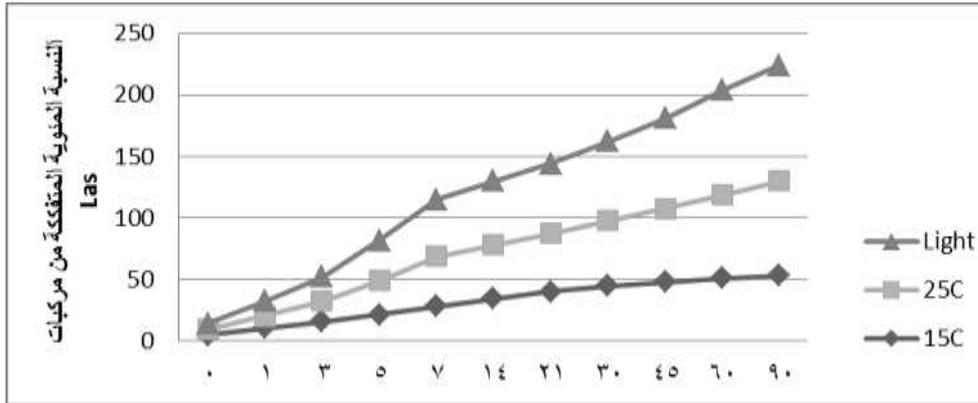
الجدول (3) يمثل كمية مركبات LAS المتفككة والنسب المئوية لتفكك هذه المركبات بمعزل عن الضوء عند الدرجة  $15C^{\circ}$

زمن الحضانة	0 -14	14 -30	30 -60	60 -90
تركيز مركبات LAS المتفككة $\mu\text{g/L}$	171.94	50.72	30.84	11.9
النسبة المئوية للتفكك %	34.38	10.15	6.15	2.39



الشكل (5) علاقة الارتباط بين تركيز مركبات LAS الكلية والزمن خلال فترة الحضانة بمعزل عن الضوء عند الدرجة  $15C^{\circ}$

نستنتج مما سبق أن الأنظمة الحيوية، وعمليات الأكسدة الضوئية في العينات التي خضعت للشروط المخبرية بوجود الضوء الطبيعي، استطاعت أن تفكك كمية أكبر من مركبات LAS، إذ وصلت النسبة المئوية لتفكك هذه المركبات بعد انتهاء فترة الحضانة 94% وهي أكبر نسبة تفكك مسجلة بالمقارنة مع العينات الموضوعة في الشروط الأخرى الشكل (6)، ولوحظ بشكل عام أن مأكبات  $C_{13}$  أبدت استجابة للتفكك أكبر من المأكبات ( $C_{10}, C_{11}, C_{12}$ ) وهذا ما يتفق مع معظم الدراسات التي تقيد بأنه يزداد معدل التفكك لمركبات LAS بازدياد طول السلسلة الألكيلية [11].



الشكل (6) مقارنة بين تفكك مركبات LAS في مختلف شروط الحضانة

لم يلاحظ أي تغيير في قيم الملوحة والناقلية خلال فترة الدراسة في كل شروط الحضانة، أما بالنسبة لتراكيز الأكسجين المنحل، فقد تراوحت بين  $(2.84-7.12) \text{mg/L}$  للعينات التي حضنت بوجود الضوء أي تناقص الأكسجين المنحل بشكل مستمر مع مرور أيام الحضانة، الأمر الذي يمكن رده إلى استهلاك الأكسجين من قبل الأنظمة الحيوية الطبيعية الموجودة في العينات المائية أثناء عملية التحلل. درجة الحموضة انخفضت خلال الأسبوعين الأوليين من حضانة مركبات LAS، ثم حافظت على قيمة ثابتة  $\text{pH}=6.4$ .

### الاستنتاجات والتوصيات:

#### الاستنتاجات:

- 1- تؤثر درجة الحرارة في معدل تفكك كل من مركبات LAS، إذ يزداد معدل التفكك بارتفاع درجة الحرارة مما يشير إلى أن مركبات LAS تتفكك في فصل الصيف أكثر من فصل الشتاء.
- 2- توفر الأكسجين المنحل ضروري لعمليات التفكك مما يؤكد على أن تفككها في الظروف الهوائية أفضل وأسرع من الظروف اللاهوائية.
- 3- تسهم عمليات الأكسدة الضوئية في تفكك هذه المركبات بشكل واضح
- 4- ازدياد معدل التفكك بازدياد طول السلسلة الألكيلية.
- 5- تفكك المماكبات الخارجية أفضل من المماكبات الداخلية.
- 6- بلغ معدل تفكك مركبات LAS في دراستنا 94% خلال 90 يوم مما يدل على الإجهاد الحاصل في بيئتنا.

#### التوصيات:

- 1- معالجة مياه الصرف الصحي المنزلية والصناعية مع مراعاة مستوى النوعية.
- 2- التأكيد على ضرورة وجود برامج رصد ومراقبة لهذه المركبات والملوثات الأخرى لتقديم الإشارات المبكرة
- 3- تطوير الطرائق التحليلية لاكتشاف المستويات المنخفضة من هذه الملوثات في الأوساط البيئية.

## المراجع:

1. Scott, M. J. & Jones, M. N. The biodegradation of surfactants in the environment. *Biochim. Biophys. Acta*, 2000, **1508**, 235–251.
2. Mezzanotte, V., Castiglioni, F., Todeschini, R. & Pavan, M. Study on anaerobic and aerobic degradation of different non-ionic surfactants. *Biores. Technol.*, 2003, **87**, 87–91.
3. Petruzzelli, D. & Helfferich, F. G. (eds) Migration and fate of pollutants in soil and subsoil. *NATO ASI Ser. G: Ecol. Sci.*, 1993, **32**.
4. Rouse, J. D., Sabatini, D. A., Sufliata, J. M. & Harwell, J. H. Influence of surfactants on microbial degradation of organic compounds. *Crit. Rev. Environ. Sci. Technol.*, 1994, **24**, 325–370.
5. Tadros, T. F. *Applied Surfactants. Principles and Applications*. Wiley-VCH, 2005.
6. Karsa, D. R. *Industrial Applications of Surfactants*. IV. Woodhead Publishing Limited, England, 1999.
7. Cserháti, T., Forgács, E. & Oros, G. Biological activity and environmental impact of anionic surfactants. *Environ. Int.*, 2002, **28**, 337–348.
8. McEvoy, J. & Giger, W. Accumulation of linear alkylbenzenesulfonate surfactants in sewage sludge. *Naturwissenschaften*, 1985, **72**(8), 429–431.
9. Figge, K. & Schöberl, P. LAS and the application of sewage sludge in agriculture. *Tenside Surfactants Detergents*, 1989, **26**, 122–128.
10. ATLAS R.M. (1981). *Microbial degradation of petroleum hydrocarbons: an environmental perspective*. *Microbiology Review*, 45 : 180 – 209.
11. Takada, H.; Ishiwatari, R.; and Orgura, N.; 1992; *Distribution of linear alkylbenzenes sulphonate (LAS) in Tokyo Bay*. *Sediment; coastal and sheffeince*; 35; 141-159