

امتصاص مركبات ثنائي فينيل متعدد الكلور (PCBs) على بعضطحالب الشاطئ السوري

الدكتور حازم كراوي*

الدكتور آصف عباس**

تاريخ الإيداع 17 / 6 / 2015. قُبِلَ للنشر في 11 / 2 / 2016

□ ملخص □

تتناول هذه الدراسة قدرة نوعين من الطحالب البحرية (*Hypnea musciformis* & *Padina pavonica*) على تجميع مركبات ثنائي فينيل متعدد الكلور (PCBs)، حيث جمعت عينات الطحالب من مواقع مختلفة على الشاطئ السوري (شاليهات الدراسات العليا والكورنيش الجنوبي في مدينة اللاذقية وبستان الباشا وكورنيش جبلة في مدينة جبلة) بينت النتائج تراكمًا واضحاً لمركبات الـ PCBs في الطحالب البحرية المدروسة، حيث تراوحت تراكيزها في عينات الـ *padina pavonica* بين (5.01 - 13.78 ng/g dw)، بينما كان تراكيزها في عينات *Hypnea muciformis* بين (5.37 - 12.21 ng/g dw). تم رصد التركيز الأعظمي لمركبات الـ PCBs على عينات *Hypnea muciformis* في منطقة الدراسات، بينما سجل أعلى تركيز لمركبات الـ PCBs على الـ *padina pavonica* في كورنيش جبلة. راكمت الطحالب المدروسة في فصل الصيف كمية أكبر من مركبات الـ PCBs بالمقارنة مع بقية الفصول. لعب محتوى الكربون العضوي ومحتوى الليبيدات في الطحالب المدروسة وشكلها المورفولوجي وسماكة جدارها الخلوي دوراً في تراكم مركبات الـ PCBs في هذه الطحالب. كانت قيم لوغاريتم معامل التركيز الحيوي (log BCF) لمركبات الـ PCBs أقل من قيم لوغاريتم معامل التوزع بين الاوكتانول والماء (log Kow) الموافقة. ارتفعت قيم log BCF بشكل عام مع ازدياد درجة الكلورة (2-6 ذرات كلور)، بينما لم ترصد زيادة بـ قيم log BCF مع ازدياد درجة الكلورة للمركبات الحاوية على 7 و 8 ذرات كلور.

الكلمات المفتاحية: الطحالب البحرية الكبيرة، مركبات ثنائي فينيل متعدد الكلور، التلوث البحري

* مدرس - قسم الكيمياء البحرية - المعهد العالي للبحوث البحرية - جامعة تشرين اللاذقية - سورية
** أستاذ مساعد - قسم علم النبات - كلية العلوم - جامعة تشرين اللاذقية - سورية

Uptake of Polychlorinated Biphenyls (PCBs) by Some Marine Algae of Syrian Coast

Dr. Hazem Krawi*
Dr. Assef Abbas**

(Received 17 / 6 / 2015. Accepted 11 / 2 / 2016)

□ ABSTRACT □

The present study investigates the ability of two marine algae (*Padina pavonica* and *Hypnea musciformis*) on accumulating polychlorinated biphenyls (PCBs). Samples were collected from several sites along Syrian coast (Dirasat & Southern Cornish in Latakia and Bistan Albasha & Jablah Cornish in Jablah).

The results showed clear accumulation of PCBs in the studied marine algae. Their concentrations in *Padina pavonica* ranged from 5.01 to 13.78 ng/g dw, While in *Hypnea musciformis* ranged from 5.37 to 12.21 ng/g dw. The highest concentration of PCBs in *Hypnea musciformis* was recorded at Dirasat site, while the highest concentration of the PCBs in *Padina pavonica* found at the Jablah Cornish site.

The studied algae had accumulated greater amount of PCBs during summer in comparison with other seasons. In algae the organic carbon & lipid contents and the morphological shape and cell wall thickness play noticeable role in the accumulation of PCBs.

The logarithms of bioconcentration factors (log BCF) of PCBs were less than the corresponding log K_{ow} . In general, the log BCF values of PCBs increased with increasing chlorine atoms (2 - 6 atoms), while no increase was observed for the components that contain 7 to 8 chlorine atoms.

Key words: Marine macroalga , PCBs, Marine pollution

* 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

مقدمة:

اهتمت العديد من الدراسات بانتشار مركبات ثنائي فينيل متعدد الكلور (PCBs) في البيئة بسبب خواصها الفيزيوكيميائية، فهي مقاومة لعمليات التحلل الحيوي و انحلاليتها المائية ضعيفة في حين أنها تتحلل بدرجة عالية في الدهون وهذا ما يفسر قابليتها العالية للتراكم الحيوي (Gomez et al., 2006). يمكن لهذه الملوثات أن تتراكم في الرسوبيات و الأحياء البحرية وبالتالي لا بد من دراستها بغية مراقبة التلوث في البيئة البحرية (Tolosa et al., 1995). يرتبط التراكم الحيوي لهذه المركبات بشكل كبير بعدد ذرات الكلور و خواصها الهيدروفوبية، فالمركبات التي تملك قيم Kow (معاملات التوزع بين الأكتانول والماء) عالية تتخفف اتاحتها الحيوية (bioavailability) بسبب إفتها العالية للرسوبيات والمواد العالقة (Edgar et al., 2006).

تضم مركبات الـ PCBs مجموعة واسعة من المركبات (209 مركباً) تتوقف خواصها الفيزيائية والكيميائية على مستبدلات الكلور على حلقتي الفينيل (Erickson, 1997)، ويرتبط تأثيرها السمي بنيته الكيميائية أيضاً. يرتبط التفكك الحيوي لمركبات الـ PCBs في البيئة بشكل كبير بدرجة كلورتها، حيث تزداد مقاومتها للتفكك مع ازدياد ذرات الكلور المستبدلة. تستطيع الأحياء المكروية تفكيك أحادي وثنائي وثلاثي كلور البيفينيل بسرعة ورياعي كلور البيفينيل ببطء، بينما تقاوم المركبات ذات درجة الكلورة الأعلى التفكك الحيوي بشكل كبير (Who, 1993). تبدي مركبات الـ PCBs مجالاً واسعاً من الاستجابات السمية منها السمية المناعية والعجز الجنسي والسمية الهرمونية وكذلك تحفيز الأورام السرطانية (Canesi et al., 2002).

تلعب الطحالب البحرية 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 النباتات الملوثة بمركبات الـ PCBs وبالتالي تعد الناقل الرئيسي لهذه المركبات إلى داخل الشبكة الغذائية (Malisch, 2000; Bernard et al., 2002).

حظيت المعالجة النباتية (phytoremediation) للتخلص من الملوثات البيئية المختلفة كالهيدروكربونات البترولية والهيدروكربونات الكلورية والمبيدات الحشرية والمعادن الثقيلة اهتماماً واسعاً في السنوات الأخيرة، حيث تعد طرائق رخيصة التكاليف وفعالة وصديقة للبيئة (Pradhan et al., 1999).

لم يدرس دور الطحالب البحرية بالمقارنة مع النباتات البرية بشكل كبير، حيث أظهرت بعض الدراسات أن بعض أنواع الطحالب (*Chlorella Vulgaris*, *Scenedesmus Platydiscus*, *Scenedesmus quadricauda*, *Selenastrum Capricornutum*) قادرة على امتصاص وتفكيك المركبات العضوية (Lei et al., 2002, 2003; Lei et al., 2007).

أهمية البحث وأهدافه:

تأتي أهمية هذا البحث من كونه يسלט الضوء على قدرة نوعين من الطحالب البحرية السورية على امتصاص ثنائي فينيل متعدد الكلور التي تتميز بسميتها وأثارها المسرطنة والمسببة للأورام . تناولت الأبحاث التي جرت على الشاطئ السوري تراكم الملوثات العضوية في العديد من الكائنات البحرية إلا ان الأبحاث التي تناولت تراكم مركبات ثنائي فينيل متعدد الكلور في الطحالب البحرية قليلة (صبره، 2012 ; كراوي وزملائه، 2014).

يهدف هذا البحث إلى تحديد:

1. مدى تراكم مركبات ثنائي فينيل متعدد الكلور على نوعي الطحالب المدروسة
2. تحديد العوامل المؤثرة على تراكم هذه الملوثات في الطحالب المدروسة
3. تحديد معاملات توزيع هذه المركبات بين الماء والطحالب المدروسة

طرائق البحث ومواده:

الطحالب ومواقع الاعتيان:

جمعت عينات الطحالب من مواقع مختلفة من الشاطئ السوري (الكورنيش الجنوبي ومنطقة شاليهات الدراسات في مدينة اللاذقية و كورنيش جبلة و منطقة بستان الباشا في مدينة جبلة). تم اختيار نوعين من الطحالب *Padina pavonica* كمثل عن الطحالب السمراء و *Hyphenia musciformis* كمثل عن الطحالب الحمراء . 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 نفس المواقع 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

الكواشف والمحلات (نظامي الهكسان و ثنائي كلور الميثان وأسيتون) المستخدمة في هذا البحث كانت على درجة عالية من النقاوة. بالنسبة للمواد الأخرى (سيليكاجيل $0.05 - 0.2 \text{ mm}$ وأكسيد الألمنيوم المتعاد $0.063 - 0.2 \text{ mm}$ و الفلوريسيل $60-100 \text{ mech}$)، فقد غسلت في جهاز السكولية باستخدام ثنائي كلور الميثان لمدة ثماني ساعات بهدف تنقيتها، ثم جففت في الدرجة 60°C . نُشطت 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 $(2 : 8 \text{ v/v})$ 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 السكولية مع السيليكاجيل وأكسيد الألمنيوم.

استخلصت عينات الطحالب في جهاز سكولية باستخدام مزيج من نظامي الهكسان وثنائي كلور الميثان بنسبة $(2:3 \text{ v/v})$ ولمدة 24 ساعة بعد اضافة المحلول القياسي الداخلي ($2,4,5 \text{ TCB}$). ركزت الخلاصات على المخبر الدوار وبدرجة حرارة منخفضة وتخلية (vacuum) ضعيفة حتى 5 ml ثم ركزت إلى 1 ml بتيار لطيف من الأزوت. 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 - .

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 نملئ العمود جزئياً بنظامي الهكسان. نضيف أولاً السيليكا جيل ببطنى 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]. نمرر العينة المركزة (1 ml) عبر طبقة أكسيد الألمنيوم. مرر عبر العمود 30 ml من نظامي الهكسان بمعدل تدفق من 0.8 – 1 ml/min فتجرف معها المركبات الألكانية (fraction 1) ولدى تمرير 70 ml من نظامي الهكسان نحصل على القطعة الثانية (fraction 2) والتي تحتوي على مركبات ثنائي فينيل متعدد الكلور PCBs [Raccanelli et al., 1994]. ركزت القطعة الثانية إلى 1 ml بواسطة المبخر الدوار وتيار من الآزوت ثم حفظت بعبوات زجاجية في الدرجة 20°C - لحين تحليلها.

تم تحدد تركيز مركبات الـ PCBs باستخدام تقانة الكروماتوغرافيا الغازية المزودة بمكشاف النقاط الإلكترونية (Electron Capture Detector) ECD. استخدم في فصل المركبات عمود شعري نوع 5 – TRB 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:

1 min $3^{\circ}\text{C}/\text{min}$ Isothermal
70 C \longrightarrow 280 C \longrightarrow 20 min

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

النتائج والمناقشة:

تراكم مركبات ثنائي فينيل متعدد الكلور (PCBs) في عينات الـ *padina pavonica* :

تم تحديد تركيز 15 مركباً من مركبات الـ PCBs المترakمة على عينات الـ *padina pavonica* التي جمعت من مناطق مختلفة على الساحل السوري. كانت القيمة الإجمالية لهذه المركبات في منطقة الكورنيش الجنوبي بين 7.40 و 10.96 ng/g dw ، حيث رصدت القيمة العليا صيفاً والدنيا في عينات الخريف. سجل المركب PCB-101 تركيزاً مرتفعاً في فصل الصيف بالمقارنة مع بقية الفصول، بينما تقاربت نسبياً تراكيز المركب PCB-15 على مدار العام (الجدول 1). أبدى المماكب ثنائي كلور ثنائي فينيل أعلى نسبة مئوية لمركبات الـ PCBs في فصلي الربيع والخريف تبعه ماماكب ثنائي كلور. كانت النسبة المئوية لمركبات خماسي كلور الأعلى صيفاً وبلغت % 33.

أما في كورنيش جبلة فقد تراجعت التراكيز الإجمالي لمركبات الـ PCBs بين 5.01 و 13.78 ng/g dw. سجلت أعلاها في فصل الصيف وأدناها في فصل الربيع (لم تتوفر هذه الطحالب في فصل الخريف). رصدت تراكيز أعلى لكافة مركبات PCBs على عينات الـ *padina pavonica* صيفاً (الجدول 2).

كانت ماماكب ثنائي كلور ثنائي فينيل الأكثر وجوداً في العينات صيفاً وبلغت نسبتهم % 37 ، في حين كانت نسبة المماكب ديكا كلور ثنائي فينيل الأدنى وبلغت % 6، أما في فصل الربيع فقد سجل المماكب ثنائي كلور ثنائي فينيل أعلى نسبة (% 30)، بينما كان أخفضها للماماكب خماسي كلور (% 9) .

الجدول (1) تراكيز مركبات الـ PCBs (ng/ g dw) في عينات *Padina pavonica* لمنطقة الكورنيش الجنوبي

اسم المتشاكل	عدد ذرات الكلور	خريف	صيف	ربيع
PCB-15	2	4.132 ± 1.62	3.092 ± 1.49	4.582 ± 1.02
PCB-101	5	0.633 ± 0.19	2.627 ± 1.22	0.417 ± 0.11
PCB-118	5	0.073 ± 0.10	0.982 ± 1.11	0.334 ± 0.23
PCB-138	6	-	2.267 ± 2.33	0.483 ± 0.38
PCB-141	6	0.148 ± 0.07	0.476 ± 0.22	0.208 ± 0.15
PCB-151	6	0.315 ± 0.14	0.299 ± 0.16	0.283 ± 0.13
PCB-153	6	-	-	-
PCB-170	7	-	-	-
PCB-180	7	0.525 ± 0.14	0.402 ± 0.12	-
PCB-187	7	0.339 ± 0.48	0.423 ± 0.15	1.197 ± 0.36
PCB-194	8	0.670 ± 0.22	-	0.978 ± 0.53
PCB-195	8	-	0.175 ± 0.25	-
PCB-196	8	-	0.029 ± 0.04	-
PCB-199	8	0.569 ± 0.07	0.190 ± 0.04	0.778 ± 0.52
PCB-209	10	-	-	-
∑ PCB		7.403 ± 0.97	10.962 ± 2.51	9.260 ± 1.65

الجدول (2) تراكيز متشاكلات الـ PCBs (ng/ g dw) في عينات *Padina pavonica* لمنطقة كورنيش جبلة

اسم المتشاكل	عدد ذرات الكلور	صيف	ربيع
PCB-15	2	3.686 ± 0.69	1.494
PCB-101	5	1.030 ± 0.24	0.309
PCB-118	5	0.343 ± 0.09	0.133
PCB-138	6	0.628 ± 0.05	0.537
PCB-141	6	0.159 ± 0.07	-
PCB-151	6	0.244 ± 0.08	0.125
PCB-153	6	-	0.114
PCB-170	7	-	0.209
PCB-180	7	1.001 ± 0.29	-
PCB-187	7	0.653 ± 0.18	1.0214
PCB-194	8	-	-

0.536	1.761 ± 0.06	8	PCB-195
-	1.127 ± 0.19	8	PCB-196
0.530	2.282 ± 0.51	8	PCB-199
-	0.873 ± 0.23	10	PCB-209
5.011	13.788 ± 0.29		∑ PCB

تراوحت التراكيز الاجمالية لمركبات الـ PCBs المتراكمة على عينات الـ *padina pavonica* في منطقة شاليهات الدراسات بين 8.38 و 6.54 ng/g dw و رصد أعظمها في عينات الصيف وأقلها ربيعاً. رصدت المركبات PCB-180 و PCB-187 في عينات الصيف وكانت دون حدود الكشف في عينات الربيع، على خلاف ذلك وجدت المركبات PCB-141 و PCB-170 و PCB-209 في عينات الربيع وكانت دون حدود الكشف في فصل الصيف (الجدول 3). سجل المماكب ثنائي كلور ثنائي فينيل أعلى نسبة، بينما كانت أخفض نسبة لمماكبات سباعي كلور.

الجدول (3) تراكيز متشاكلات الـ PCBs (ng/ g dw) في عينات *Padina pavonica* لمنطقة شاليهات الدراسات

اسم المتشاكل	عدد ذرات الكلور	صيف	ربيع
PCB-15	2	2.721	2.798 ± 1.55
PCB-101	5	0.335	1.060 ± 0.29
PCB-118	5	1.437	0.338 ± 0.05
PCB-138	6	1.685	1.190 ± 0.71
PCB-141	6	-	0.122 ± 0.07
PCB-151	6	0.253	0.198 ± 0.06
PCB-153	6	0.215	0.128 ± 0.06
PCB-170	7	-	0.132 ± 0.03
PCB-180	7	0.627	-
PCB-187	7	0.232	-
PCB-194	8	-	-
PCB-195	8	0.457	0.286 ± 0.01
PCB-196	8	-	-
PCB-199	8	0.421	0.242 ± 0.04
PCB-209	10	-	0.046 ± 0.06
∑ PCB		8.388	6.545 ± 1.93

تأرجحت التراكيز الإجمالية لهذه المركبات في منطقة بستان الباشا بين 7.08 و 10.24 ng/g dw ، حيث رصدت القيمة العليا في فصل الصيف وتقاربت في فصلي الربيع والخريف. سجل المركب PCB-15 أعلى تركيز في الفصول الثلاثة (الجدول 4).

شكل الماكب ثنائي كلور ثنائي فينيل أعلى نسبة لمركبات الـ PCBs المتراكمة على عينات الـ *pavonica* على مدار العام، بينما شكلت مماكبات سباعي وثمانى كلور أخفض النسب.

الجدول (4) تراكيز متشاكلات الـ PCBs (ng/ g dw) في عينات *Padina pavonica* لمنطقة بستان الباشا

اسم المتشاكل	عدد ذرات الكلور	خريف	صيف	ربيع
PCB-15	2	2.458 ± 0.75	4.565 ± 0.81	3.646 ± 2.31
PCB-101	5	0.993 ± 0.32	2.046 ± 0.70	1.078 ± 0.67
PCB-118	5	0.375 ± 0.09	0.256 ± 0.09	0.301 ± 0.28
PCB-138	6	1.330 ± 0.53	1.369 ± 0.59	1.118 ± 0.16
PCB-141	6	0.113 ± 0.02	0.199 ± 0.02	0.170 ± 0.09
PCB-151	6	-	0.819 ± 0.79	0.178 ± 0.03
PCB-153	6	0.368 ± 0.07	0.153 ± 0.09	-
PCB-170	7	-	-	-
PCB-180	7	0.205 ± 0.17	-	-
PCB-187	7	0.560 ± 0.17	0.356 ± 0.13	0.275 ± 0.11
PCB-194	8	0.397 ± 0.18	-	-
PCB-195	8	-	0.209 ± 0.12	-
PCB-196	8	-	-	-
PCB-199	8	0.364 ± 0.21	0.268 ± 0.06	0.317 ± 0.12
PCB-209	10	-	-	-
∑ PCB		7.164±0.61	10.240±1.20	7.082±1.82

تراكم مركبات ثنائي فينيل متعدد الكلور (PCBs) في عينات الـ *Hypnea muciformis* :

تراوحت التراكيز الإجمالية لهذه المركبات في منطقة الكورنيش الجنوبي بين 9.06 و 5.37 ng/g dw ، حيث رصدت القيمة العليا في فصل الصيف والدنيا في فصل الربيع. لم يتم رصد العديد من المركبات الـ PCBs علىطحالب الـ *Hypnea musciformis* في عينات الربيع (الجدول 5). سجل المركب PCB-138 تركيزاً مرتفعاً في فصل الصيف على عكس المركب PCB-199 التي كانت تراكيزه أعلى في فصل الربيع، بينما تقاربت نسبياً تراكيز المركب PCB-15 في كلا الفصلين (الجدول 5). أبدى الماكب ثنائي كلور ثنائي فينيل أعلى نسبة لمركبات الـ PCBs في فصلي الربيع والصيف وبلغت نسبتهم على التوالي 57 % و 47 %.

كذلك تم تحديد تركيز مركبات الـ PCBs المتراكمة علىطحالب الـ *Hypnea musciformis* في منطقة شاليهات الدراسات، حيث كان التركيز الإجمالي لهذه المركبات في فصل الصيف 12.21 ng/g انخفضت هذه التراكيز في عينات الربيع وبلغت 7.13 ng/g ، فيما لم تتوفر هذه الطحالب في فصل الخريف . نلاحظ تراكم معظم مركبات الـ PCBs المدروسة على هذه الطحالب في فصل الربيع، بينما لم يرصد العديد منها في الصيف (الجدول 6). تقاربت النسبة المئوية لمركبات ثنائي وخماسي كلور ثنائي فينيل المتراكمة على عينات الصيف وكانت بحدود 16 %، بينما كان مماكب ثنائي كلور هو المسيطر بنسبة 55 % في عينات الربيع.

الجدول (5) تراكيز متشاكلات الـ PCBs (ng/ g dw) في عينات *Hypnea musciformis* لمنطقة الكورنيش الجنوبي

اسم المتشاكل	عدد ذرات الكلور	صيف	ربيع
PCB-15	2	4.060 ± 1.30	3.078 ± 1.08
PCB-101	5	0.679 ± 0.51	0.365 ± 0.12
PCB-118	5	-	0.184 ± 0.10
PCB-138	6	1.273 ± 0.72	0.367 ± 0.24
PCB-141	6	0.815 ± 0.47	-
PCB-151	6	-	0.333 ± 0.08
PCB-153	6	-	-
PCB-170	7	0.488 ± 0.32	-
PCB-180	7	-	-
PCB-187	7	0.086 ± 0.01	0.175 ± 0.06
PCB-194	8	0.615 ± 0.31	-
PCB-195	8	-	-
PCB-196	8	0.742 ± 0.25	-
PCB-199	8	0.180 ± 0.06	0.878 ± 0.66
PCB-209	10	0.127 ± 0.14	-
∑ PCB		9.065 ± 2.43	5.379 ± 1.02

الجدول (6) تراكيز متشاكلات الـ PCBs (ng/ g dw) في عينات *Hypnea musciformis* لمنطقة شاليهات الدراسات

اسم المتشاكل	عدد ذرات الكلور	صيف	ربيع
PCB-15	2	2.955	3.953 ± 0.07
PCB-101	5	2.124	0.376 ± 0.08
PCB-118	5	0.994	0.331 ± 0.13
PCB-138	6	-	0.178 ± 0.25
PCB-141	6	-	0.500 ± 0.59

0.094 ± 0.13	1.516	6	PCB-151
0.061 ± 0.08	0.152	6	PCB-153
0.329 ± 0.32	1.735	7	PCB-170
0.222 ± 0.31	-	7	PCB-180
0.517 ± 0.52	0.202	7	PCB-187
0.159 ± 0.07	0.327	8	PCB-194
-	0.000	8	PCB-195
0.257 ± 0.36	1.318	8	PCB-196
0.068 ± 0.10	-	8	PCB-199
0.086 ± 0.12	0.886	10	PCB-209
7.131 ± 1.33	12.209		∑ PCB

أما في منطقة بستان الباشا فقد تقاربت التراكيز الإجمالية لمركبات الـ PCBs المتراكمة على عينات الـ *Hypnea musciformis* في فصلي الصيف والربيع وبلغت على التوالي 8.48 و 8.07 ng/g dw. كما نلاحظ تقارب كبير في تركيز معظم المركبات في كلا الفصلين (الجدول 7). تقاربت النسب المئوية لتواجد مأكبات ثنائي وخماسي ثنائي فينيل المتراكمة على عينات الـ *Hypnea musciformis* في فصل الربيع، في حين كانت أعلى النسب في فصل الصيف للمأكبات ثنائي كلور 37% وأدناها للمأكبات ثنائي كلور وبلغت 4%.

الجدول (7) تراكيز متشاكلات الـ PCBs (ng/ g dw) في عينات *Hypnea musciformis* لمنطقة بستان الباشا

اسم المتشاكل	عدد ذرات الكلور	صيف	ربيع
PCB-15	2	3.226	2.852 ± 0.22
PCB-101	5	1.863	1.905 ± 0.01
PCB-118	5	-	1.001 ± 0.69
PCB-138	6	1.464	1.433 ± 1.17
PCB-141	6	0.822	-
PCB-151	6	-	0.211±0.05
PCB-153	6	-	-
PCB-170	7	-	-
PCB-180	7	0.324	-
PCB-187	7	0.452	0.538±0.05
PCB-194	8	-	-
PCB-195	8	-	-
PCB-196	8	0.117	0.131±0.05

-	0.221	8	PCB-199
-	-	10	PCB-209
8.071±1.71	8.489		∑ PCB

نجد من خلال هذه النتائج أن هناك تراكماً واضحاً لمركبات الـ PCBs في الطحالب البحرية المدروسة التي تشكل المستوى الأول في السلسلة الغذائية البحرية. تميل هذه المركبات للتراكم في الأطوار العضوية الغنية بالدهون والكربون العضوي، حيث تعد العوالق النباتية و الطحالب الناقل المباشر لهذه الملوثات إلى سلسلة الغذاء البحرية لتصل في النهاية إلى الإنسان (Swackhamer and Skoglund, 1991).

رصد أعلى تركيز لمركبات الـ PCBs على عينات *Padina pavonica* في منطقة كورنيش جبلة خلال فصل الصيف، بينما كانت أعلى التراكيز لهذه المركبات على عينات *Hypnea musciformis* في منطقة شاليهات الدراسات خلال فصل الصيف أيضاً.

لدى مقارنة النتائج التي تم التوصل إليها نجد أن التراكيز الاجمالية لمركبات الـ PCBs في عينات الـ *Padina pavonica* في منطقة الكورنيش الجنوبي كانت أكبر من تراكيز هذه المركبات في عينات *Hypnea musciformis* في كافة الفصول. يتأثر موقع الكورنيش الجنوبي بمياه الصرف الصحي القادمة من جنوب مدينة اللاذقية إضافة إلى النشاطات السياحية والتي تسهم بوصول الملوثات الناتجة عن الصرف المنزلي وما تجرفه مياه الأمطار ليصل في النهاية إلى الوسط البحري عبر قنوات الصرف الصحي. أما في منطقة الدراسات فقد كان تركيز مركبات الـ PCBs أعلى على عينات *Hypnea musciformis* بالمقارنة مع عينات *Padina pavonica* خلال فترة الدراسة. تتأثر منطقة الدراسات بالملوثات الناجمة عن النشاطات السياحية وبشكل خاص في فصل 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 الاسفلتية على الصخور الشاطئية في الموقع المذكور. كانت التراكيز الاجمالية لمركبات الـ PCBs في عينات الـ *padonica* في منطقة بستان الباشا أكبر من تراكيز هذه المركبات في عينات *Hypnea musciformis* صيفاً، حيث تتأثر هذه المنطقة بما تحمله مياه نهر شحادة (الروس) من الملوثات القادمة من الأراضي الزراعية ومياه الصرف الصحي. يعود ارتفاع تركيز المركب PCB 15 في معظم العينات إلى انحلاله العالي بالمقارنة مع المركبات الأخرى مما يزيد من توافره الحيوي الذي يعزز امتصاصه على الطحالب مباشرةً من الوسط المائي (Edgar et al., 2006).

يبين (الجدول 8) النسب المئوية لتكرارية مركبات الـ PCBs في عينات الطحالب المدروسة، حيث نلاحظ أن المركبات الأكثر تواجداً PCB 15, PCB 101, PCB 118, PCB 151, PCB 187, PCB 199، أشارت العديد من الأبحاث على أن المركبات PCB 101, PCB 138, PCB 151 (التكرارية < 60%). الأكثر تواجداً في النسج الحية والطحالب (Cubadda et al., 1998; Pavoni et al., 2003). كانت نسبة تكرارية مركبات الـ PCBs ذات عدد ذرات الكلور الأقل PCB 15, PCB 101, PCB 118, PCB 138 مرتفعة في نوعي الطحالب المدروسة، في حين نسبة تكرارية مركبات الـ PCBs ذات مستبدلات الكلور < 6 أعلى على عينات *Hypnea musciformis*. قد يعود ذلك إلى امتصاص المادة الجزيئية العالقة SPM بما تحمله من ملوثات

على سطوح الطحالب (Pavoni et al., 2003)، إضافة إلى امتصاص هذه المركبات من الوسط المائي (Hope et al., 1997).

الجدول (8) النسبة المئوية لتكرارية مركبات الـ PCBs في الطحالب المدروسة

اسم المتشاكل	عدد ذرات الكلور	<i>Padina pavonica</i>	<i>Hypnea musciformis</i>	كلا النوعين
PCB-15	2	100	100	100
PCB-101	5	100	100	100
PCB-118	5	100	70	89.28
PCB-138	6	88.88	90	89.28
PCB-141	6	88.88	50	75
PCB-151	6	88.88	70	82.14
PCB-153	6	44.44	30	39.28
PCB-170	7	16.66	50	28.57
PCB-180	7	50	30	42.85
PCB-187	7	88.88	100	92.85
PCB-194	8	33.33	50	39.28
PCB-195	8	55.55	0	35.71
PCB-196	8	22.22	80	42.85
PCB-199	8	100	70	89.28
PCB-209	10	22.22	50	32.14

بينت العديد من الدراسات دور الكربون العضوي ومحتوى الليبيدات ونوعها في رفع قدرة الطحالب على تجميع الملوثات العضوية (Swackhamer and Skoglund, 1993). تميزت عينات الـ *Hypnea musciformis* بمحتواها الأكبر من المادة العضوية (الجدول 9)، بينما كانت نسبة الليبيدات في الطحالب *Padina pavonica* أعلى، حيث بلغ متوسط كمية الدهون في الـ *Padina pavonica* (0.66 ± 0.23 g/100 g dw) أما كمية الدهون في الـ *Hypnea musciformis* (0.41 ± 0.16 g/100 g dw).

الجدول (9) النسبة المئوية للمادة العضوية في عينات الطحالب المدروسة

أعلى قيمة	أدنى قيمة	القيمة الوسطى	
63.85	44.24	57.65	<i>Hypnea musciformis</i>
61.69	38.60	51.75	<i>Padina pavonica</i>

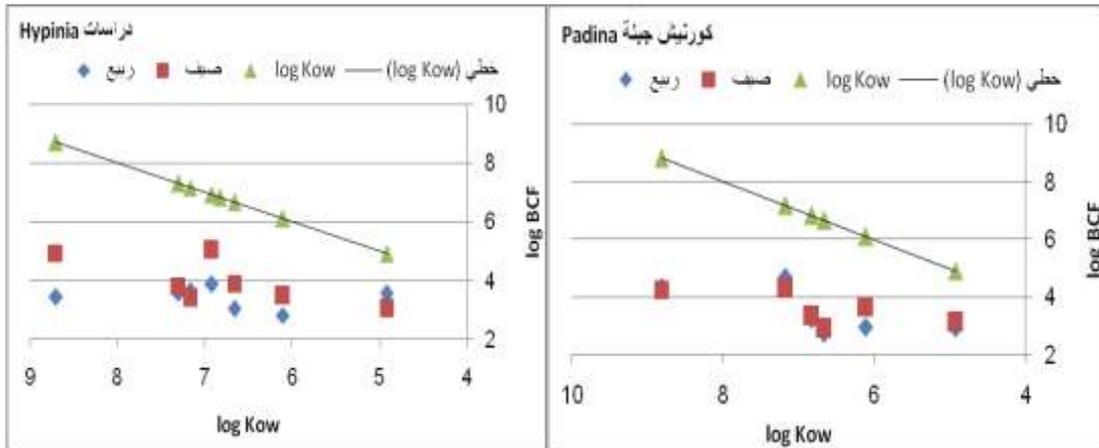
يلعب الشكل المورفولوجي للطحالب (مشرة صفحية- ورقية - خيطية- أنبوبية) ومساحة السطح وطبيعته (أملس ، خشن....) وكذلك حجم النبات والتركيب الكيميائي لجدار الخلية وعدد طبقات جدار الخلايا دوراً هاماً في عملية التراكم (عباس، 1992 ; Pavoni et al., 2003). فمثلاً عدد طبقات الجدار الخلوي في *padina pavonica* ثلاثة طبقات أما في *Hypnea muciformis* فهي أكثر من خمس طبقات مما يعزز قدرة *padina pavonica* على تجميع الملوثات العضوية لأن سماكة الجدار الخلوي يلعب دوراً في عملية تراكم الملوثات (ميهوب وزملائه، 1992) ، كما أن الشكل المورفولوجي (أنبوبي خيطي) للطحلب *Hypnea musciformis* لا يسمح بالتراكم بالمقارنة مع مساحة سطح *padina pavonica* (ميهوب، 2004 ; Pavoni et al., 2003). أجريت العديد من الدراسات التي تناولت قدرة الطحالب على تجميع مركبات الـ PCBs، حيث يظهر (الجدول 10) مستويات مركبات الـ PCBs في الطحالب الكبيرة لمواقع مختلفة من العالم. يظهر (الشكل 1) علاقة الارتباط بين معامل التركيز الحيوي $\log BCF$ (bioconcentration factor) و $\log Kow$ لمركبات الـ PCBs، حيث يمثل خط الاتجاه العلاقة 1:1 بين $\log BCF$ و $\log Kow$. نلاحظ ازدياد قيم $\log BCF$ بشكل عام مع ازدياد عدد ذرات الكلور المرتبطة بالحلقتين (2-6 ذرات كلور)، بينما لم ترصد زيادة بقيم $\log BCF$ مع ازدياد درجة الكلورة (عدد ذرات الكلور المرتبطة بالحلقتين) للمركبات الحاوية على 7 و 8 ذرات كلور (الشكل 1).

الجدول (10) 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)
صبرة، 2012	26.62 - 11.83 ng/g dw	مواقع مختلفة في مدينة اللاذقية (<i>Ulva fasciata</i>)
كراوي وزملائه، 2014	24.02 - 6.00 ng/g dw	مواقع مختلفة من الشاطئ السوري (<i>Ulva fasciata</i>)

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).

إن قيم BCF المحسوبة في هذا العمل كانت أقل من قيم kow الموافقة لها لكل مركب من مركبات الـ PCBs (الشكل 1) ، 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.



(الشكل 1) علاقة الارتباط بين معامل التركيز الحيوي لمركبات الـ \log PCBs (BCF) المتراكمة على الطحالب المدروسة ومعاملات توزيع أوكتانول/ماء (\log Kow) الموافقة لهذه المركبات

الاستنتاجات والتوصيات:

1. أظهر التوزيع الزمني ل مركبات الـ PCBs أن الطحالب المدروسة (*padina pavonica* و *Hypnea muciformis*) راكمت كميات أكبر من هذه المركبات في فصل الصيف بالمقارنة مع الفصول الأخرى.
2. أظهر التوزيع المكاني تبايناً في تركيز مركبات الـ PCBs المتراكمة على الطحالب المدروسة تبعاً لمصادر التلوث المؤثرة على كل موقع من المواقع المدروسة.
3. لعب محتوى الكربون العضوي والليبيدات في الطحالب المدروسة دوراً في تراكم مركبات الـ PCBs، تميزت عينات الـ *Hypnea musciformis* بمحتواها الأكبر من المادة العضوية، بينما كانت نسبة الليبيدات في الطحالب *Padina pavonica* أعلى.
4. كانت نسبة تكرارية مركبات الـ PCBs ذات عدد ذرات الكلور الأقل، مرتفعة في كلتا الطحالب المدروسة، في حين نسبة تكرارية مركبات الـ PCBs ذات مستبدلات الكلور < 6 أعلى على عينات *Hypnea musciformis*.
5. قيم \log BCF لمركبات الـ PCBs أقل قيم \log Kow الموافقة لهذه المركبات، حيث ارتفعت 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. تعتبر نتائج هذا البحث قاعدة بيانات لدراسات مستقبلية حول قدرة أنواع أخرى من الطحالب البحرية على تجميع الملوثات العضوية وتفكيكها (التي لم تدرس في هذا البحث) وتحديد أنواع الطحالب التي تعتبر كمؤشر حيوي عن التلوث

المراجع:

- . ATSDR (Agency for Toxic Substances and Disease Registry). *Toxicological profile for polychlorinated biphenyls*. Department of Health and Human Services, Public Health Services, Atlanta, 1998.
- . 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 Environment1, 24,1982, 91-99.
- . 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.
- . CANESI, L., BETTI, M., CIACCI, C., SCARPATO, A., CITTERIO, B., PRUZZO, C., GALLO, G., *Signaling pathways involved in the physiological response of mussel hemocytes to bacterial challenge: the role of stress-activated p38 MAP kinases*. Developmental and Comparative Immunology 26, 2002,325-334.
- . COGLIANO, J. V. *Assessing cancer risk from environmental PCBs*. Environ. Health Perspect. , Vol. 106, No. 6, 1998, 317 – 323.
- . CUBADDA, F., STACCHINI, P., BALDINI, M., RAPPORTI ISTISAN, 98/11,ISTISAN (in Italian). *Organic and inorganic micropollutants in edible marine species of Adriatic Sea: presence levels and estimate of potential human uptake*, 1998.
- . EDGAR, P.J., HURSTHOUSE, A.S., MATTHEWS, J.E., DAVIES, I.M., HILLIER, S.,. *Sediment influence on congener-specific PCB bioaccumulation by Mytilus edulis: a case study from an intertidal hot spot, Clyde Estuary, UK*. Journal of Environmental Monitoring 8,2006, 887-896.
- . ERICKSON MITCHELL, D., *Analytical Chemistry of PCBs*, 2nd ed. Lewis publishers, USA. 1997
- . GÓMEZ-GUTIÉRREZ, A.I., JOVER, E., BODINEAU, L, ALBAIGÉS, J., BAYONA, J.M., *Organic contaminant loads into the Western Mediterranean sea: estimate of Ebro river inputs*. Chemosphere 65, 2006,224-236.
- . HOPE, B., SCATOLINI, S., TITUS, E., COTTER, J., *Distribution patterns of polychlorinated biphenyl congeners in water, sediment and biota from Midway Atoll (North Pacific Ocean)*. Mar. Pollut. Bull. 34, 1997,548–563.
- . 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.
- . 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.
- . 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.
- . 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.
- . 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.

. 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.

. 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.

. 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.

. 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.

. 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.

. 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.

. 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.

. TOLOSA, I., BAYONA, J.M., ALBAIGES, J., *Spatial temporal distribution, fluxes, and budgets of organochlorinated compounds in northwest Mediterranean sediments*. Environ. Sci. Technol. 19, 1995,2519-2527.

. WHO, *Polychlorinated Biphenyls and Terphenyls* (second edition). Environmental Health Criteria 140, International Programme and Chemical Safety, World Health Organizations (Geneva), 1993.

. صبرة، منار. دراسة نموذج التوزيع ثلاثي الطور لمركبات ثنائي الفينيل متعدد الكلور (PCBs) في البيئة

البحرية المجاورة لمدينة اللاذقية. أطروحة ماجستير، المعهد العالي للبحوث البحرية، جامعة تشرين، 2012

. كراوي، حازم؛ عباس، آصف؛ عباس، غياث دراسة تراكم الملوثات العضوية (PAHs, PCBs) في الطحلب

البحري *Ulva fasciata* في شاطئ اللاذقية وجبلية . مجلة جامعة تشرين للبحوث والدراسات العلمية، سلسلة العلوم

الأساسية، اللاذقية - سوريا، قبلت للنشر بتاريخ 24 /8/2014.

. عباس، آصف مساهمة في دراسة النباتات البحرية القاعية على شاطئ اللاذقية. أطروحة ماجستير، كلية

العلوم - جامعة تشرين، 1992.

. ميهوب، حامد؛ عباس، آصف الطحالب البحرية ذات الأهمية الاقتصادية والطبية في سوريا - الطحالب

السمراء والخضراء. مجلة جامعة دمشق، المجلد 8، 1992، 51-72.

. ميهوب، حامد وجود الطحلب الأسمري الاستوائي الأصل *Padina tetastromatica* قرب اللاذقية . مجلة

جامعة دمشق، المجلد 20، العدد 2، 2004، 77-89.