مجلة جامعة تشرين للبحوث والدراسات العلمية _ سلسلة العلوم البيولوجية المجلد (37) العدد (2) 2015
Tishreen University Journal for Research and Scientific Studies - Biological Sciences Series Vol. (37) No. (2) 2015

قدرة بعض الطحالب الكبيرة على تراكم الفحوم الهيدروجينية العطرية المتعددة الحلقات (PAH) في الشاطئ السوري

الدكتور حازم كراوي*
الدكتور آصف عباس**

(تاريخ الإيداع 29 / 1 / 2015. قبل للنشر في 8 / 4 / 2015)

□ ملخّص □

تتناول هذه الدراسة قدرة بعض الطحالب البحرية (*Hypenea musciformis & Padina pavonica*) على تجميع الفحوم الهيدروجينية العطرية المتعددة الحلقات (PAHs) ، إذ تم جمع عينات الدراسة من خمسة مواقع على الشاطئ السوري.

أظهرت الدراسة قدرة الطحالب المدروسة على تجميع مركبات الـ PAHs، إذ تراوحت تركيزاتها في عينات الـ *padina pavonica* بين (21.53 – 54.76 ng/g dw)، بينما كان تركيزها في عينات *Hypnea muciformis* بين (24.96 – 43.59 ng/g dw).

راكمت عينات الـ *padina pavonica* في منطقة الدراسات أكبر كمية من مركبات الـ PAHs ، بينما رصد أعلى تركيز لهذه المركبات في *Hypnea muciformis* في بستان الباشا. سجلت مركبات الفلورين والفينانثرين تركيزاً مرتفعاً في الطحالب المدروسة ، مقارنةً ببقية المركبات العطرية الحاوية على ثلاث حلقات عطرية، كما أن التركيز الكلي للمركبات الحاوية على ثلاث حلقات ، كان أعلى من التركيز الكلي للمركبات الحاوية على أربع أو خمس حلقات عطرية.

كانت قيم لوغاريتم معامل التركيز الحيوي (log BCF) للمركبات العطرية الحاوية على ثلاث حلقات عطرية قريبة من قيم لوغاريتم ، معامل التوزيع بين الاوكتانول والماء (log Kow) ، على خلاف المركبات الحاوية على عدد حلقات أعلى ، إذ كانت قيم log BCF أقل على نحوٍ واضح من قيم log Kow الموافقة.

الكلمات المفتاحية: الطحالب البحرية *Padina pavonica* & *Hypnea musciformis* ، الفحوم الهيدروجينية العطرية متعددة الحلقات، التلوث البحري بالملوثات العضوية

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

مجلة جامعة تشرين للبحوث والدراسات العلمية _ سلسلة العلوم البيولوجية المجلد (37) العدد (2) 2015
Tishreen University Journal for Research and Scientific Studies - Biological Sciences Series Vol. (37) No. (2) 2015

The ability of some macroalgae in accumulating polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) on the Syrian coast

Dr. Hazem Krawi*
Dr. Assef Abbas**

(Received 29 / 1 / 2015. Accepted 8 / 4 /2015)

□ ABSTRACT □

This study examines the ability of some marine algae (*Padina pavonica and Hypne*a *musciformis)* on accumulating polycyclic aromatic hydrocarbons (PAH_S). The samples were collected from five sites on the Syrian coast during 2011.

The study revealed that the studied algae were able to accumulate PAHs. Their concentrations in *Padina pavonica* ranged from 21.53 to 54.76 ng/g dw, While in *Hypenea* they ranged from 43.59 to 24.96. ng/g dw.

The *Padina Pavonica* of DIRASAT site accumulated the largest amount of PAHs compounds, while the highest concentrations of these compounds in *Hypenea Musciformis* were observed in the BISTAN AL-BASHA site. Fluorine and phenanthrene recorded high concentration in the studied algae in comparison with the rest of the aromatic compounds containing three aromatic rings, and the total concentration of the compounds with three rings was higher than that in those compounds with four or five aromatic rings.

The logarithm bioconcentration factors (log BCF) of the aromatic compounds with three aromatic rings was close to the logarithm octanol/water partitioning coefficients (log K_{ow}), unlike the compounds with higher rings, where log BCF was obviously less than that in the corresponding log K_{ow}.

Key words: Marine algae *Padina pavonica and Hypniea musciformis***,** PAHs, Marine pollution (Organic pollutants)

*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:

توجد الملوثات العضوية في البيئة المائية منحلةً أو مرتبطةً ، على المادة العضوية المنحلة (DOM) أو على المادة الجزيئية العالقة (SPM) أو مرتبطة على الرسوبيات السطحية (Zhou et al. 1998). تميل مركبات الـ PAHs ، وبسبب انحلاليتها الضعيفة بالماء ، ومعاملات توزعها المرتفعة بين الأوكتانول والماء (Kow) للارتباط على المادة الجزيئية (PM) ، فتتراكم في السلسلة الغذائية ، ثم تنتقل وتتراكم في الرسوبيات التي تعمل كخزان طويل الأمد للملوثات الكارهة للماء عبر الترسيب المستمر للمادة الجزيئية وبقايا ومخلفات الكائنات الحية (Lee, 1980).

تعد مركبات الـ PAHs من الملوثات البحرية الخطيرة ، نظراً لآثارها السمية الضارة والمسرطنة والمسببة للتشوهات الخلقية (Bruno and Tamara, 2009). تنتقل هذه الملوثات العضوية من الطور المائي لتتجمع على العوالق النباتية التي تلعب دوراً مهماً في انتقال مركبات الـ PAHs إلى السلسلة الغذائية البحرية ، كونها المستوى الأول في السلسلة الغذائية البحرية (ATSDR, 1998 ; Qin et al., 2003). تتغذى الأحياء المائية العاشبة على العوالق النباتية الملوثة بمركبات الـ PAHs ، وبالتالي تعد الطحالب الناقل الرئيسي لهذه المركبات إلى داخل الشبكة الغذائية. يزداد تركيز هذه الملوثات بالانتقال إلى سويات أعلى في السلسلة الغذائية ، ليصل إلى أعلى تركيز في الأحياء الموجودة في قمة السلسلة الغذائية ، كالثديات البحرية (Law et al., 2010).

اهتمت العديد من الأبحاث بتطوير طرائق المعالجة البيئية الفعالة لإزالة الملوثات العضوية من الأنظمة المائية الملوثة. تعد تغطية الرواسب وإزالتها من الطرائق الأكثر فعالية لإزالة الرسوبيات الملوثة، إلا أنها مكلفة وتستهلك وقتاً ، وتتطلب غالباً معالجة إضافية للرسوبيات المزالة. تستخدم تقليدياً الأحياء المكروبية لاستعادة سلامة المياه والرسوبيات والتربة الملوثة بالمعالجة الحيوية، إلا أنه يوجد العديد من العوامل كظروف البيئية ، والحاجة للتزويد بالمغذيات ، وتنافس المستعمرات البكتيرية ، التي تحد من استخدام البكتيريا المكيفة مخبرياً في المعالجة الحقلية للملوثات (Muelle et al., 1989; Juhasz and Naidu, 2000). نالت المعالجة النباتية (phytoremediation) اهتماماً واسعاً في السنوات الأخيرة، إذ تعد طرائق رخيصة التكاليف وفعالة وصديقة للبيئة ، للتخلص من الملوثات المختلفة كالهيدروكربونات البترولية والهيدروكربونات الكلورية ، والمبيدات الحشرية ، والمعادن (Pradhan et al., 1999).

أظهرت دراسات معالجة التربة وتجارب الحضن 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 مقارنةً مع النباتات البرية على نحوٍ كبير، إذ أظهرت بعض الدراسات أن بعض أنواع الطحالب (Chlorella Vulgaris, Scenedesmus Platydiscus, Scenedesmus Quadrieauda, Selenastrum Capricornutun) قادرةٌ على امتصاص مركبات الـ PAHs وتفكيكها (Lie et al., 2002, 2003; Lie at al. ,2007).

أهمية البحث وأهدافه:

تأتي أهمية هذا البحث من كونه يسلط الضوء على قدرة نوعين من الطحالب البحرية السورية على امتصاص الفحوم الهيدروجينية العطرية المتعددة الحلقات ، التي تتميز بسميتها وآثارها المسرطنة المسببة للأورام. تناولت الأبحاث التي نفذت على الشاطئ السوري تراكم الملوثات العضوية في العديد من الكائنات البحرية ، إلا أن الأبحاث التي تناولت تركم الفحوم الهيدروجينية العطرية المتعددة الحلقات في الطحالب البحرية قليلة (كراوي وزملائه، 2014).

يهدف هذا البحث إلى:

1. تحديد مدى قدرة بعض الطحالب المدروسة على تجميع الفحوم الهيدروجنية العطرية المتعددة الحلقات (PAHs)
2. تحديد العوامل المؤثرة لتراكم هذه الملوثات على الطحالب المدروسة.
3. تحديد معاملات توزع هذه المركبات بين الماء والطحالب المدروسة.

طرائق البحث ومواده:

-الطحالب ومواقع الاعتيان :

تم جمع عينات الطحالب من مواقع مختلفة من الشاطئ السوري (الكورنيش الجنوبي والدراسات في مدينة اللاذقية وكورنيش جبلة وبستان الباشا وعرب الملك في بانياس). تم اختيار نوعين من الطحالب *Padina pavonica* كممثل عن الطحالب السمراء و*Hypnea musciformis* كممثل عن الطحالب الحمراء. حفظت العينات في رقائق من الألمنيوم المنظفة مسبقاً بالمحلات العضوية ، ووضعت في الجمادة بدرجة حرارة °C 20- لحين الاستخلاص. إضافةً إلى ذلك تم جمع عينات مائية من نفس المواقع باستخدام جهاز معاينة العينات المائية، إذ وضعت في عبوات زجاجية قاتمة نظيفة واستخلصت مباشرة في المخبر ، منعاً لأي تحلل بكتيري للملوثات العضوية المنحلة فيها.

-مواد البحث

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

-الاستخلاص

استخلصت عينات الطحالب في جهاز سكسولية باستخدام مزيج من نظامي الهكسان ، وثنائي كلور الميتان بنسبة (v/v 2:3) ، 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 ml 5 ثم ركزت إلى ml 1 بتيار لطيف من الآزوت. استخلصت العينات المائية في قمع الفصل بطريقة سائل – سائل باستخدام نظامي الهكسان، إذ أضيف المحلول القياسي الداخلي إلى العينة قبل عملية الاستخلاص. ركزت العينات بالطريقة السابقة وحفظت العينات في درجة حرارة °C 20- .

-فصل العينات وتنقيتها

نفذت عملية فصل العينات وتنقيتها بواسطة كروماتوغرافيا الادمصاص باستخدام سحاحة زجاجية بقطر داخلي 1 Cm ، وبسعة 50 ml ، مزود بمحبس زجاجي. حضر العمود على النحو الآتي: نضع في أسفل العمود قطعة من الصوف الزجاجي ، ثم نملأ العمود جزئياً بنظامي الهكسان. نضيف أولاً السيليكا جيل ببطء إلى العمود ، نضيف فيما بعد أكسيد الألمنيوم ثم 1.5 g من الفلوريسيل و 1 g من كبريتات الصوديوم اللا مائية. 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 1 ml – 0.8 فتجرف معها المركبات الألكانية (fraction 1) ، ولدى تمرير 70 ml من نظامي الهكسان نحصل على القطفة الثانية (fraction 2) التي تحتوي على مركبات البيفينيل المتعدد الكلور PCBs . أخيراً نمرر 75 ml من مزيج نظامي الهكسان وثنائي كلور الميتان بنسبة 2:3 ، فتجرف معها الفحوم الهيدروجينية المتعددة الحلقات PAH (fraction 3) [Raccanelli et al., 1994]. ركزت القطفات إلى 1 ml بواسطة المبخر الدوار وتيار من الآزوت ، ثم حفظت بعبوة زجاجية في الدرجة 20 °C– لحين تحليلها.

-الفصل وتحديد هوية المركبات:

تم تحديد تركيز الفحوم الهيدروجينية العطرية باستخدام جهاز الكروماتوغرافيا الغازية المزود بكاشف مطيافية الكتلة (GC–MS) نوع (Shimadzu)، إذ فصلت الخلاصات النقية عبر عمود فصل لاقطبي 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).

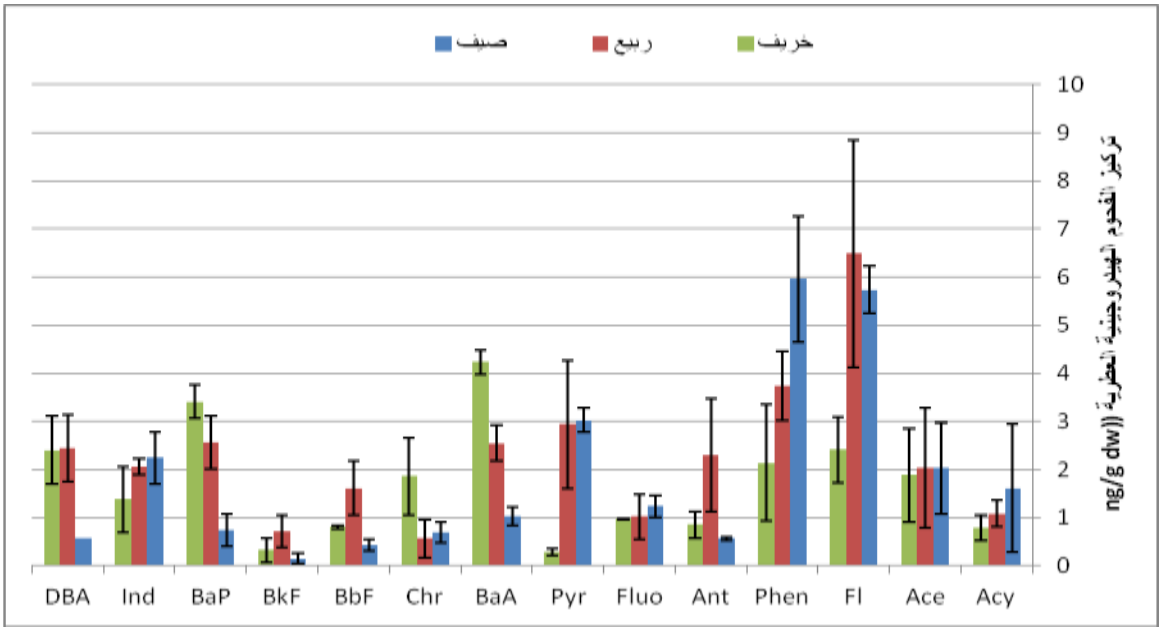
الجدول (1) الشروط المتبعة لتحديد مركبات الـ PAH على تقنية الكروماتوغرافيا الغازية

Carrier gas	He	نوع الغاز الحامل
Column	optima®-5-MS	نوع العمود
Injection temp	300 ºC	درجة حرارة الحاقن
Injection mode	Splitless , autosampler	نمط الحقن
Pressure	117,6 kPa	الضغط
Total flow	50 ml/min	التدفق الكلي
Column flow	2 ml/min	تدفق في العمود
Detection	Auto mass GC-MS , SIM- mode	الكشف
		البرنامج الحراري:
3.5 min 50 °C	12 °C/ min → 3 min 190 °C	5 °C/ min → 10 min 300 °C

النتائج والمناقشة:

-تراكم الفحوم الهيدروجينية العطرية PAHs في عينات الـ *Padina pavonica* :

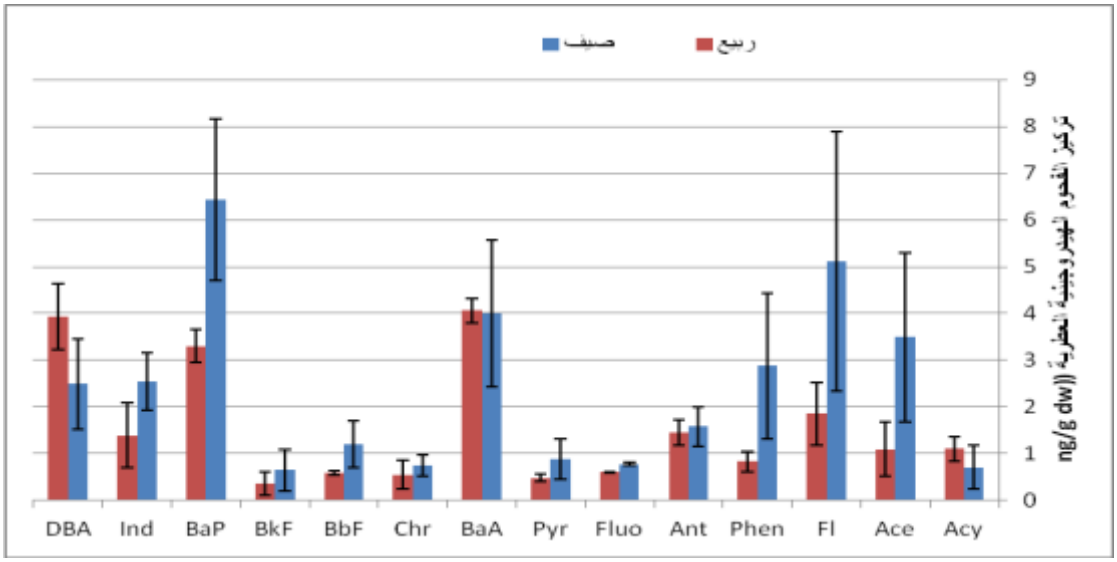
تراوحت التركيزات الإجمالية لمركبات الـ PAHs في عينات الـ *padina pavonica* في الكورنيش الجنوبي بين 32.11 ng/g dw و 23.72. رصد أخفضها في فصل الخريف، بينما سجلت أعلاها في فصل الربيع. تفاوتت تركيزات الفلورين ، إذ كانت مرتفعة في فصلي الصيف والربيع ، ومنخفضة نسبياً في فصل الخريف. أيضاً كانت تركيزات البايرين مرتفعة في فصلي الصيف والربيع ، وانخفضت بشكل واضح خلال فصل الخريف (الشكل 1).



(الشكل 1) تركيز الفحوم الهيدروجينية العطرية المتراكمة على *Padina pavonica*
في منطقة الكورنيش الجنوبي. تظهر أشرطة الخطأ الانحراف المعياري للتركيزات المقاسة (n = 2)

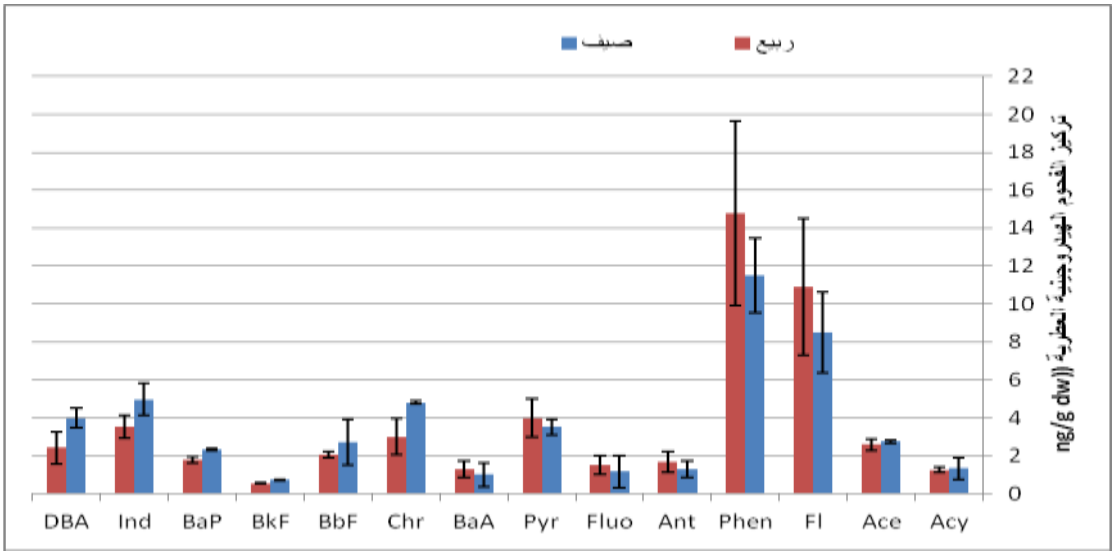
تراوحت التركيزات الإجمالية لمركبات الـ PAHs المتراكمة على عينات الـ *Padina pavonica* في كورنيش جبلة بين 33.45 ng/g dw و 21.53. سجل أعظمها في فصل الصيف وأقلها في فصل الربيع. أبدى المركب بنز a بايرين أعلى التراكيز ، وبلغ تركيزه 6.43 ng/g صيفاً، كما رصدت تركيزات مرتفعة لكل من أثنفتين الفلورين والفينانثرين في فصل الصيف ، مقارنةً بعينات الربيع (الشكل 2).

رصدت أعلى تركيز لمركبات الـ PAHs المتراكمة على عينات الـ *Padina pavonica* في موقع الدراسات ، وتراوحت بين 51.39 ng/g dw و 54.76. سجلت أعلاها في عينات الربيع وأدناها صيفاً. سجل كل من الفلورين والفينانثرين أعلى التركيزات (الشكل 3) .

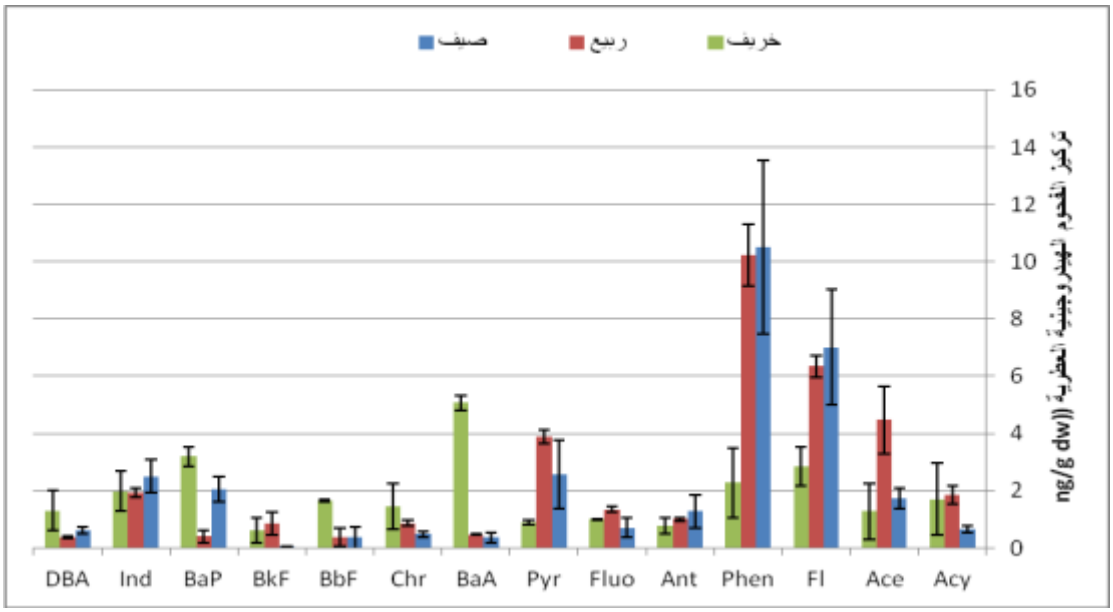


(الشكل 2) تركيز الفحوم الهيدروجينية العطرية المتراكمة على *Padina pavonica*
في منطقة الكورنيش جبلة. تظهر أشرطة الخطأ الانحراف المعياري للتركيزات المقاسة (n = 2)

تراوحت التركيزات الإجمالية لمركبات الـ PAHs المتراكمة في عينات الـ *Padina pavonica* في بستان الباشا بين 34.34 ng/g dw و 26.02. رصد أخفضها في فصل الخريف، بينما سجل أعظمها ربيعاً. أظهر الفلورين والفينانثرين تركيزات مرتفعة في فصلي الصيف والربيع ، وكانت تركيزات هذين المركبين أيضاً أعلى من تركيز المركبات العطرية الأخرى (الشكل 4).

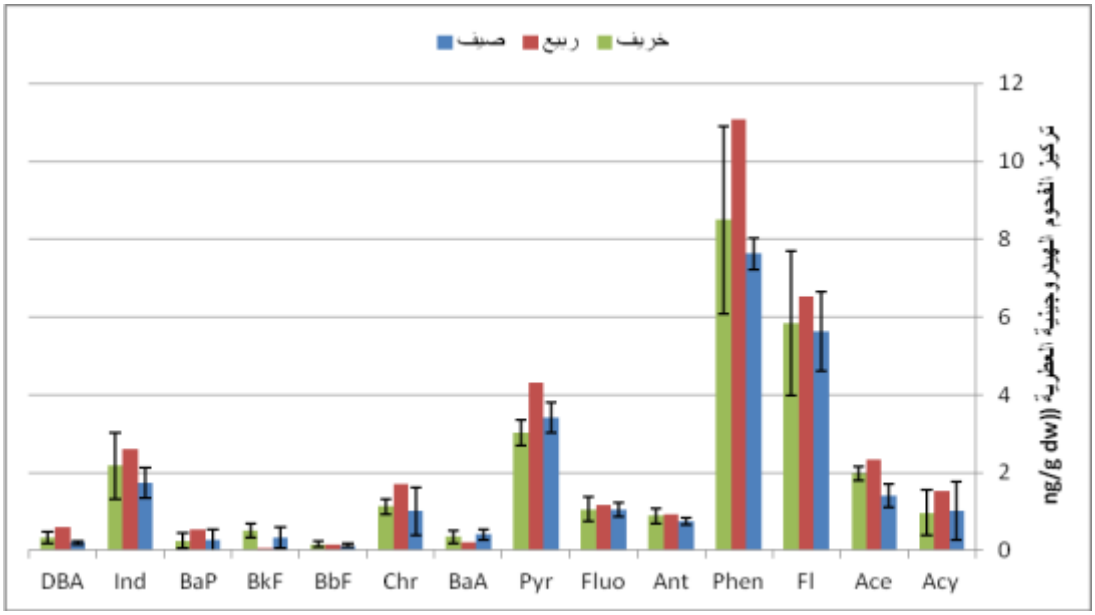


(الشكل 3) تركيز الفحوم الهيدروجينية العطرية المتراكمة على *Padina pavonica*
في منطقة الدراسات. تظهر أشرطة الخطأ الانحراف المعياري للتركيزات المقاسة (n = 2)



(الشكل 4) تركيز الفحوم الهيدروجينية العطرية المتراكمة على *Padina pavonica*
في منطقة بستان الباشا. تظهر أشرطة الخطأ الانحراف المعياري للتركيزات المقاسة (n = 2)

أما في عرب الملك فقد كان التركيز الإجمالي لمركبات الـ PAHs المتراكمة في عينات الـ *Padina pavonica* بين 33.71 ng/g dw و 25.01 سجل أعلاها في عينات الربيع ، وأدناها في فصل الصيف. أظهرت معظم المركبات العطرية تركيزات مرتفعة نسبياً في فصل الربيع ، مقارنةً بتركيزها في بقية الفصول. أيضاً كانت تركيزات الفلورين والفينانثرين مرتفعة في كافة الفصول تبعها البايرين (الشكل 5).



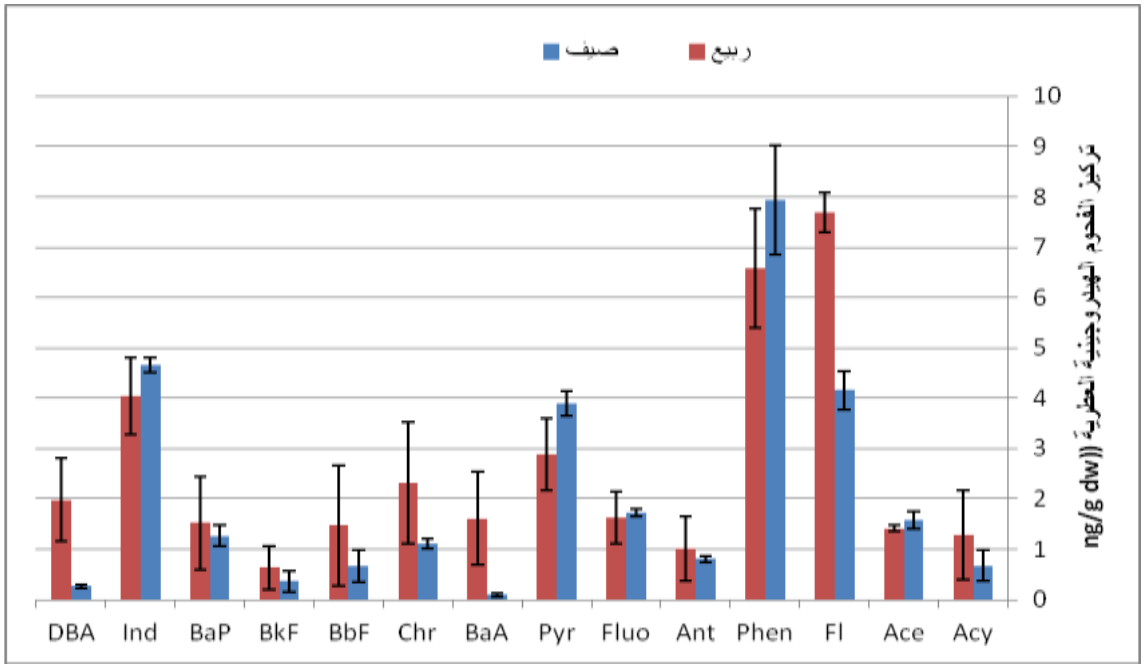
(الشكل 5) تركيز الفحوم الهيدروجينية العطرية المتراكمة على *Padina pavonica*
في منطقة عرب الملك. تظهر أشرطة الخطأ الانحراف المعياري للتركيزات المقاسة (n = 2)

-تراكم الفحوم الهيدروجينية العطرية PAHs في عينات الـ *Hypnea musciformis* :

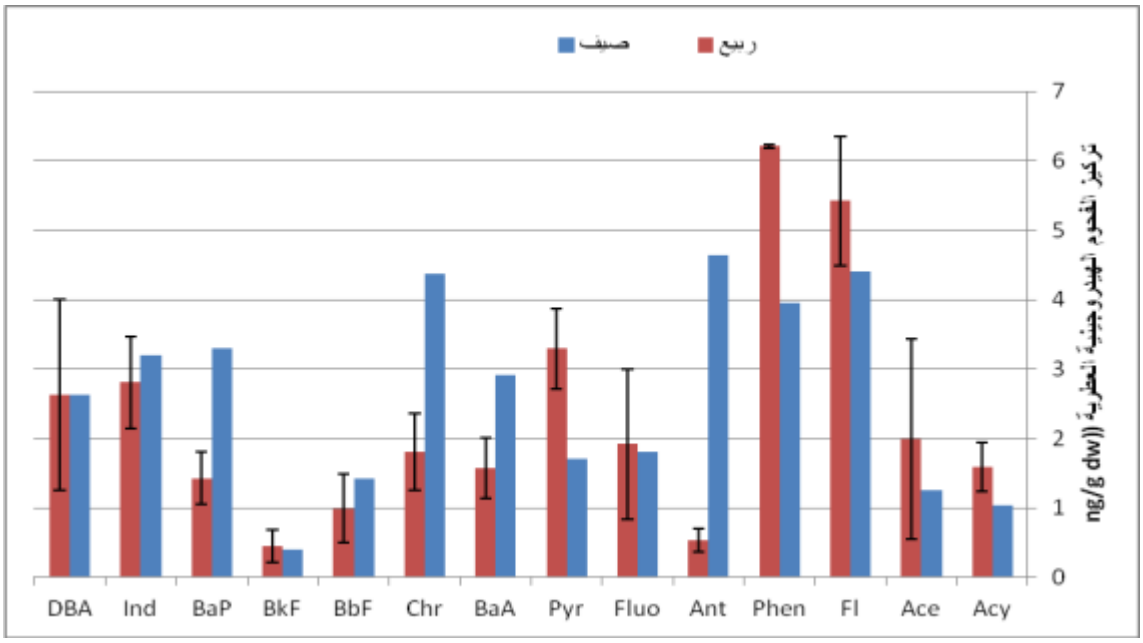
تم تحديد تركيز 14 مركباً من الفحوم الهيدروجينية العطرية المتعددة الحلقات (PAHs) المتراكمة في هذه الطحالب. رصدت قيمة مرتفعة للتركيز الكلي لهذه المركبات في عينات الـ *Hypnea musciformis* التي جمعت من الكورنيش الجنوبي خلال فصل الربيع ، وبلغت 36.07 ng/g، في حين كانت هذه التركيزات أخفض في فصل الصيف ، وبلغت 29.19 ng/g. سُجلت قيم متقاربة للاسينفثين في فصلي الصيف والربيع، بينما كان تركيز الفلورين أعلى على نحوٍ واضح في فصل الربيع (الشكل 6).

أما في موقع الدراسات، فقد كانت القيمة الإجمالية لمركبات الـ PAHs المتراكمة في عينات الـ *Hypnea musciformis* بين 36.97 ng/g dw و 32.62 ، سجلت أعلاها في فصل الصيف وأخفضها في فصل الربيع. أظهر الانتراسين تركيزاً عالياً في فصل الصيف ، ومنخفضاً في فصل الربيع، فيما كانت تركيزات الفلورانثين و دي بنزو a,h انتراسين كل على حدة متقاربة في كلا الفصلين (الشكل 7).

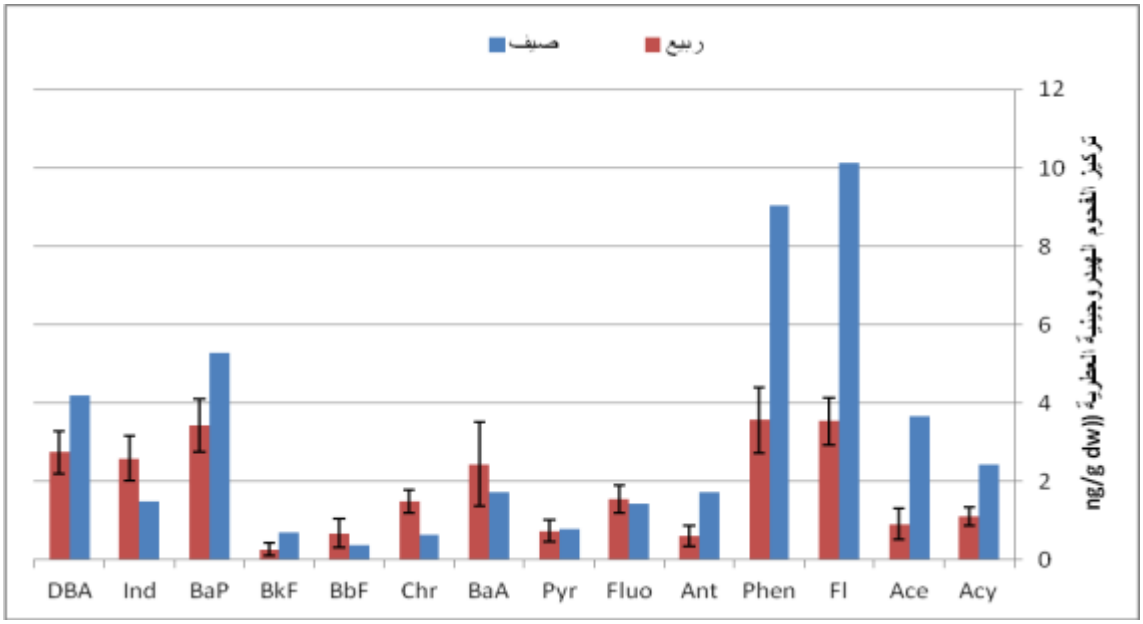
التركيزات الإجمالية لمركبات الـ PAHs المتراكمة على هذه الطحالب في بستان الباشا ، كانت مرتفعة على نحوٍ واضح في فصل الصيف ، وبلغت 43.59 ng/g. أظهر كل من الأثنفتين والأثنفتالين و الفلورين وكذلك الفينانثرين تركيزات مرتفعة في فصل الصيف بالمقارنة مع فصل الربيع (الشكل 8).



(الشكل 6) تركيز الفحوم الهيدروجينية العطرية المتراكمة على *Hypnea musciformis* في منطقة الكورنيش الجنوبي. تظهر أشرطة الخطأ الانحراف المعياري للتركيزات المقاسة (n = 2)

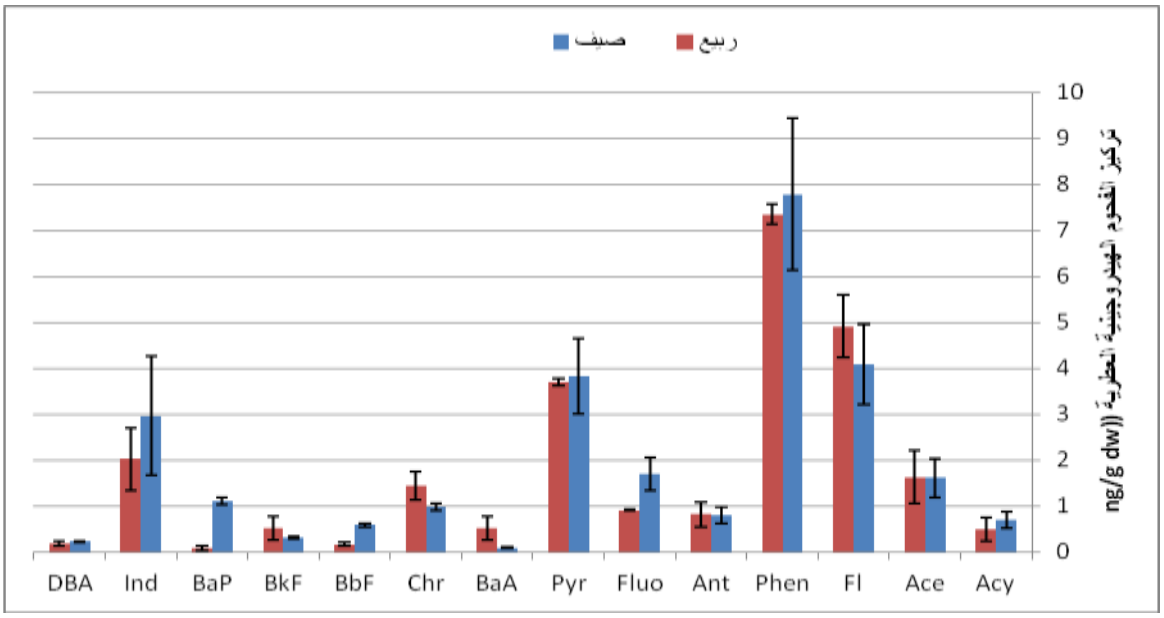


(الشكل 7) تركيز الفحوم الهيدروجينية العطرية المتراكمة على *Hypnea musciformis* في منطقة الدراسات. تظهر أشرطة الخطأ الانحراف المعياري للتركيزات المقاسة (n = 2)



(الشكل 8) تركيز الفحوم الهيدروجينية العطرية المتراكمة على *Hypnea musciformis* في منطقة بستان الباشا. تظهر أشرطة الخطأ الانحراف المعياري للتركيزات المقاسة (n = 2)

أما في عرب الملك فقد تراوحت التركيزات الإجمالية لمركبات الـ PAHs المتراكمة في عينات الـ *Hypnea musciformis* بين 26.75 ng/g dw و 24.96 رصد أعظمها صيفاً ، وأدناها في عينات الربيع. أظهر كل من الأثنفتين و الفلورين ، وكذلك الفينانثرين والانتراسين والبايرين كل على حدة تركيزاً متقارباً في كلا الفصلين، إلا أن تركيز الفينانثرين كان الأعلى من بين هذه المركبات (الشكل 9).



(الشكل 9) تركيز الفحوم الهيدروجينية العطرية المتراكمة على *Hypnea musciformis*
في منطقة عرب الملك. تظهر أشرطة الخطأ الانحراف المعياري للتركيزات المقاسة (n = 2)

نجد من خلال هذه النتائج أن هناك تراكماً واضحاً لهذه الملوثات في الطحالب البحرية المدروسة ، التي تشكل المستوى الأول في السلسلة الغذائية البحرية. تميل هذه المركبات للتراكم في الأطوار العضوية الغنية بالدهون والكربون العضوي، إذ تعد العوالق النباتية و الطحالب الناقل المباشر لهذه الملوثات إلى سلسلة الغذاء البحرية ، لتصل في النهاية إلى الإنسان (Swackhamer and Skoglund, 1991). تلعب العوالق النباتية دوراً مهماً في تحديد مصير الملوثات العضوية في البيئة البحرية ، ويعود ذلك إلى موقعها في المستوى الأولي للسلسلة الغذائية البحرية ، إضافةً إلى طبيعة هذه المركبات التي تميل إلى الانتقال من الطور المائي إلى العوالق النباتية أو الطحالب ، بسبب طبيعتها الكارهة للماء ، إذ تؤثر الطحالب البحرية على انتقال هذه الملوثات بطريقتين:

1- النباتات الهابطة في العمود المائي يمكن أن تعمل كنواقل للمركبات العضوية الكارهة للماء إلى الرسوبيات البحرية.

2- تعد هذه الطحالب البحرية غذاءً لبعض الأسماك والكائنات البحرية، وبالتالي يمكن أن تنقل الملوثات العضوية الكارهة للماء إلى شبكة الغذاء البحرية، وبالتالي إلى الإنسان (Swackhamer and Skoglund, 1991).

تظهر النتائج أن عينات الـ *Padina pavonica* في موقع الدراسات قد راكمت أكبر كمية من هذه المركبات مقارنةً بالمناطق الأخرى ، بينما رصد أعلى تركيز لمركبات الـ PAHs على *Hypnea musciformis* في بستان الباشا. تراكمت الفحوم الهيدروجينية العطرية في عينات الـ *Hypnea musciformis* لموقع الكورنيش الجنوبي بكمية أكبر مما هي عليه في عينات الـ *padina pavonica* ، إذ سجلت التركيزات الأعلى خلال فصل الربيع. يتأثر موقع الكورنيش الجنوبي بمياه الصرف الصحي القادمة من جنوب مدينة اللاذقية ، إضافةً إلى النشاطات السياحية ، التي تسهم بوصول الملوثات النفطية الناتجة عن الصرف المنزلي وما تجرفه مياه الأمطار ، ليصل في النهاية إلى الوسط البحري عبر قنوات الصرف الصحي. أظهرت عينات الـ *Padina pavonica* في موقع الدراسات تركيزات أعلى من عينات الـ *Hypnea musciformis*. في بستان الباشا رصدت تركيزات أعلى على الـ *Hypnea musciformis*

مقارنةً بعينات الـ *padina pavonica* في فصل الصيف، بينما كانت هذه التركيزات أعلى من عينات الـ *pavonica* *padina* في فصل الربيع. تتأثر هذه المنطقة بما تحمله مياه نهر شحادة (الروس) من الملوثات القادمة من الأراضي الزراعية ومياه الصرف الصحي.

رصد في عرب الملك تركيزاً أعلى لمركبات الـ PAHs في عينات الـ *padina pavonica* مقارنةً بالـ *Hypnea musciformis* في فصل الربيع ، بينما كانت تركيزات هذه المركبات متقاربة في نوعي الطحالب في فصل الصيف. تتأثر هذه المنطقة بما تحمله مياه نهر السن من الملوثات القادمة من الأراضي الزراعية ، والمنشآت الصناعية ، والصرف الصحي ، إضافةً إلى مياه الصرف الصحي الذي يصب مباشرة في مياه البحر. سجلت مركبات الفلورين والفينانثرين تركيزاً مرتفعاً على تركيز الطحالب المدروسة ، مقارنةً ببقية المركبات العطرية الحاوية على ثلاث حلقات عطرية. يلاحظ من خلال النتائج أيضاً أن تركيز المركبات الحاوية على ثلاث حلقات كان أعلى من تركيز المركبات الحاوية على أربع أو خمس حلقات ، إذ تؤثر العوامل الكيميائية والبيولوجية على انتقال الملوثات العضوية إلى الطحالب . أما ما يتعلق بالعوامل الكيميائية فإن معدل امتصاص الملوثات وسرعته يختلف باختلاف حجم الجزيء، وبحسب حب المركب للدهون ، فكلما كان الجزيء أصغر ، ويتمتع بخاصية حب للدهون كبيرة ، كانت عملية الامتصاص أفضل (Swackhamer and Skoglund, 1993)، بينما تضم العوامل البيولوجية معدل نمو الخلايا ، ومساحة سطحها ، ونوعها ، ومحتوى الدهون ، وتركيبها (Swackhamer and Skoglund, 1993).

بينت عدة دراسات دور الكربون العضوي ، ومحتوى اللبيدات ونوعها في رفع قدرة الطحالب على تجميع الملوثات العضوية عامةً ، والفحوم الهيدروجينية العطرية خاصةً (Swackhamer and Skoglund, 1993). تميزت عينات الـ *Hypnea musciformis* بمحتواها الأكبر من المادة العضوية (الجدول 2) ، بينما كانت نسبة اللبيدات في الطحالب *Padina pavonica* أعلى، إذ بلغ متوسط كمية الدهون في الـ *Padina pavonica* (0.66 ± 0.23 g/100g dw) ، أما كمية الدهون في الـ *Hypnea musciformis* (0.41 ± 0.16 g/100g dw).

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

	القيمة الوسطى	أدنى قيمة	أعلى قيمة
Hypnea musciformis	57.65	44.24	63.85
Padina pavonica	51.75	38.60	61.69

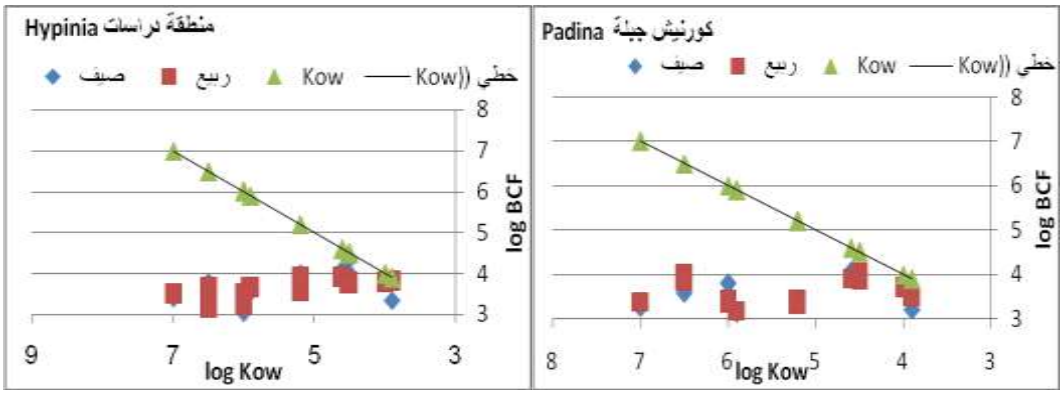
يعزى ارتفاع تركيز مركبات الـ PAHs في شاليهات الدراسات العليا إلى الطبيعة الجغرافية للشاطئ، حيث يتألف من صخور ذات برك شاطئية متعددة ، وعلى اتصال مباشر مع مياه البحر من خلال عملية المد والجزر ، إضافةً إلى قوة الأمواج التي تغذي هذه البرك ، مما يجعل الطحالب الموجودة فيها أو على الصخور المتأثرة بالأمواج على تماس مباشر مع سطح الماء ، وبالتالي يعطي الطحالب 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) ، إلا أن حركة سياحية نشطة تبدأ من الربيع إلى نهاية الصيف ، إضافةً إلى أن هذه المنطقة عميقة نسبياً والرياح السائدة جنوبية غربية ، مما يؤدي إلى حمل الملوثات ونقلها من مناطق أخرى باتجاه هذا الموقع عن طريق الأمواج البحرية والتيارات الهوائية، إذ تم ملاحظة وجود بعض الكتل الإسفلتية على الصخور الشاطئية في الموقع المذكور.

إضافةً للأسباب التي ذكرت سابقاً لتعليل القدرة المختلفة للطحالب المدروسة على تجميع الملوثات، يلعب الشكل المورفولوجي للنبات (صفيحي– ورقي – خيطي– أنبوبي) ، ومساحة السطح وطبيعته (أملس ، خشن....) ، وكذلك حجم النبات ، وعمر مشرته ، وكذلك التركيب الكيميائي لجدار الخلية ، وعدد طبقات الخلايا دوراً مهماً في عملية التراكم (عباس، 1992 ; Pavoni et al., 2003). فمثلاً عدد طبقات الجدار الخلوي في الـ *padina pavonica* ثلاث طبقات ، أما في الـ *Hypnea muciformis* فهي أكثر من خمس طبقات ، مما يجعل الـ *padina pavonica* أكثر قدرة 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 ، مقارنةً بمساحة سطح الـ *padina pavonica* (ميهوب، 2004 ; Pavoni et al., 2003).

تستخدم معاملات التوزيع (partitioning coefficient) لوصف توزع الملوثات العضوية بين طور مائي وطور صلب (Voice et al., 1983). يظهر (الشكل 13) علاقة الارتباط بين معامل التركيز الحيوي log BCF (bioconcentration factor) ومعاملات التوزع لهذه المركبات بين الأوكتانول والماء (log Kow) ، إذ يمثل خط الاتجاه العلاقة 1:1 بين log BCF و log Kow. ترتبط عملية توزع الملوثات العضوية بين الطورين المائي والعضوي وعملية التراكم الحيوي بقيم (Kow) لهذه المركبات ، التي تعد معياراً للتنبؤ بمدى التراكم الحيوي (Schwarzenbach et al., 2003) ويعطى معامل التركيز الحيوي بالعلاقة:

$$BCF = \frac{[ng\ PCBs / kg\ a\lg ae]}{[ng\ PCBs / L\ H_2o]}$$

نلاحظ من (الشكل 10) 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، إذ كانت log BCF أقل على نحوٍ واضح من قيم log Kow الموافقة. يمكن أن يعزى السبب في ذلك إلى وجود أطوار أخرى تؤثر على توزع هذه المركبات بين الماء والطحالب، إذ تميل المركبات ذات قيم log Kow العالية للادمصاص على المادة العضوية المنحلة DOM ، مما يقلل من انتقال هذه المركبات إلى الطحالب (Mitra, 1999). إضافةً إلى ذلك تم في هذا البحث اعتماد الوزن الجاف في تحديد تركيز مركبات الـ PAHs على الطحالب ، و بالتالي فإن قيم BCF المحسوبة في هذا البحث منسوبة للوزن الجاف ، و ليس لمحتوى الكربون العضوي ، أو محتوى الدهون و نوعها، إذ أشار (Skoglund and Swackhamer, 1999) إلى الاختلاف في استخدام الوزن الجاف و محتوى الكربون العضوي و محتوى اللبيدات من أجل تحديد قيم BCF ، و وجدوا بأن محتوى الكربون العضوي هو أكثر مناسبة ، فهو يمثل القدرة الامتصاصية للعوالق النباتية ؛ لأن الأغشية الخلوية للعوالق النباتية تلعب دوراً أكبر في عمليات التراكم الحيوي ؛ لأن هذه الأغشية تحتوي على نسبة بروتينات تتراوح بين 40–50% التي تعد جزءاً من محتوى الكربون العضوي وليس من اللبيدات.



(الشكل 10) علاقة الارتباط بين معامل التركيز الحيوي للفحوم الهيدروجينية العطرية BCF المتراكمة على الطحالب المدروسة ومعاملات توزع أوكتانول/ماء (Kow) الموافقة لهذه المركبات

الاستنتاجات والتوصيات:

1. أظهرت الطحالب المدروسة قدرة واضحة على تجميع مركبات الـ PAHs ، إذ رصدت أعلى التركيزات في منطقة الدراسات.

2. راكمت عينات الـ *Padina pavonica* في موقع الدراسات أعلى تركيز لمركبات الـ PAHs ، بينما رصد أعلى تركيز لهذه المركبات في *Hypnea musciformis* في موقع بستان الباشا.

3. تركيز المركبات الحاوية على ثلاث حلقات عطرية كان أعلى من تركيز المركبات الحاوية على أربع أو خمس حلقات ، إذ سجلت مركبات الفلورين والفينانثرين تركيزاً مرتفعاً في الطحالب المدروسة مقارنةً ببقية المركبات العطرية الحاوية على ثلاث حلقات عطرية.

4. التركيز الكلي للمركبات الحاوية على ثلاث حلقات كان أعلى من التركيز الكلي للمركبات الحاوية على أربع أو خمس حلقات عطرية.

5. قيم log BCF للمركبات الحاوية على ثلاث حلقات عطرية كانت قريبة إلى حد كبير من قيمlog Kow الموافقة لهذه المركبات ، على خلاف المركبات الحاوية على عدد حلقات أعلى، إذ كانت log BCF أقل على نحوٍ واضح من قيم log Kow الموافقة.

6. يمكن استخدام الطحالب المدروسة كمؤشر حيوي على التلوث ، كونها قادرة على التكيف مع نسب عالية من التلوث.

7. هناك حاجة ملحة لمراقبة تركيز الفحوم الهيدروجينية العطرية المتراكمة على أنواع مختلفة من الطحالب البحرية ، لكونها القاعدة الأساسية في الشبكة الغذائية ، والناقل الرئيس للملوثات إلى السلسلة الغذائية ، وضبط مصادر هذه الملوثات.

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.

. -BRUNO,P; TAMARA,G. Effects of Organic and Metal organic Pollutants on European Gastropod Species. 2ed, Fascari Di Venezia Italy, 2009, 184.

. KRAWI, H.; SCHULZ-BULL, D. *Oil spill recovery in the sea water by using passive sorbents*. PH. D. Dissertation - Rostock University, Germany, 2006, pp. 101.

. JUHASZ, A.L. and NAIDU, R. *Bioremediation of high molecular weight polycyclic aromatic hydrocarbons: a review of the microbial degradation of benzo[a]pyrene*. International Biodeterioration & Biodegradation, 45, 2000, pp.57-88.

. LEE, R.F. *Hydrocarbons*. In: Geyer RA (ed) Marine environmental pollution, vol 1, 1980, Elsevier Scientific, New York, pp 337–351

. 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.

. LIE, 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.

. LIE, 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.

. LIE, 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.

. LAW, R; HANKE, G; ANGELIDIS, M; BATTY, J; BIGNERT, A; DACHS, J; DAVIES, I; DENGA, Y; DUFFEK, A; HERUT, B; HYLLAND, K; LEPOM, P; LEONARDS, P; MEHTONEN, J; PIHA, H; ROOSE, P; TRONCZYNSKI, J; VELIKOVA, V; VETHAAK, D. *MARINE STRATEGY FRAMEWORK DIRECTIVE Task Group 8 Report Contaminants and pollution effects*. European Union and ICES Italy, 2010, 171.

. MITRA, S.; DICKHUT, R .M. *Three-phase modelling of polycyclic aromatic hydrocarbon association with pore-water-dissolved organic carbon*. Environment Toxicol. Chemie., 18, 1999,1144-1148.

. MUELLE, J.G.; CHAPMAN, P.J., and PRITCHARD, P.H. *Creosote contaminated sites*. Environmental Science and Technology, 23, 1989, pp.1197-1201.

. 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.; CALICETI, M.; cf, 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.

. SCHWARZENBACH, R .P. ; GSCHWEND, P. M. ; IMBODEN, D. M. *Environmental Organic Chemistry*. John Wiley and Sons, Vol. 2, 2003 , 1313.

. SKOGLUND, R. S. and SWACKHAMER, D. L. *Evidence for the use of organic carbon as the sorbing matrix in the modeling of PCBs accumulation in phytoplankton*. Environ. Sci.Technol.,Vol. 33, No. 9, 1999, 1516 - 1519.

. 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.

. VOICE, T.C., RICE, C.P. and WEBER, W.J. *Effect of solids concentration on the sorpative partitioning of hydrophobic pollutants in aquatic systems*. Environment Science Technology, 17, 1983,513-518.

. 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.

. ZHOU, J.L.; FILEMAN, T.W.; EVANS, S.; DONKIN, P.; DONKIN, P.; LLEWELLYN, C.; READMAN, J.W.; MANTOURA, R.F.C.; ROWLAND, S.J. *Fluoranthene and pyrene in the suspended particulate matter and surface sediments of the Humber Estuary*, UK. Mar. Pollut. Bull. 36 (8) ,1998,587–597.

. كراوي، حازم; عباس، آصف; عباس، غياث *دراسة تراكم الملوثات العضوية (PAHs, PCBs) في الطحلب البحري Ulva fasciata في شاطئ اللاذقية وجبلة*. مجلة جامعة تشرين للبحوث والدراسات العلمية، سلسلة العلوم الأساسية، اللاذقية – سوريا، قبلت للنشر بتاريخ 24 /2014/8.

. 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 الأسمر الاستوائي الأصل Padina tetastromatica قرب اللاذقية*. مجلة جامعة دمشق، المجلد 20، العدد 2، 2004، 77–89.