اسلوب معالجة تواجد المركبات الحلقية الأروماتية بالطرق الزراعية / استعراض مراجع

مؤيد أحمد يونس*

تاريخ قبول النشر ٢٠٠٥/٢/٥

الخلاصة

بالرغم من تعدد مصادر المركبات متعددة الحلقات في البيئة الزراعية فأن هذه الدراسة تشير إلى أنه من الممكن الاعتماد على فعاليات النباتات والأحياء الدقيقة المرافقة لها في التربة مثل فطر Trichoderma وباكتريا Pseudmonas في تحلل هذه المركبات (Hester and Harrison , 1997 و Elliot and Stott , 1997) . كذلك يمكن استعمال النباتات المحصودة مثل الشعير والجت المزروعة كعلف للحيوانات أو لعمل الدمن Compost لهذا الغرض وبالتالي إضافة السماد الحيواني والعضوي الناتجين لزيادة المادة العضوية في التربة وهذا بالتالي يزيد من فعالية الأحياء الدقيقة في التربة (Eghball , 2002 و Douds et al . 1997) . ومن الاتجاهات الحديثة إضافة الأطيان العضوية إلى التربة لزيادة فعالية هذه الطرائق .

يمكن أن تساهم الهندسة الوراثية أيضا في إدخال جينات لتحلل هذه المركبات في الأحياء الدقيقة أو النباتات . كذلك ساهمت تقنيات استعمال النظائر المشعة في متابعة تحلل هذه المركبات في البيئة الزراعية (Ghanem et al . 1997) .

المقدمة

يستعمل مصطلح الهيدروكاربونات العطرية ذات الحلقات المتعددة (P A H Polycyclic aromatic hydrocarbons) لمجموعة من المركبات يزيد عددها على 200 مركب . يمكن أن توجد هذه المركبات بصورة طبيعية في الكائنات الحية أو بشكل ملوثات بيئية في الهواء وفي ذرات الغبار وفي التربة وفي الماء وفي الغذاء .

أشار الباحثون إلى إن هذه المركبات يمكن أن تسبب بعض أمراض السرطان في الحيوانات المختبرية أو الإنسان عند التعرض إلى تراكيز عالية منها نسبيا (Woddard and Snedeker ، 2001) .

يمكن أن يكون تركيز هذه المركبات أعلى بـ 50 مرة في التربة الملوثة عنه في التربة غير الملوثة وقد تكون هذه التراكيز أعلى بالأف المرات في التربة القريبة من مصادر التلوث الصناعية .

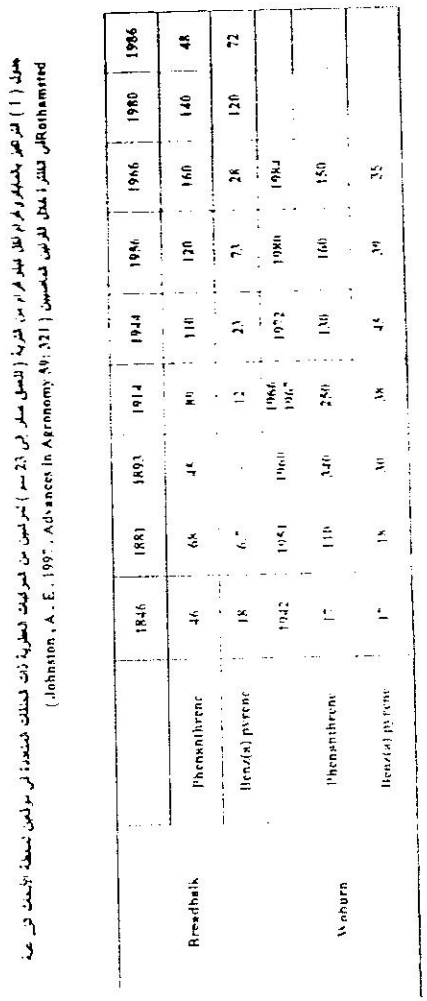
إن الأغذية المنتجة في المناطق ذات التربة أو الهواء الملوث بهذه المركبات يمكن أن تحتوي على تراكيز أعلى من هذه المركبات ولذلك ظهر في المصادر الحديثة مصطلح صحة التربة Soil health (Pankhurst et al . , 1998) .

يبين الجدول (1) زيادات كبيرة في تراكيز اثنين من هذه المركبات هما :

(Benz (a) pyrene , Phenanthrene) في التربة للعمق صفر إلى 23 سم في موقعين لمحطة الأبحاث الزراعية Rothamsted في انكلترة خلال القرنين التاسع عشر والعشرين (Johnston , 1997) .

*استاذ - كلية الزراعة - جامعة بغداد

جدول رقم (١) التراكيز بالماكروغرام من التربة (للعمق صفر) الى ٢٣ سم) لمركبين من المركبات العطرية ذات الحلقات المتعددة في موقعين لمحطة الابحاث الزراعية Rothamsted في انكلترا خلال القرنين الماضيين (Johnston , A . F . 1997 . Advances in Agronomy 59 : 321)



جدول (٢) يبين العمليات المختلفة التي تساهم في معالجة المركبات الكيميائية في البيئة الزراعية والاحياء المقترنة بكل منها

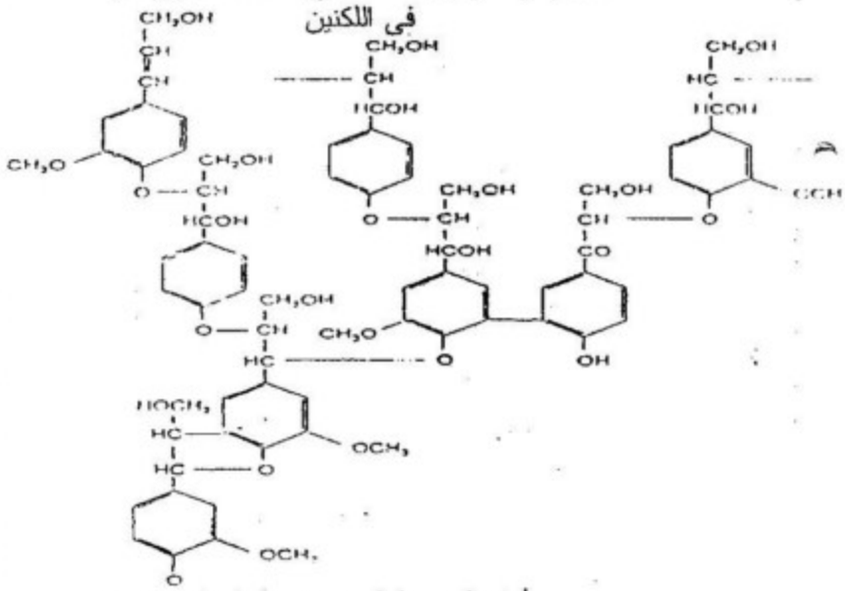
العمليـــة Process	الأحياء Organisms
أ- التحولات Transformations	
(1) المعدنة Mineralization	الباكتريـــا والفطريـــات والحيوانـــات الأوليـــة والديدان.
(2) تثبيت Immobilization	الباكتريـــا والفطريات.
(3) الذابة Solubilization والتحرير Desorption والأكسدة والاختزال Oxidation / Reduction	الباكتريا.
(4) الترسب Precipitation والادمصاص Adsorption والأكسدة والاختزال Oxidation / Reduction	الباكتريا.
ب- مسارات التربة والنبات Soil – plant flows	
(5) الامتصاص من قبل النبات Plant uptake	الفطريـــات الجذريـــة والباكتريا.
(6) إضافة المخلفات النباتية والحيوانية إلى التربة	الخنـــافس والديـــدان الأرضية.
ج- مسارات الإدخال Input flows	
(7) تثبيت النتروجين N2 fixation	الباكتريا.
د- مسارات الإخراج Output flows	
(8) التعرية Erosion	الديـــدان الأرضـــية والفطريـــات والنمـــل والأرضة .
(9) الغسل والفقدان الغازي Leaching / Gaseous loss	الديـــدان الأرضـــية والفطريـــات والنمـــل والأرضـــة والباكتريا

مصادر المركبات الحلقية الأروماتية في البيئة الزراعية

يمكن أن تكون هذه المركبات ذات مصدر ذاتي Autochthonous أو تكون دخيلة Allochthonous بالنسبة إلى البيئة الزراعية (Hodges , 1977) وبصورة عامة فأن هذه المصادر هي :

1- النباتات البرية والمزروعة حيث تنتج هذه النباتات المئات من المركبات العطرية ذات الحلقات المتعددة (Robinson , 1963) وتشمل هذه المركبات الطبيعية عدة مجموعات منها : Coumarins و Isocoumarins و Lignans و Resins و Tannins و Terpenes و Anthocyanins . لا تمثل التراكيز الطبيعية من هذه المركبات خطرا مباشرا على الصحة والبيئة حيث أن الطبيعة تعمل على تكون وتحلل هذه المركبات بصورة متوازنة في عمليات الأيض الطبيعي للنباتات (Goss , 1973) . من المركبات الأروماتية المعقدة في تركيب النباتات هو اللكنين (Lignin) وهو بوليمر يكون جزءاً لابأس به من تركيب الجدران الخلوية للنبات (شكل 1) (Chesworth et al , 1998) . ولكن بالرغم من صعوبة تحلل اللكنين فأن بعض الفطريات الموجودة في الطبيعة تحلله وتحوله إلى مركبات بسيطة وهكذا تعمل الفطريات والباكتريا في الطبيعة على منع تراكم هذه المركبات بدرجة كبيرة (Millar , 1955)

شكل (١) التركيب المعقد في الحلقات الاروماتية في اللكنين



أما بالنسبة لوجود هذه المركبات الطبيعية في غذاء الإنسان فأن الكبد والكليتين تساعدان في حماية الجسم من أضرارها خاصة وأن الكثير من هذه المركبات قليلة الذوبان في الماء نسبياً (Bronk , 1999) .

يحتوي الكبد على أنظمة إنزيمية لإضافة مجموعات هيدروكسيل لهذه المركبات وبذلك يزداد ذوبانها وبنفس الوقت توفر مجموعات الهيدروكسيل هذه مواقع لارتباط هذه المركبات بمجموعات أخرى محبة أخرى للماء وبذلك يسهل إخراج هذه المركبات خارج الجسم . إن عمليات إزالة السمية لهذه المركبات في الكبد مهمة للتخلص من هذه المركبات أما بالأيض التحللي الاعتيادي أو بالتحوير الهيدروكسيلي التأكسدي بوساطة إنزيم P-450 Monooxygenase .

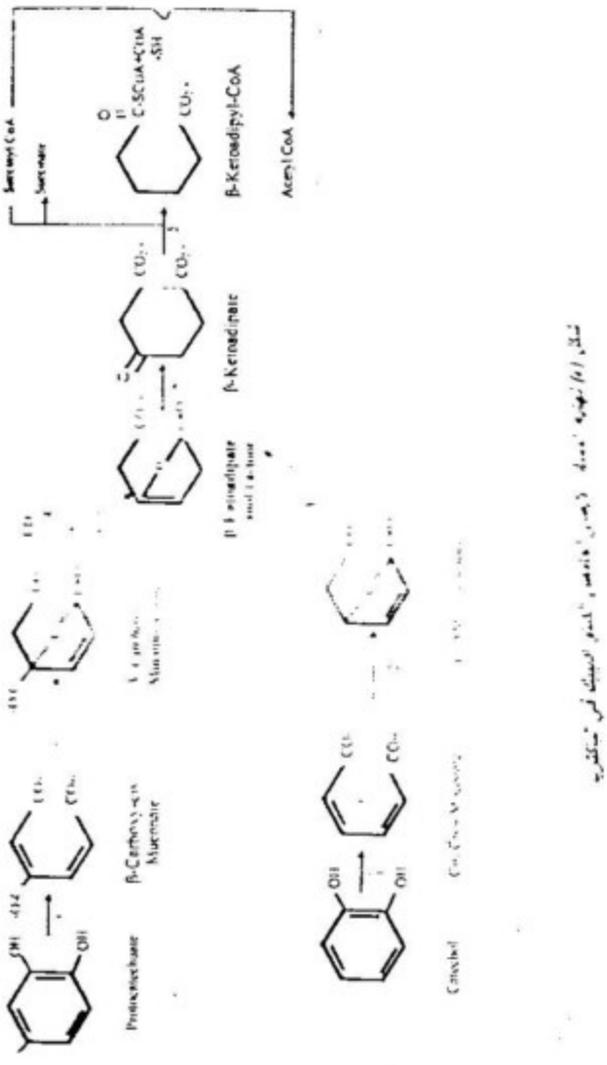
من المعروف إن الكثير من المركبات الأروماتية متعددة الحلقات تتكون أثناء معالجة المنتجات النباتية لغرض تهيئتها للاستعمال من قبل الإنسان كما في الشاي والكاكاو وغيرها (Forsyth , 1964) يمكن اعتبار التفاعلات التي تؤدي إلى تكوين هذه المركبات بصورة رئيسية ناتجة عن وجود الأنزيم (Polyphenol oxidase) في الأنسجة النباتية والذي يعمل على أكسدة المركبات الفينولية الموجودة في هذه المنتجات وبالتالي حصول بلمرة ذاتية لهذه النواتج . إن الدليل على حصول هذه التفاعلات في المنتجات النباتية أثناء معالجتها هو ظهور اللون البني في أي نسيج نباتي يتعرض لمثل هذه المعاملات نتيجة لهذه التفاعلات المعروفة جيدا .

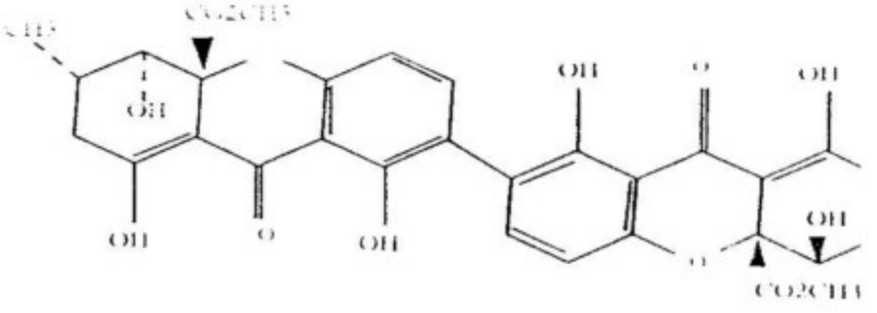
2- التلوث بالفطريات :

تنتج الفطريات كثيرا من المركبات العطرية ذات الحلقات المتعددة وهذه الفطريات أما أن تكون متطفلة على النباتات أو تعيش بصورة رمية في التربة . من الأمثلة على هذه المركبات في الفطريات مجموعة مركبات حامض السيكالونيك Secalonic acids (Zeng et al , 2001) . هذه المركبات هي عبارة عن مزدوجات Dimres من مشتقات الزانثون Xanthone (الشكل 2) والتي يمكن أن يصل تركيزها إلى 2.45 % من الوزن الجاف للفطر . من الأمثلة على الفطريات التي تنتج هذه المركبات البنيسيليوم Penicillium (Steyn , 1970) والأسبرجلس Aspergillus (Andersen et al , 1977) .

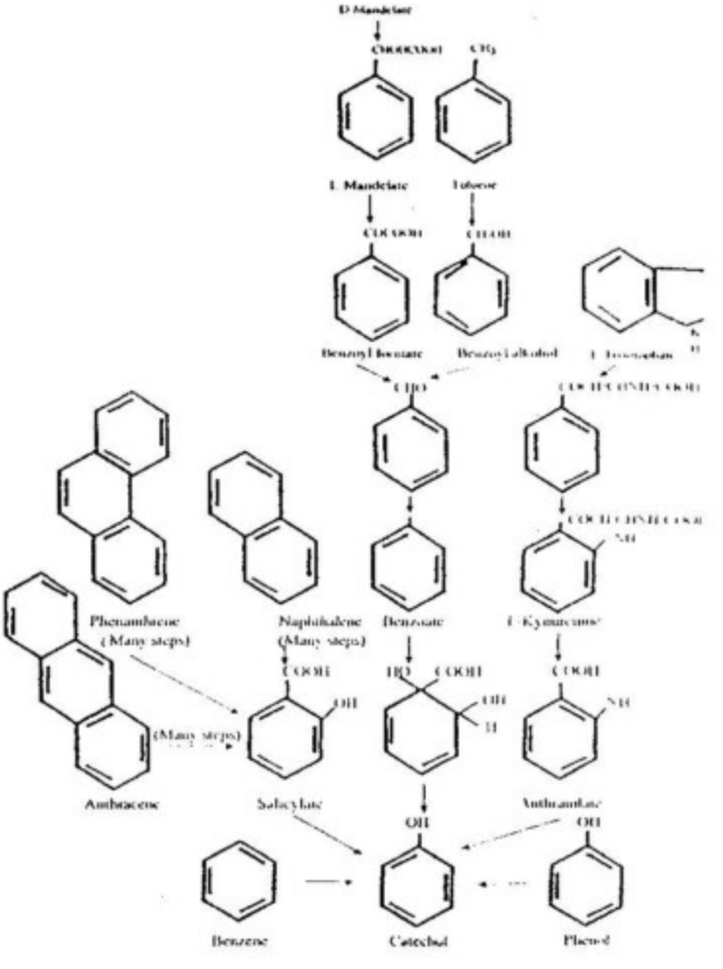
كذلك فأن مجموعة السموم الفطرية المعروفة بالأفلاتوكسينات Aflatoxins هي مركبات أروماتية متعددة الحلقات (

(Bilgrami and Verma , 1981) . ولكن من ناحية أخرى يتعامل الأيض في الفطريات بتحليل هذه المركبات بشكل فعال عن طريق مسار حامض الكيتو أديبيك 3 – Ketoadipate بحيث تتحول المركبات مثل Naphthalene و Anthraceene و Phenanthrene في النتيجة إلى Acetyl CoA والذي يمكن الاستفادة منه كمصدر للطاقة في دورة كريبس Krebs cycle (الشكلان 3 و 4) . مثل هذه الفعاليات الأيضية في الفطريات تكون مهمة في معالجة والتخلص من المركبات متعددة الحلقات في الطبيعة .



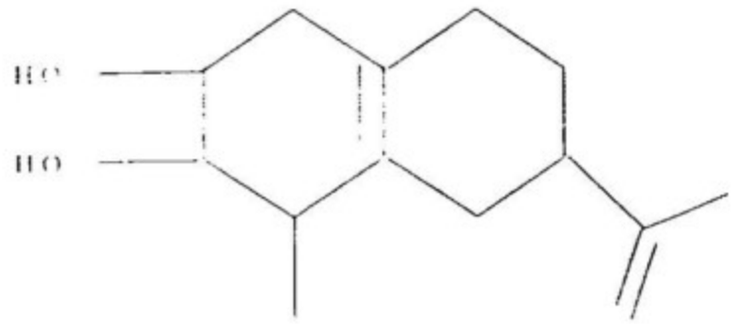


شكل (2) تركيب حامض السيكالونيك Secalonic acid



شكل (3) ابتداء المسار الأيضي لحامض الكيتو اديبيك

هناك العديد من المركبات متعددة الحلقات التي تتكون في النباتات بعد الإصابة بالفطريات الممرضة لهذه النباتات . تشمل هذه المركبات عدة Pterocarpans تتكون في نباتات العائلة البقولية و Terpenoids في نباتات العائلة الباذنجانية و Naphthaldehydes في نباتات العائلة الخبازية . هذا النوع من المركبات الكيميائية والتي تتكون في النباتات بعد الإصابة بعوامل ممرضة تعرف باسم الألكسينات النباتية Phytoalexins (Friend and Threlfall , 1976) . وبالرغم من أن هذه المركبات تتكون بتراكيز قليلة نسبيا في النباتات بعد الإصابة المرضية فان أهميتها تأتي من أن كثيرا من نباتات العوائل البقولية والباذنجانية والخبازية هي نباتات تستعمل في غذاء الإنسان . فمثلا يتكون الريشيتين Rishitin :



بتراكيز تتراوح بين 52 و 451 مايكروغرام لكل غرام من الوزن الجاف من شرائح البطاطا بعد الإصابة بالفطر Phytophthora infestans الفطر الذي يسبب مرض اللفحة المتأخرة late blight في نبات البطاطا . تم تشخيص خمسة مركبات أخرى Terpenoids مشابهة للريشيتين تتكون في نباتات البطاطا المصابة بهذا الفطر . من هنا تتبين أهمية وقاية النباتات الغذائية من الإصابة بالفطريات المرضية .

3- حرق المواد العضوية

يؤدي حرق المخلفات النباتية وتقليب الأخرى إلى التلوث بالمركبات الأروماتية ذات الحلقات المتعددة والتي تنتقل بعد ذلك إلى الهواء ثم إلى التربة عن طريق الأمطار وقد تحدث تلوث مباشرة أو بعد ذوبانها في [illegible] (and Zappoli , 1988) .

4- التلوث الجوي

إن غازات العوادم الناتجة عن حرق مختلف نوع الوقود العضوي تحتوي على مركبات عطرية متعددة الحلقات وأن تراكم هذه المركبات في التربة بعد ذوبانها في مياه المطر قد يؤدي إلى التدهور في أشجار الغابات المعرضة لهذا التلوث (Rentsigen et al . 1988) .

5- التلوث المائي

تكون مياه الصرف الصحي والصناعي وكذلك مياه النزل الزراعي ملوثة بمختلف المركبات الكيميائية وقد يكون منها مركبات متعددة الحلقات وذلك حسب مصدر هذه المياه (Boyd , 2000) .

وذلك علاوة على التلوث الذي يحصل في مياه الأمطار المذكور أعلاه .

6- استعمال الأسمدة العضوية

تحتوي الأسمدة العضوية بأنواعها المختلفة من مخلفات نباتية أو حيوانية أو من Compost على هذه المركبات العطرية (Doran et al . 1996) .

7- مستعمل مبيدات الآفات

بعض مبيدات الآفات هي مركبات أروماتية مثل لمبدة الحشرية Siolin : (Ro-on and Curtis, 1970)

OCNHCH3

طرائق معالجة المركبات العطرية ذات الحلقات المتعددة

بصورة عامة يمكن تصنيف هذه الطرائق إلى فيزيائية وكيميائية وأحيائية (Adriano et al . 1999) . هناك اتجاه حديث لاستعمال طرائق المعالجة المعتمدة على النباتات والتي سيطلق عليها في هذه الدراسة (طرائق المعالجة النباتية) . إن هذه الطرائق تعتمد على الفعاليات الكيميائية الأحيائية في المحيط الجذري Rhizosphere . تشمل هذه العمليات الاستخلاص Extraction والتثبيت Immobilization والتحلل Degradation لهذه المركبات .

توجد الآن تقنيات واعدة في هذا المجال لمعالجة هذه المركبات بطرائق التحلل الأنزيمي بواسطة الأقترانات الجذرية والمايكروبية – Root microbial associations وكذلك استخلاصها بواسطة الامتصاص الجذري ومن ثم انتقالها إلى الكتلة الأحيائية الخضرية للنباتات .

تعتبر داينامايكيات (حركيات) المادة العضوية للتربة ذات أهمية مركزية بالنسبة لهذه الطرائق وبصورة استمرار إمداد التربة بالمركبات الكاربونية من المخلفات النباتية والحيوانية والتي تعتمد عليها مختلف الأحياء في التربة (Magdoff et al. 1997) .

إن الشبكات التغذوية في التربة تتكون من أعداد هائلة من الأحياء وفي عدة مستويات تغذوية فقد تم تقدير أعداد هذه الأحياء في المتر المربع من التربة بأنها 10^{14} من الباكتريا و 10^{9} من الفطريات و 10^{7} من الديدان الثعبانية (نيماتودا) و 10^{2} من الديدان الأرضية .

يبين الجدول (2) أحياء التربة المقترنة بالتحولات المختلفة التي تحصل في البيئة الزراعية والمهمة في معالجة المركبات الكيميائية المختلفة .

جدول (٣) يبين العمليات المختلفة التي تساهم في معالجة المركبات الكيميائية في البيئة الزراعية والأحياء المقترنة بكل منها .

Process عملية	Organisms الأحياء
Transformations تحولات	
1) Mineralization المعدنة	البكتريا والفطريات والحيوانات الأولية والديدان.
2) Immobilization التثبيت	البكتريا والفطريات.
3) Solubilization الإذابة	البكتريا
Desorption التحرير	
Oxidation / Reduction الأكسدة والاختزال	
4) Precipitation الترسب	البكتريا.
Adsorption الامتصاص	
Oxidation / Reduction الأكسدة والاختزال	
Soil – plant flows سيرات التربة والنبات	
5) Plant uptake الامتصاص من قبل النبات	الفطريات الجذرية والبكتريا.
6) إضافة المخلفات النباتية والحيوانية إلى التربة	المخلفات والديدان الأرضية.
Input flows سيرات الإدخال	
7) تثبيت النتروجين N2 fixation	البكتريا.
Output flows سيرات الإخراج	
8) الحرث Leaching	الديدان الأرضية والفطريات والنمل والأرضة .
9) الغسل والفقدان الغازي Leaching / Gaseous loss	الديدان الأرضية والفطريات والنمل والأرضة والبكتريا

إن عمليات إدارة البيئة الزراعية لها تأثيرات كبيرة في أحياء التربة وبالتالي تكون لها أهمية كبيرة في المعالجات الزراعية للمركبات الأروماتية .

يمكن أن تكون تأثيرات هذه العمليات عن طريق الأتي :

(1) كمية المادة العضوية المعادة إلى التربة والتي تعتمد على أنواع النباتات والكمية المحصودة واستعمال المادة المحصودة.

(2) نوعية المادة العضوية وهذه تعتمد على الأنواع النباتية ودرجة النضج عند الحش والإعادة إلى التربة لأن هذه العوامل تؤثر على نسبة الكاربون إلى النتروجين وكمية اللكنين ونواتج الأيض الثانوية وهذه بدورها تؤثر على معدل التحلل وأنواع الأحياء المشمولة وانجذاب الآفات .

(3) موقع المخلفات ضمن التربة إذ أن درجة الاختلاط بالتربة تؤثر على أنواع أحياء التربة المسؤولة عن التحلل.

(4) طول المدة من السنة الذي تكون فيه النباتات الحية نامية في التربة لأن المدة الأطول لوجود النباتات الحية تشجع مجتمعات فطريات الجذور وكذلك تزيد من المقاومة لتعرية التربة .

(5) استعمال مركبات كيميائية معينة قد تكون مثبطة أو محفزة لأحياء معينة إذ أن المبيدات الكيميائية قد تقلل الأحياء المستهدفة وغير المستهدفة وبالتالي تغير التركيب الأحيائي للأنواع الموجودة في التربة .

(6) الكميات المتوفرة من المغذيات وكذلك الأس الهيدروجيني للتربة وهذه تتأثر بأنواع وكميات الأسمدة والمواد المضافة إلى التربة .

(7) الصفات الفيزيائية للتربة مثل الرص والتهوية وحالة الماء وغيض الماء وقابلية مسك الماء كلها تتأثر بكمية المخلفات وعمليات العزق والري .

(8) درجة إثارة التربة إذ أن الحراثة تؤثر على مدى الترطيب والتجفيف واستمرارية أنفاق الديدان وسهولة الحصول على الأغذية المايكروبية .

دور الأيض المايكروبي في التربة في معالجة المركبات الحلقية الأروماتية

تكون الأحياء الدقيقة في التربة مجموعة شائعة ومتنوعة من الأحياء . تعمل الفطريات الشعاعية والفطريات والباكتريا في تحليل هذه المركبات في التربة بواسطة تفاعلات كيميائية أحيائية تشمل إضافة مجموعات هيدروكسيل إلى الحلقات الأروماتية وشطر هذه الحلقات وتفاعلات أخرى (Mc Laren and Peterson,1967) . تم وصف كثير من الأنزيمات المسؤولة عن هذه التفاعلات في أنظمة معزولة من كائنات حية دقيقة متكيفة للعيش في التربة . تشمل العوامل المحددة لسرعة هذه التفاعلات ظروف التربة وتوفر الأحياء الدقيقة ونوع المركبات .

يجب أن تتوفر على الأقل خمسة شروط لكي يحصل التحلل لهذه المركبات من قبل أحياء التربة الدقيقة .

(1) وجود الأحياء الدقيقة الفعالة في أيض المركب المعين في التربة .

(2) يجب أن يكون المركب في صيغة ملائمة للتحلل المايكروبي.

(3) يجب أن يتوفر المركب للكائن الحي لكي يعمل هذا الكائن الحي على تحلل المركب .

(4) يجب توفر الأنزيمات اللازمة لتفاعلات تحلل المركب في الكائن الحي .

(5) أن تكون الظروف البيئية في التربة مثل الأس الهيدروجيني ودرجة الحرارة والمادة العضوية ملائمة لتكاثر الكائن الحي وللأنزيمات كي تعمل .

إن عدم توفر أي من هذه الشروط سيؤدي إلى عدم تحلل هذه المركبات بسهولة وبالتالي بقاءها لفترة طويلة في البيئة الطبيعية بدون تحلل ويمكن أن يعزى ذلك إلى الحاجة للأوكسجين في تحلل هذه المركبات بواسطة الأنزيمات

عندما تنمو جذور النبات خلال التربة يحصل زيادة ملحوظة في أعداد الباكتريا والفطريات والفطريات الشعاعية في التربة قرب الجذور وهو ما يعرف بتأثير المحيط الجذري Rhizosphere . هناك الكثير من العوامل التي يمكن أن تؤدي إلى هذا التحفيز للأحياء الدقيقة من قبل جذور النباتات والتي منها :

(1) مخلفات انسلاخ الخلايا النباتية من الجذور فمثلاً وجد أن جذور 50 نبات من البزاليا النامية في رمل الكوارتز حررت ما مقداره 16.7 و31.5 ملغم من مخلفات الخلايا خلال 10 و21 يوم على التوالي وأن جذور 50 نبات من الشوفان قد حررت 6.6 و 14.8 ملغم أثناء نفس المدتين وهي كميات لابأس بها كغذاء للأحياء الدقيقة .

(2) تحرير مواد عضوية ذائبة من قبل الجذور النباتية إذ انه من المعروف أن جذور النباتات السليمة تفرز كميات كافية من المواد العضوية لإعاشة مجتمعات كبيرة من الأحياء الدقيقة .

تدل الكثير من الدراسات السابقة لأنواع مختلفة من النباتات أن المركبات العضوية التي تفرزها الجذور تشمل10سكريات 21 حامض أميني و10 فيتامينات و 11 حامض عضوي و4 نيوكلتيدات و11 مركب متنوع و 3 إنزيمات .

(3) زيادة تركيز ثاني أوكسيد الكاربون في المحيط الجذري .

(4) قلة تركيز الأوكسجين في محيط الجذور .

(5) التجفيف الجزئي للتربة نتيجة امتصاص الماء من قبل الجذور النباتية .

إن هذا التحفيز للأحياء الدقيقة في المحيط الجذري يمكن أن يكون أحدى الطرائق المهمة في معالجة المركبات متعددة الحلقات خاصة إذا كانت النباتات المزروعة في التربة ذات جذور ليفية مثل نباتات العائلة النجيلية كالحنطة والشعير والرز والذرة الصفراء والذرة البيضاء .

لقد وجد إن أنواع باكتريا Pseudmonas الموجودة في التربة تقوم بتحليل النفثالين Naphthalene حسب سلسلة التفاعلات الموضحة في الشكل (5) . يتم تحويل المركب أولاً إلى ثنائي هيدروكسيل النفثالين 1 و2- Dihyroxynaphthalene ثم إضافة الماء لتكوين هيدروكسي بنزال بايروفيت Cis – O. Hydroxybenzalpyruvate الذي يتم شطره بتفاعل الدول عكسي Retroaldol cleavage إلى بايروفيت Pyruvate وساليسيل ألديهايد Salicylaldehyde . يعمل أنزيم ديهايدروجينيز معتمد على NAD (NAD – dependent dehydrogenase) لتحويل الألديهايد إلى ساليسيليت Salicylate تتم أكسدتها وإزالة ثاني أو كسيد الكاربون منها لتكوين كاتيكول Catechol وأخيرا يتم تحويل الكاتيكول بسلسلة من التفاعلات التي تبدأ بعمل الأنزيم المؤكسد للكاتيكول وهو Catechol -2,3 – Oxygenase (شكل 4) .

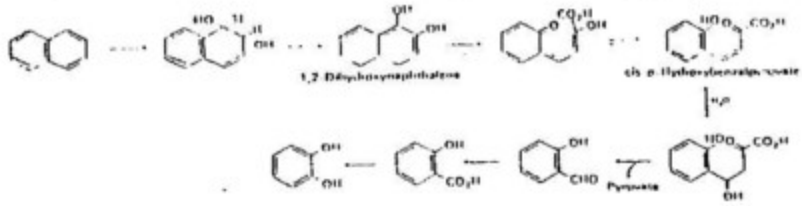
إن التفاعلات التي تؤدي إلى تحلل مركب الفينانثرين Phenanthrene من قبل باكتريا Pseudomonas تكون مشابهة للتفاعلات أعلاه . يتم أولا تكوين ثنائي هيدروكسيل الفينانثرين 3,4 Dihydroxyphenanthrene (الشكل 6) ثم شطر هذا المركب إلى حامض هيدروكسي نافثيل ميثيلين البايروفيك

1- Hydroxy-2-naphthylmethylenepyruvic acid

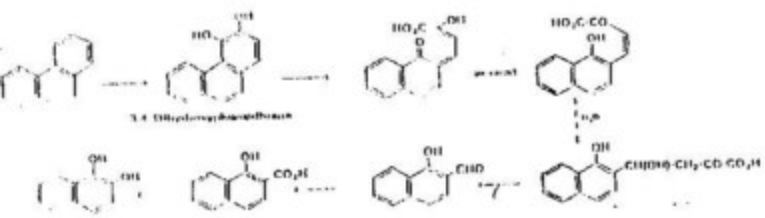
وهذا الحامض يتم تحويله بوجود NAD إلى :

1- Hydroxy-2- naphthoate

والذي بدوره يتحول إلى ثنائي هيدروكسيل النفثالين وبذلك يلتقي هذا المسار مع مسار تحلل النفثالين أعلاه . كذلك فأن مسار تحلل الأنثراسين Anthracene يكون مشابها لمسار تحلل الفينانثرين .



شكل (5) مسار تحلل النفثالين Naphthalene من قبل باكتريا Pseudomonas .



شكل (6) مسار تحلل الفينانثرين Phenanthrene من قبل باكتريا Pseudomonas

دخول المركبات متعددة الحلقات في تراكيب عضوية معقدة في التربة الزراعية

تكون التربة الزراعية مستودعا طبيعيا للمخلفات الأحيائية المتكونة من بقايا النباتات والحيوانات الميتة والأحياء الدقيقة والتي هي في حالة استقلاب مستمر وبمضي الوقت فان هذه الكتلة الأحيائية الميتة أما أن يحصل لها تمعدن أو تتحول إلى مواد عضوية معقدة مختلفة (Bollag et al. 1998) . يتم التحول في مرحلتين : تتضمن المرحلة الأولى عمليات تحلل تؤدي إلى تكوين مواد أساس وأثناء هذه المرحلة الثانية يتم تكوين الدبال Humus بعمليات تركيبية تشمل المواد الأساس والنواتج المحفوظة من التحلل (شكل 1) .

تكوين الدبال هو بصورة أساسية عملية بايوكيميائية إذ يتم تحلل المخلفات العضوية بوساطة إنزيمات مايكروبية وأما العملية التركيبية التالية للمادة الدبالية فأنه يمكن أن تتم بوساطة إنزيمات وعوامل مساعدة لا أحيائية موجودة في التربة الزراعية . يكون مصدر إنزيمات التربة الزراعية من الأحياء الدقيقة والنباتات بينما تتكون العوامل المساعدة اللاأحيائية من معادن الطين والأكاسيد المعدنية .

تشارك السكريات المختزلة والحوامض الأمينية في تفاعلات البلمرة التي تؤدي إلى تكوين الدبال في التربة الزراعية . أحد أهم التفاعلات في التربة الزراعية هو الاقتران التأكسدي الذي يربط بين المنتجات الفينولية لعمليات التحلل لتكوين بوليمرات دبالية بواسطة تفاعلات إنزيمية وعوامل مساعدة معدنية . كذلك فأن هذا الاقتران التأكسدي يمكن أن يؤدي إلى ربط المركبات متعددة الحلقات إلى الدبال وهذا التفاعل أيضا يمكن أن يتم بواسطة الأنزيمات أو المعادن .

يمكن أن تحجز المركبات العضوية في التربة الزراعية أما بواسطة الأدمصاص الفيزيائي أو التآصر الكيميائي . وحسب التعريف فأن عملية الأدمصاص الفيزيائي هي عكسية ولكن في واقع الحال أن المركبات متعددة الحلقات تصبح محجوزة تدريجيا في مواقع دقيقة ضمن دقائق التربة الزراعية بحيث لايمكن الوصول إليها . أما المركبات التي ترتبط بتآصر كيميائي فأنها تصبح مندمجة في الدبال وبذلك يقل أو يزول تأثيرها في البيئة الزراعية نتيجة لذلك .

يمكن اعتبار أن المركبات الدبالية مرتبة في تراكيب شبيهة بالأقفاص التي تكوّن بيئة داخلية دقيقة كارهة للماء . وبوجود أيونات المعادن أو أيونات الهيدروجين فأن هذه التراكيب الجزيئية يمكن أن يحصل لها أعادة ترتيب لتكوين تراكيب شبه حبيبية أكثر اندماجا والتي تبقى متماسكة مع بعضها بواسطة أواصر الهيدروجين وقوى فيزيائية أخرى . الفراغات الداخلية للحبيبات المتقلصة يمكن أن تحجز مركبات متعددة الحلقات مثل البايرين Pyrene والفينانثرين Phenanthrene أما التفاعلات التركيبية التي تم ذكرها أعلاه فانها تعتبر أساسية للتزويد المستمر للدبال في التربة الزراعية وبنفس الوقت تعمل هذه التفاعلات على إدخال المركبات ذات الحلقات المتعددة في تركيب الدبال المقاوم للتحلل نسبيا وبذلك تصبح هذه المركبات غير متوفرة للامتصاص من قبل النباتات وبالتالي عدم دخولها في غذاء الانسان او علف الحيوان .

تأثير الأدمصاص على تحلل المركبات المتعددة الحلقات بواسطة الأحياء الدقيقة في التربة الزراعية

لولا وجود عمليات طبيعية في التربة تعمل لحفظ المركبات العضوية من الفعاليات المايكروبية لبقي القليل من المادة العضوية والحياة في التربة الزراعية (Scow and Johnson , 1997) إن المخزونات الرئيسية من الكاربون والطاقة العضوية في البيئة الزراعية مثل السليلوز وشبه السليلوز واللكنين عديمة الذوبان وبمضي الوقت تصبح محجوزة في اتحادات مع مكونات معدنية . لذلك فأن هذه المركبات ومنتجاتها مثل دبال التربةلايمكن أن تتحلل بسهولة بالأحياء الدقيقة . يمكن لكثير من المركبات المتعددة الحلقات أيضا أن تتحد بالأسطح المعدنية أو العضوية أو تشتبك ضمن المعقد العضوي المعدني للمادة العضوية في التربة ذو الأبعاد الثلاثة . تؤدي هذه العمليات الفيزيائية أيضا إلى تقليل معدلات التحلل الأحيائي للمركبات المتعددة الحلقات .

لقد وجد أن معدلات التحلل اللا أحيائي للمركبات المتعددة الحلقات في التربة الزراعية كانت أعلى بكثير عند وجود الكاربون العضوي بتركيز 1% مقارنة بالتركيز 13.6% وتم تعليل هذه النتيجة على أساس عدم التوفر للتحلل الأحيائي لهذه المركبات في التربة ذات المحتوى العالي من المادة العضوية .

ولكن عندما ينظر إلى مجموع ما يحصل من احتجاز فيزيائي للمركبات المتعددة الحلقات بالإضافة إلى ما توفره المادة العضوية في التربة من مصدر للطاقة اللازمة لتحلل هذه المركبات من قبل الأحياء الدقيقة في التربة الزراعية فقد

لوحظ زيادة في فعالية التخلص من هذه المركبات بإضافة الكاربون المنشط إلى التربة .

التحلل الأحيائي لمادة كيميائية في حالة أمدصاص هو في الحقيقة عملية مزدوجة تشمل مكونا أحيائيا هو أيض المادة الكيميائية ومكونا فيزيائيا وكيميائيا هو توزيع وحركة المادة الكيميائية في البيئة الفيزيائية بالنسبة للمجتمع الأحيائي القادر على تحللها . تعتمد الأهمية النسبية لهاتين العمليتين على قوة الأمدصاص وسرعة تحلل المادة الكيميائية المعينة في التربة الزراعية .

يمكن أن يوصف التحلل الأحيائي للمواد الكيميائية في حالة الأمدصاص بمعادلات بسيطة تعبر عن نمذجة الأيض أو معدل اختفاء المادة الأساس . إن المعادلات المستعملة عادة هي معادلة مونود Monod للأيض المرتبط بالنمو الأحيائي ومعادلة مايكلس - منتن Michaelis - Menten للأيض غير المرتبط بالنمو الأحيائي والتعبيرات البسيطة لحركيات من درجة الصفر أو الدرجة الأولى (Giese , 1969) .

من المهم ملاحظة أن المعادلات التي تصف الأيض تغفل عددا كبيرا من التداخلات الأحيائية التي تحصل في التربة الزراعية . لذلك فان الظواهر الموصوفة تكون عادة مقتصرة على ما يحصل من أمدصاص أو تحلل مايكروبي أو امتصاص من قبل النباتات الموجودة في البيئة الزراعية .

فمثلا من الملاحظ أن هناك تغيرا في حركيات تحلل الفينانثرين Phenanthrene في حركيات الدرجة الأولى إلى حركيات الدرجة الثانية بارتفاع درجة الحرارة في التربة. كذلك هنالك تأثير لأنواع وكثافة الأحياء الدقيقة في التربة وتوفر المغذيات اللازمة للأيض فيها وخاصة توفر الرطوبة الكافية في التربة وعدم زيادة تركيز الأملاح فيها .

استعمال الأطيان العضوية Organoclays لزيادة أدمصاص المركبات المتعددة الحلقات في التربة الزراعية

تستعمل في هذه الطريقة الأطيان العضوية لتثبيت المركبات العضوية الكارهة للماء في التربة . المواد المستعملة في هذه الطريقة هي مركبات كاتيونية ذات فعالية سطحية متحدة مع أطيان سيليكات الألومنيوم لتكوين ما يعرف بالأطيان العضوية (Xu et al . 1997) . لا يحصل ادمصاص فعال لمعظم المركبات العضوية الكارهة للماء من قبل المعادن الطينية الموجودة بصورة طبيعية . السبب في هذا هو تميؤ الكاتيونات التبادلية اللاعضوية حول معادن الطين والذي يولد بيئة محبة للماء على أسطح الطين باستبدال هذه الكاتيونات اللاعضوية المتميئة بكاتيونات عضوية مثل مركبات الأمونيوم الرباعية Quaternary ammonium compounds يمكن تحويل أسطح الطين من محبة للماء إلى محبة للمركبات العضوية .

وهذه الأطيان العضوية الناتجة تزيد بدرجة كبيرة من القابليات الأدمصاصية لكثير من المركبات العضوية مثل النفثالين Naphthalene . يتم أنتاج الأطيان العضوية باستبدال الكاتيونات اللاعضوية التبادلية على سيليكات الطين بكاتيونات عضوية مثل مركبات الكيل بيريدينيوم Alkylpyridinium . يمكن أن تمتلك هذه الأطيان العضوية الناتجة صفات ادمصاصية متميزة جدا للمركبات العضوية اعتمادا على طبيعة كل من الكاتيونات العضوية والسيليكات الطينية المستعملة . تكمن أهمية الأطيان العضوية في معالجة المركبات المتعددة الحلقات بإمكانية أضافتها إلى التربة الزراعية لزيادة قابليتها في معالجة هذه المركبات .

استعمال النباتات الزراعية في معالجة المركبات المتعددة الحلقات

تتضمن المعالجة النباتية للمركبات المتعددة الحلقات عدة عمليات منها :

(1) الاستخلاص النباتي : وهو امتصاص المركب إلى داخل النسيج النباتي وبالتالي حش النباتات وتحويلها إلى دمن Compost .

(2) التطاير النباتي : تساعد النباتات والفعالية المايكروبية المرافقة لها في زيادة تطاير هذه المركبات من التربة الزراعية . يحصل هذا التطاير من المجموع الخضري للنبات أو من الجذور وكذلك من سطح التربة الزراعية .

(3) التحلل النباتي : تمتص النباتات هذه المركبات وتدخل في الأيض النباتي .

(4) التحال بالمحيط الجذري : تعمل الجذور بأفرازاتها أو بالأحياء الدقيقة المحيطة بها على تحلل هذه المركبات .

يرافق هذه العمليات أيضا تثبيت لهذه المركبات بوساطة :

(1) إدخال المركبات المتعددة الحلقات في تركيب دبال التربة الزراعية .

(2) حجز المركبات لا عكسيا في مكونات جدران

الخلايا النباتية المختلفة .

(3) بمضي الوقت تصبح هذه المركبات مثبتة لا عكسيا ضمن دقائق التربة . تمتلك التربة ثلاثة أطوار هي الصلب والسائل والبخار . معظم امتصاص النباتات لهذه المركبات يتم من الطور السائل ولكن قد يحصل بعض الامتصاص من طور البخار أيضا حيث تعتبر هذه المركبات شبه متطايرة ولكن التحلل المايكروبي للمركبات ذات الأوزان الجزيئية القليلة مثل النفثالين Naphthalene والأدمصاص القوي من قبل دقائق التربة للمركبات ذات الأوزان الجزيئية العالية مثل البايرين Pyrene والبنزانثراسين Benz (a) anthracene تجعل التطاير قليلا من التربة الزراعية .

تمت دراسة تأثير استعمال الحشائش ذات الجذور المتعمقة في معالجة المركبات المتعددة الحلقات باعتبار إن جذور هذه الحشائش تكون فعالة أكثر في تحفيز الأحياء الدقيقة في المحيط الجذري لكونها ذات طبيعة ليفية . هذه الجذور الليفية تعطي سطحا جذريا أوسع للأحياء الدقيقة وكذلك تزيد من التماس بين الجذور والتربة وقد تصل إلى عمق ثلاثة أمتار في التربة . يمكن أيضا استعمال حشائش المروج مثل الثيل لهذا الغرض لأنها تثبت التربة ضد التعرية وذات جذور ليفية كثيفة .

أضيف السماد الحيواني للتربة وتم تلويثها بالمركبات متعددة الحلقات :

Benz (a) anthracene , Chrysene , Benz (a) pyrene , and Dibenz(a,h) anthracene .

ثم زرعت بخليط من بذور الحشائش المعمرة . بعد نمو الحشائش لمدة 219 يوما وجد أن اختفاء هذه المركبات ارتبط بدرجة ذوبان المركب في الماء إذ إن المركب الأكثر ذوبانا هو الذي تحلل بدرجة أكبر .

في دراسة أخرى لتحلل المركبات المتعددة الحلقات باستعمال نباتات مختلفة منها الجت والحشيش السوداني أظهرت النتائج إن معدلات تحلل الأنثراسين Anthracene والبايرين Pyrene كانت أسرع في التربة المزروعة بهذه النباتات عنها في التربة غير المزروعة . من الواضح أن هذا الفرق في معدل التحلل يعود إلى أهمية الأحياء الدقيقة المتعايشة مع الجذور النباتية في المحيط الجذري Rhizosphere . ومن الاتجاهات الحديثة هو كلونة بعض جينات التحلل لمركبات معينة في هذه الأحياء الدقيقة وأمكن التعبير عن بعض من هذه الجينات في النسيج النباتي بالطرق المعروفة في الهندسة الوراثية .

المصادر

1. Adriano , D.C. , J.M. Bollage , W.T. Frankenberger , Jr., and R.C. Sims , editors . 1999 . Bioremediation of Contaminated Soils. Agronomy Monograph 37.American Society of Agronomy . Madison , Wisconsin .

2. Andrsen , R.,G. Buchi ,B. Kobbe ,and A.L. Demain. 1977. Secalonic acids D and F are toxic metabolites of Aspergillus aculeatus .J. Org. Chem. 42:352-353.

3. Berteigem , M., Y. Lefevre , and C. Rose . 1988 .Accumulations of organic pollutants (PAII) in organic layers of soils : Possible relation with forest decline . European Journal for Pathology 18(5) :310-318 .

4. Bilgrami , K.S. , and R.N. Verma . 1981 . Physiology of Fungi . Second revised edition . Vikas Publishing House . New Delhi . India.

5. Bollag , J. M. , J. Dec , and P.M. Huang . 1998 .Formation mechanisms of complex organic structures in soil habitats . Advances in Agronomy 63:237-266 .

6. Boyd .C.E. 2000. Water Quality . Kluwer Academic Publishers . Boston.

7. Bronk , J.R. 7999 . Human Metabolism . Addison Wesley Longmam .Essex . England .

8. Chesworth , J.M. , T. Stuchbury , and J. R. Scaife . 1998. An Introduction to Agricultural Biochemistry . Chapman and Hall . London.

9. Cunningham , S.D. , T.A. Anderson , A .P. Schwab , and F. C. Hsu.1996 . Phytoremediation of soils contaminated with organic pollutants .Advances in Agronomy 56:55-114 .

10. Doran , J.W. , M. Sarrantonio , and M.A. Liebig .1996 . Soil health & sustainability . Advances in Agronomy 56:1-54 .

11. Douds , D.D. ,L. Galves , M. Franke – Snyder , L. Reider , and L.E.

Drinkwater .1997. Effect of compost addition & crop rotation piont upon VAM fungi . Agr. Ecosy . Env. 65:257-266.

12. Eghball , B.2002. Soil properties as influenced by plosphorus- and nitrogen based manure & compost applications . Agronomy J .94:128-135 .

13. Elliot , L. F. , and D. E. Stott . 1997. Influence of no-till cropping system on microbial relationships . Advances in Agronomy 60:121-147.

14. Forsyth . W.G .C. 1964. Physiological aspects of curing plant products. Annual Review of Plant Physiology 15:443-450.

15. Friend , J. , and Threlfall ,D.R. 1976 . Biochemical Aspects of Plant Parasite Relationships . Academic Press. London .

16. Ghanem ,I. , S. Bali ,and F. Mohamad . 1997 . Movment of ^{14}C-carbofuran in a silt clay soil . Envirommental Behaviour of Crop Protection Chemicals : Proceedings of an international symposium on the use of nuclear & related techniques for studying environmental behaviour of Biological Indicators of Siol Health . CAB International . Wallingford ,Oxon. U.K.

27. Raven , P.H. , and Helena Curtis .1970 . Biology of Plants . Worth Publishers . New York .

28. Robinson , T. 1963 . The Organic Constituents of Higher Plants . Burgess Publishing Co. Minneapolis . Minnesota .

29. Scow , Kate M., and Carol R. Johnson . 1997. Effect of sorption on biodegration of soil pollutants . . Advances in Agronomy 58:1-56.

crop protection chemicals . International Atomic Energy Agency . Vienna .Austria .

17. Giese , A. C, 1969 . Cell Physiology . Third edition . Saunders Co.Philadelphia .

18. Goss , J, A. 1973. Physiology of Plants & Thier Cells . Pergamon Press.New York .

19. Hester ,R.E. , and R.M. Harrison ,editors . 1997. Contamimated Land & its Reclamation . Issues in Environmental Science & Technology 7. The Royal Society of Chemistry . U.K.

20. Hodges .L. 1977 . Environmental Pollution. Second edition . Holt , Rienhart & Winston . New York .

21. Johnston, A.E. 1997. The value of long – term field experiments in agricultural , ecological , and environmental research . Advances in Agronomy 59:291-333 .

22. Magdoff , F., L. Lanyon , and B.Liebhart .1997. Nutrient cycling ,transformations , and flows:Implications for a more sustainable agriculture . Advances in

Agronomy 60:1-73 .

23. Mc Laren , A,D., and G.H. Peterson ,editors.1967. Soil Biochemistry. Edward Arnold . London .

24. Millar , C.E. 1955. Soil Fertility . Chapman & Hall . London .

25. Morselli , L.,and S.Zappoli.1988. PAH determination in samples of environmental intreset. Science of Total Environment 73(3):257-266.

26. Pankhurst , C. , B.M. Doube , and V.V.S.R. Gupta , editors.1998 .

Treatment of polycyclic aromatic hydrocarbone in agriculture systeme / Review

Muaiayd A.Younis*

*College of Agriculture , University of Baghdad

Abstract

This review covers different agricultural metheds to deal with polycyclic aromatic hydrocarbons considered pollutansts . The review also included the different sources of these compounds in the agricultural systems .