مجلة جامعة تشرين للبحوث والدراسات العلمية – سلسلة العلوم الأساسية المجلد (33) العدد (1) 2011
Tishreen University Journal for Research and Scientific Studies - Basic Sciences Series Vol. (33) No. (1) 2011

استخدام شبكة دولية لرصد المركبات الهيدروكربونية الكلورية في المياه البحرية السورية

الدكتور سيف الدين نور الدين*
الدكتور أحمد قره علي**
الدكتورة ازدهار عمار***
الدكتور غياث عباس****
الدكتور محمد بكر*****
عزت عربية******
أسامة عبدو*******

(تاريخ الإيداع 7 / 9 / 2010. قُبِل للنشر في 16 / 2 / 2011)

□ ملخّص □

يرمي البحث إلى تقدير مستوى الملوثات الهيدروكربونية الكلورية على طول الشاطئ السوري من خلال استخدام نوعين من البلح البحري Musless هما: *Mytilus galloprovincialis Brachidontes variabilis* كمجمعات حيوية (كائنات رصد) للملوثات. نفذ المشروع خلال العام 2007 في إطار تعاون علمي متوسطي واسع، اعتمدت فيه شبكة رصد دولية في مراقبة التلوث في ثلاث محطات مختارة من الشاطئ السوري هي الحميدية، اللاذقية والبسيط باستخدام أقفاص تحتوي على أفراد حية تنتمي إلى النوعين المذكورين أعلاه، تم جمعها من الشاطئ اللبناني واليوناني والسوري. أظهرت النتائج فعالية هذه الشبكة في رصد الملوثات العضوية في البيئة البحرية، إذ أشار التوزع الإجمالي لمركبات الـ د.د.ت (DDT) أن محطة الحميدية كانت ملوثة بمقدار الضعف(10.31 ng/g) مقارنة مع محطتي اللاذقية والبسيط إذ سجلت القيم (5.46, 5.5ng/g) على الترتيب، أما تراكيز مركبات β HCH, p,p' DDE فكانت الأكثر ارتفاعاً في محطتي الحميدية ورأس البسيط، كما سجل الأندرين Endrin تراكيز مرتفعة نسبياً في المحطات نفسها. في حين كانت محطة اللاذقية الأكثر غنى بمركبات HCB, Endosulfane و p,p' DDD وأما مركبات (PCBs) فقد أظهرت تراكيز مرتفعة لمركبات PCB-153, PCB-194, PCB-128, PCB-199 في النسيج الرخو للنوع *Brachidontes variabilis* على الترتيب من اليسار إلى اليمين في محطة رأس البسيط مقارنة مع المحطتين الأخريين.

الكلمات المفتاحية: رصد التلوث في الشاطئ السوري، الأقفاص، الرخويات، التلوث العضوي، المركبات الهيدروكربونية الكلورية، المبيدات.

* أستاذ، قسم الكيمياء ، كلية العلوم، جامعة تشرين – اللاذقية، سورية.
** مدرس، قسم الكيمياء البحرية، المعهد العالي للبحوث البحرية، جامعة تشرين – اللاذقية، سورية.
*** مدرسة، قسم البيولوجيا البحرية، المعهد العالي للبحوث البحرية، جامعة تشرين – اللاذقية، سورية.
**** مدرس، قسم الكيمياء البحرية، المعهد العالي للبحوث البحرية، جامعة تشرين – اللاذقية، سورية.
***** أستاذ، قسم البيئة، كلية العلوم، جامعة دمشق ، سورية.
****** عضو هيئة فنية – قسم البيولوجيا البحرية، المعهد العالي للبحوث البحرية، جامعة تشرين – اللاذقية، سورية.
******* عضو هيئة فنية – قسم الكيمياء البحرية، المعهد العالي للبحوث البحرية، جامعة تشرين – اللاذقية، سورية.

مجلة جامعة تشرين للبحوث والدراسات العلمية - سلسلة العلوم الأساسية المجلد (33) العدد (1) 2011
Tishreen University Journal for Research and Scientific Studies - Basic Sciences Series Vol. (33) No. (1) 2011

Using an International Monitoring Net for Hydrocarbon Chlorinated Compounds at Syrian Sea Water

Dr. Seif Noureddin[*]
Dr. Ahmad Kara Ali[**]
Dr. Izdihar Ammar[***]
Dr. Ghaias Abbass[****]
Dr. Mohammad Baker[*****]
Izzat Arabiah[******]
Osamah Abdow[*******]

(Received 7 / 9 / 2010. Accepted 16 / 2 / 2011)

□ ABSTRACT □

This study aims to estimate the level of hydrocarbon chloride pollutants at Syrian coast in two kinds of mussels: Brachidontes Variabilis, and Mytilus galloprovincialis (monitoring organisms). This project has been achieved in 2007 with the corporation of many specific marine research centers (Mediterranean corporation). These two kinds of organism were collected from Lebanese, Greece and Syrian coasts; then, they are put in cages to be fixed later at three zones of the Syrain coast (al-Hamidia, Ras-Albassit, Lattakia City). The results showed the efficiency of these cages to observe the organic pollutants in marine water. Al-Hamidia Zone was doubly polluted with DDTs (10.31 ng/g) comparatively with other studded zones. While the concentrations of DDE, BHCH, p, p, and Endirn were higher in al-Hamidia and al-Bassit Zone, the Lattakian satiation was the most polluted zone with Endosulfane, HCB, and p, p, DDD. The PCBs compounds in Brachidontes variabilis were as suite: PCB-194, PCB-128, PCB-199, PCB-153, which they are the most concentrated in Brachidontes variabilis.

Keywords: Pollution Monitoring of Syrian Coasts, Cages, Mollusks, Organic Contaminants, Chlorinated Hydrocarbons, Pesticides.

[*] **Professor, Department of Chemistry, Faculty of Science, University of Tishreen University, Lattakia, Syria.**
[**] **Assistant Professor, Department of Marine Chemistry, Higher Institute of Marine Research, University of Tishreen University, Lattakia, Syria.**
[***] **Assistant Professor, Department of Marine Biology, Higher Institute of Marine Research University of Tishreen University, Lattakia, Syria.**
[****] **Assistant Professor, Department of Marine Chemistry, Higher Institute of Marine Research, University of Tishreen University, Lattakia, Syria.**
[*****] **Professor, Department of Environment, Faculty of Sciences, University of Damascus, Damascus, Syria.**
[******] **Lab. Staff Member, Department of Marine Biology, Higher Institute of Marine Research, University of Tishreen, Lattakia, Syria.**
[*******] **Lab. Staff Member, Department of Marine Chemistry, Higher Institute of Marine Research, University of Tishreen, Lattakia, Syria.**

مقدمة:

تقع معظم مشاكل التلوث في البحر المتوسط في المنطقة الشاطئية وهي بالتالي تخرب بشكل أساسي الأنظمة البيئية الشاطئية، لذا فإن الهدف الأساسي لهذا البحث هو تقدير مستوى الملوثات الهيدروكربونية الكلورية على طول الشاطئ السوري من خلال استخدام مجمعات حيوية (كائنات رصد). وقد سمح تنفيذ هذا المشروع بتعاون علمي متوسطي واسع حيث جمع عدة مراكز بحثية متخصصة بعلوم البحار. شارك المعهد العالي للبحوث البحرية (جامعة تشرين، اللاذقية، سورية) في هذا المشروع. يقوم تعبير أو مفهوم المراقبة الحيوية Biomonitoring المستخدم في هذا البحث على قدرة الرخويات على تركيز الملوثات الكيميائية في نسجها من خلال معامل نسبي يرتبط بقدرتها الحيوية (Andral *et al.*, 2004, Galgani *et al.*, 2005). يوجد نوعان من التقنيات المطورة: البعض يستخدم الجماعات الحية المحلية من الرخويات الطبيعية أو المستزرعة (مراقبة حيوية حيادية، حالة RNO في فرنسا)، فيما يعتمد الآخرون على نقل أفراد من مزرعة مرجعية (مراقبة حيوية فعالة). الجماعات الطبيعية من الرخويات غير موجودة على طول الشاطئ المتوسطي. نشير هنا إلى أنه تمّ استخدام التقنيتين المذكورتين في المحطات السورية المدروسة في هذا البحث. استخدم البروتوكول التجريبي المنشور من قبل IFREMER، المتعلق بشبكة المجمعات الحيوية (RINBIO) في البحر المتوسط (Noureddin S.et al ، B. ANDRAL)، لتنفيذ هذا البحث. كان الهدف من هذه الشبكة هو متابعة التغيرات المكانية والزمانية لمستويات الملوثات الهيدروكربونية الكلورية في المجال الوسطي لتحديد مختلف حمولات الملوثات المؤثرة في كل وحدة للمرجع الجغرافي للـ SDAGE (Schéma Directeur d'Aménagement et de Gestion des Eaux). وهناك عدة أنماط من الملوثات العضوية هي موضع البحث مثل بعض الهيدروكربونات الكلورية: مبيدات كلورية و(PCBs).

لقد اعتمد الرخوي *Mytilus galloprovinciali* في البروتوكول التجريبي للـ IFREMER في المراقبة الحيوية لتمتعه بالخصائص المناسبة لهذا النوع من الدراسات. لكن غياب هذا النوع في المياه السورية واللبنانية دفع الفريق السوري إلى اقتراح استخدام نوع آخر مستوطن هو النوع *Brachidontes variabilis*، إلى جانب النوع *Mytilus galloprovincialis*. ينتشر النوع *Brachidontes variabilis* بشكل جيد وبغزارة مرتفعة على المستندات القاسية لشواطئ شرقي المتوسط، وقد شكل هدفاً للعديد من الدراسات المتعلقة بالملوثات العضوية Shiber,1978; Kayal, 1981; Saleh, 1998; Saker *et al.* 1998 [a,b]; (Kourini *et al.*, 2000; Ammar, 2000; Nakhlé *et al.*, 2006,) و(بدور، 2009) وهو يشكل بديلاً جيداً. وقد أظهرت النتائج أن النوع الرخوي *Brachidontes variabilis* مؤشر حيوي Bioindicator جيد لتلوث البيئة البحرية السورية بهذه الملوثات. بالإضافة إلى ذلك، تؤكد الكثير من الدراسات وجود تأثير للملوثات الكلورية العضوية في الرخويات على المستوى النسيجي والخلوي Cellular وضمن الخلوي Sub-Cellular (جسيمات حالة، مادة وراثية) (Moore, et al, 2006 ,Dimitriadis, 2003)، أما على مستوى الجماعات، فإن التأثيرات الحاصلة تشمل تغيرات في الغزارة Abundance، الكتلة الإحيائية Biomass، وانخفاض في مستوى التكاثر، حيث تؤكد العديد من الأبحاث على التأثيرات الفعلية للملوثات في دورة حياة الأحياء البحرية مثل تثبيط نمو الغدة التناسلية عند الأفراد البالغة، تراكيز مرتفعة للملوثات في الأنسجة والبيوض، هلاك أفراد فتية إما بسبب نقص في الأكسجين نتيجة تدفق الملوثات، وإمّا من خلال تأثيرات فيزيولوجية تتجلى في النمو البطيء، أضف إلى ذلك الموت الجماعي أو ظهور تأثيرات سمية غير مميتة

في الصغار بعد توضعها في تماس مباشر مع الرسوبيات السطحية الملوثة (Chu, 1994, Bayne et al, 1978 Kuhnhold et al, 1978,)، أضف إلى ما تسببه من تخريب للمستندات القاعية في مناطق المصبات (Barry &Yevich,1975, Young,1964).

أهميته البحث وأهدافه:

1. تطوير شبكات مراقبة التلوث ورصد الملوثات في البيئة البحرية.
2. اعتماد تقنية جديدة وهي تقنية الأقفاص، المحتوية على كائنات بحرية مناسبة، بما يتوافق مع الاتجاهات الجديدة المطروحة في برامج رصد الملوثات على المستوى الدولي.

طرائق البحث ومواده:

يتميز النوع *Brachidontes variabilis* بأنه ساكن تقليدي للمستندات الصلبة، ويعيش في المياه الضحلة قليلة العمق، يلتصق بشكل أساسي على شكل تجمعات على الصخور والحصى، ويستطيع أن يغطي صخوراً كاملة ليشكل "mytilid bed" قوقعة الرخوي متطاولة (20–30 سم) ذات لون أسمر مائل للبنفسجي من الخارج وبنفسجي من الداخل ويصبح اللون أبيض في المنطقة البطنية. وهو نوع مهاجر من البحر الأحمر ودخل إلى البحر المتوسط بعد فتح قناة السويس. وهو يوجد في كل المستندات القاسية في الشاطئ السوري وبغزارة مرتفعة، وبالتالي فكتلته الحيوية مرتفعة نسبياً في تلك المناطق.

جمعت العينات الشاهدة من النوع الرخوي *Brachidontes variabilis* من الشاطئ اللبناني، وقد تم اختيار الأفراد بأحجام متقاربة وظروف بيئية واحدة، أما بالنسبة لعينات النوع *Mytilus galloprovincialis* فقد تمّ جلبها من محطة زراعة بحرية لهذا النوع من اليونان. تمّ قياس تراكيز العناصر النزرة والملوثات العضوية المدروسة في عينات المقارنة من قبل فريق عمل معهد الـ IFREMER، اعتبرت قيماً مرجعية لعينات المقارنة.

- الأعمال البحرية:

1- مواقع الدراسة:

تم اختيار ثلاث محطات موزّعة على طول الشاطئ السوري (شكل 1) من أجل تنفيذ عملية المراقبة الحيوية باستخدام تقنية أقفاص الرخويات، وضعت الأقفاص في المحطات البحرية بتاريخ 2007/5/21؛ على عمق تراوح ما بين 20–30 متراً وهذه المحطات هي: الحميدية بالقرب من الحدود اللبنانية وفق الإحداثيات (35.51.604E) شرقاً و (34.44.379N) شمالاً، واللاذقية بالقرب من المعهد العالي للبحوث البحرية ممثلة منطقة وسطى من الشاطئ السوري وفق الإحداثيات (35.43.829E, 35.35.661N)، في حين تقع المحطة الثالثة في منطقة رأس البسيط شمال الشاطئ السوري (35.49.519E, 35.51.66N). ووزعت أفراد النوعين*Brachidontes variabilis* و *Mytilus galloprovancialis* على الأقفاص المستخدمة، وقد وضعت أربعة أقفاص في نقاط متباعدة بعضها عن بعض في كل محطة من هذه المحطات (جدول 1).

يذكر أن وضع الأقفاص قد تم بالتعاون مع فريق عمل معهد الـ Ifremer، وفقاً للبروتوكول المتّبع لديه وبواسطة سفينة البحوث البحرية الفرنسية "l'Europe".

شكل (1): مواقع المحطات البحرية الخاصة بالأقفاص الموضوعة في المياه الشاطئية السورية على خارطة "Google Earth".

جدول (1): إحداثيات المحطات البحرية الخاصة بالأقفاص الموضوعة في المياه الشاطئية السورية.

المحطة	الموقع الجغرافي	اسم النوع	خطوط الطول والعرض شمال وشرق المنطقة	
ميتيميد سورية 1	الحميدية	*Brachidontes variabilis*	**N** 35 86.0067	**E** 34.73965
	الحميدية	*B. variabilis*	**N** 35.8597	**E** 34.740083
	الحميدية	*Mytilus galloprovancialis*	**N** 35.8594	**E** 34.7406
	الحميدية	*B. variabilis* + *M. galloprovancialis.*	**N** 35.859183	**E** 34.741717
ميتيميد سورية 2	اللاذقية	*B. variabilis*	**N** 35.730483	**E** 35.59435
	اللاذقية	*B. variabilis*	**N** 35.73165	**E** 35.596267
	اللاذقية	*Mytilus galloprovancialis*	**N** 35.733067	**E** 35.596
	اللاذقية	*B. variabilis* +	**N** 35.734017	**E** 35.5958

		M. galloprovancialis		
ميتيميد سورية 3	**رأس البسيط**	*B. variabilis*	**E** 35.861	**N** 35.825317
	رأس البسيط	*B. variabilis*	**E** 35.861317	**N** 35.826717
	رأس البسيط	*B. variabilis*	**E** 35.861783	**N** 35.827083
	رأس البسيط	*B. variabilis* + *M. galloprovancialis*	**E** 35.861833	**N** 35.828133

انتشلت الأقفاص البحرية من مواقعها يومي 10 و11/ أيلول/ 2007، بواسطة الغطس وباستخدام جهاز GPS تفاضلي. واستردت الأقفاص الاثنا عشر التي وضعت بتاريخ 2007/5/21 في المحطات الثلاث سابقة الذكر وبنسبة استرداد بلغت 100% للأقفاص.

2- الأعمال المخبرية:

نقلت العينات بعد كل يوم عمل بحري إلى المخبر من أجل معالجتها. خلطت عينات النوع الواحد لكل محطة، بعضها مع بعض واعتبرت وحدة متكاملة ممثلة للمحطة المدروسة. كما حسبت نسبة النفوق مباشرةً عند فتح الأقفاص المستردة.

- نزعت الكائنات من قواقعها باستخدام مشرط من الفولاذ غير قابل للصدأ مع الانتباه لعدم الإضرار بالجسم الرخوي. تم التخلص من خيوط النسالة Byssuss في حين تم تنشيف القسم اللحمي باستخدام قمع بوخنر من البورسلين.
- عند الانتهاء من تنشيف العينات، تمّ تعبئة أربع عبوات سعة 90 مل (مغسولة مسبقاً بحمض الآزوت عالي النقاوة وبنسبة ثلاثة أرباع لكل واحدة)، ثم وضعت ورقة من الألمنيوم المعالج مسبقاً بين الجزء الزجاجي والغطاء البلاستيكي. سجلت المعطيات مباشرة على أوراق لاصقة موضوعة على كل عبوة قبل وضعها في الجمادة لتجميدها لحين إجراء التحاليل الكيميائية.
- حدد متوسط الوزن الجاف للأصداف والوزن الجاف للجزء اللحمي، **كما حدد المؤشر الشرطي Condition index** اعتباراً من هذه القيم. بعد كل طلعة بحرية، تمّ تجفيف الأصداف عند الدرجة 60°م مباشرة بعد العودة إلى المخبر، ثمّ تمّ وزنها. وبتقسيم الكتلة الإجمالية على عدد الأفراد نحصل على متوسط الوزن الجاف لكل عينة ضمن المجموعة. جفف الجزء اللحمي في العبوات المأخوذة على البارد ووزن في المخبر، وبتقسيم الكتلة الإجمالية على عدد الأفراد نحصل على متوسط الوزن الجاف لكل فرد في المجموعة.

- استخلاص العينات:

تمّ تحليل هذه الملوثات باستخدام طريقة التحليل المعتمدة من قبل(UNEP/MAP 1996) وفق التالي: أخذ 10 غرامات من العينة الرطبة ومزجت مع ثلاثة أضعاف وزنها من كبريتات الصوديوم اللامائية، ثم تمت مجانستها تماماً ووضعت في خرطوشة نظيفة من السيللوز. نقلت الخرطوشة إلى جهاز سكسوليه وأضيف إليها قبل البدء بعملية الاستخلاص (50µl) من المحلول العياري الداخلي internal standard الذي يحتوي

على l(µg/µ 0.1 من 10,9)–ثنائي هيدروانتراسين (9,10-dihydroanthracene) من أجل القطفة الثانية وذلك لمعرفة النسبة المئوية للاسترجاع. يجري استخلاص العينة باستخدام (250ml) من مزيج ن–هكسان + ثنائي كلور ميتان بنسبة (50:50) لمدة 8 ساعات وبحيث تكون دورة المذيب في جهاز سكسوليه حوالى 10 دقائق. بعد انتهاء عملية الاستخلاص أضيف إلى دورق الاستخلاص (20ml) من محلول KOH (0.7M) و (30ml) من الماء المقطر واستمرت عملية الاستخلاص لمدة ساعتين من أجل تصبن الليبيدات. نقل محتوى دورق الاستخلاص إلى قمع فصل واستخلص باستخدام (90ml) من الهكسان. كررت عملية الاستخلاص مرتين باستخدام (50ml) من ن–الهكسان في كل مرة. جمعت الخلاصات ورشحت من خلال الصوف الزجاجي وكبريتات الصوديوم اللامائية. بخرت الخلاصة بعد انتهاء عملية الاستخلاص بواسطة المبخر الدوار حتى الحجم (15ml) بحيث لم تتجاوز درجة حرارة الحمام المائي $30\ ^{\circ}C$، جففت الخلاصة بواسطة كبريتات الصوديوم اللامائية، ثم بخرت تحت تيار لطيف من الأزوت النقي حتى الحجم من 5 - 4 (ml). أصبحت العينة بذلك جاهزة للتحليل اللاحق (تنقية وفصل وتحليل على جهاز الكروماتوغرافية الغازية المترافق مع كاشف مطيافية الكتلة جهاز GC-MS.

- تنقية المستخلصات وتجزئتها:

اعتمدت لهذه الغاية مبدأ الكروماتوغرافيا الامتزازية على السيليكا جيل، وذلك باستخدام عمود زجاجي (سحاحة زجاجية سعتها (50ml) وقطرها الداخلي (1cm) مجهزة بصنبور)، جهّز بالطريقة الرطبة وفق الترتيب الآتي: وضعت في أسفله قطعة من الصوف الزجاجي وملء بـ ن–هكسان وأضيف (17g) من الفلوريسيل المنشط لمدة 12 ساعة على الدرجة 120 والمخمل بـ0.05% ماء مقطر منزوع الشوارد وأخيراً (1ml) من Na_2SO_4 اللامائية لمنع تشوه سطح العمود. ثم جرى تمليص الفحوم الهيدروجينية باستخدام ن–هكسان + ثنائي كلورميتان كطور متحرك، وبناءً عليه تمَّ فصل ثلاث قطفات هي: القطفة الأولى (F_1): تضم بعض المبيدات الكلورية العضوية ومركبات الـPCBs، وتمَّ الحصول عليها بتمليص العمود بـ70ml من ن–هكسان. القطفة الثانية (F_2): المبيدات الكلورية العضوية وتمَّ الحصول عليها بتمليص العمود بـ 30ml من مزيج ن–هكسان + ثنائي كلورميتان وبنسبة (10:90). جمع المذيب المملص في كل قطفة، وتم تركيزه بتيار خفيف من النيتروجين الجاف والنقي حتى الحجم 1ml، بهدف تحليله بتقانة الكروماتوغرافيا GC-MS.

- **تحديد تراكيز الملوثات العضوية في النوع *Brachidontes variabilis*:**

التقانة المستخدمة في التحليل:

تم التحليل الكيفي والكمي للخلاصات النهائية للعينات المدروسة باستخدام تقانة الكروماتوغرافية الغازية المترافقة بكاشف مطيافية الكتلة gas chromatography/ mass spectrometry (MS/GC) باستخدام جهاز GC من نوع Packard - Hewlett - موديل 5890 المرتبط بكاشف مطيافية الكتلة Hp 5970. ويعمل بنظام درجة حرارة ثابتة، وبنظام البرمجة الحرارية. تمَّ استخدام عمود شعري من الزيوت السيليكونية من نوع (DB-5) الطور الساكن 5% فينيل ميتيل السليكون، أبعاده 30m × 0.32mm. i. d. وتبلغ سماكة الطور السائل 0.25µm. استخدم غاز

الهيليوم He نقاوته 99.999 بمثابة الغاز الحامل وبسرعة تدفق قدرها 2ml/min، وأجريت عملية الفصل وفق البرنامج الحراري الآتي:

70 C° 4 °C/mi 280 °C Iso thermal (20min)

حقنت العينات بتقانة split/split less وبلغت درجة حرارة الحاقن 250 ˚C حجم الحقن مقداره 1µl من مستخلص كل عينة باستخدام حاقن آلي ميكروي بهدف التحليل. تمت عملية التحليل الكيفي Qualification بالطريقة العيارية وذلك بمقارنة أزمنة احتفاظ مركبات العينة بأزمنة احتفاظ مركبات عياريه محددة الهوية والتركيز لمزيج من المركبات الـ PAHs، مصدرها الوكالة الدولية للطاقة الذرية، مخبر البيئة البحرية موناكو. تمت عملية التحديد الكمي Quantification بتحديد التراكيز الحقيقية للمركبات بالاعتماد على مردود الاستخلاص والذي بلغ 92.2% للعينات ويحسب التركيز من العلاقة:

$$C(ng/g) = \frac{C_1 . A . V_{ext}(ml) . 1000}{A_{st} . V_{inj}(\mu l) . m . R}$$

C_1: تركيز المركب العياري **(ng/µl)** **A_{st}:** مساحة قمة المركب العياري

A: مساحة قمة المركب في العينة **V_{inj}:** حجم العينة المحقونة **(µl)**

V_{ext}: حجم الخلاصة **(ml)**. **m:** الوزن الجاف للعينة الرسوبية **(g)**

R: مقدار استرداد لـ (2,4,5 TCB)

النتائج والمناقشة:

تراوح عدد القواقع المستخدمة في التحاليل الكيميائية مابين 53 و 85 فرداً (الجدول 2)، بينما تراوح الوزن الجاف للعينات بين 81.3 و 129.05 غرامات (الجدول 2)، وقد كانت القيمة الدنيا في موقع اللاذقية، حيث وجد أخفض عدد من العينات وهذا يشير إلى أن العينات المأخوذة من الموقع الأخير هي الأكبر حجماً. وبالمنحى نفسه كان الوزن الجاف للنسيج الرخو للأفراد يتراوح بين 4.07 و 8.04 غرامات (الجدول 2). لقد كان المؤشر الشرطي متماثلاً إذ كانت قيمته 0.06 في المواقع الثلاثة مما يشير بشكل واضح إلى تماثل الشروط البيئية في هذه المناطق. بينما كان هذا المؤشر متراوحاً بين 4 و12 في المواقع اللبنانية.

الجدول (2): النسبة المئوية للأفراد النافقة، عدد الأفراد، وزن القوقعة، الوزن الجاف، المؤشر الشرطي، النسبة المئوية للمادة الجافة

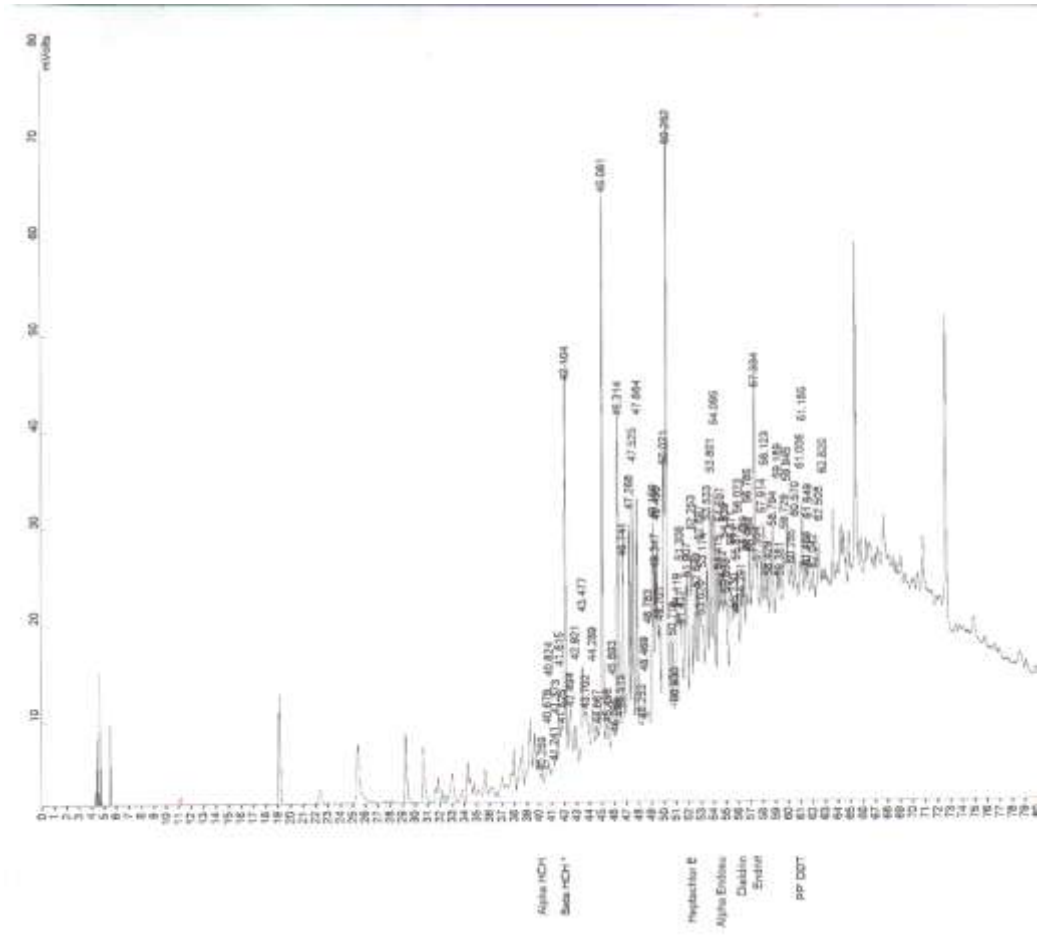
المحطة	الموقع الجغرافي	العمق (m)	زمن وضع العينات وزمن استرجاعها	عدد الأفراد	معدل الوفيات (%)	النسبة المئوية للمادة الجافة (%)	المؤشر الشرطي	الوزن الجاف (g.)	وزن القوقعة (g.)
العينات الشاهدة						18.80	0.07	7.04	105.4
ميتيميد – سورية 1	**الحميدية**	30.50	21/5-	85.5	15.85	19.90	0.06	7.40	118.10

						11/9/2007			
129	8.04	0.06	17.60	11.72	53.5	21/5-10/9/2007	29.90	**اللاذقية**	**ميتيميد – سورية 2**
81.3	4.74	0.06	19.00	15.38	71.0	21/5-10/9/2007	30.60	**رأس البسيط**	**ميتيميد – سورية 3**

كان الاختلاف في معدل نفوق أفراد النوع *Brachidontes variabilis* واضحاً بالنسبة إلى منطقة اللاذقية حيث بلغ 11.72% بينما وصل إلى القيمة 15.38% في منطقة رأس البسيط و15.85% في منطقة الحميدية. في حين سجل حدوث نفوق كامل لأفراد النوع *Mytilus galloprovancialis* في كل الأقفاص المزروعة في المياه السورية.

تراكيز المبيدات الكلورية:

لوحظ توزع مزيج من المبيدات الكلورية في المواقع المدروسة كما هو موضح بالشكل (2) (كروماتوغرام المبيدات)



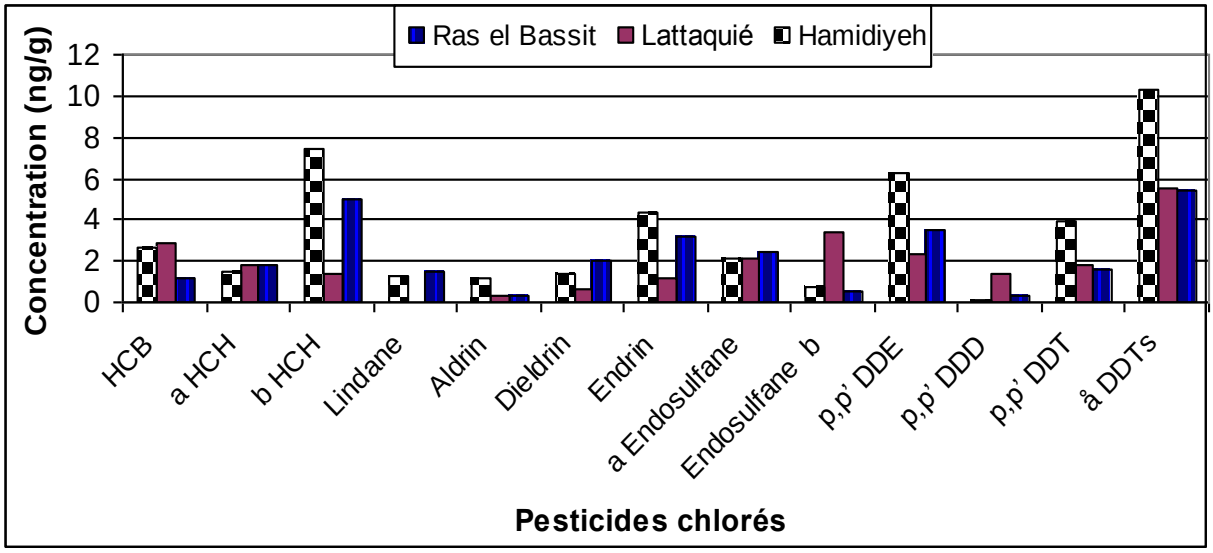
الشكل (2): كروماتوغرام يبين توزع المبيدات في منطقة اللاذقية

يظهر الشكل (3) تغيرات تراكيز مختلف المبيدات الكلورية؛ إذ يمكن أن نلاحظ وجود مختلف المركبات الكلورية في العينات المدروسة، ولكن لابد من الإشارة إلى غياب مركب الليندان Lindane في محطة اللاذقية. هناك أيضاً ملاحظة عامة هي وجود اختلافات مكانية هامة جداً بين المحطات الثلاث بالنسبة إلى معظم المركبات

المدروسة. تشير نتائج توزع إجمالي مركبات د.د.ت (DDT) إلى أن محطة الحميدية كانت ملوثة بمقدار الضعف بمركبات DDTs (10.31ng/g) مقارنة مع اللاذقية والبسيط وقد سجلت القيم (5.46, 5.5ng/g) على الترتيب. أما تراكيز مركبات β HCH, p,p' DDE فكانت الأكثر ارتفاعاً في محطتي الحميدية ورأس البسيط، وقد سجل الأندرين Endrin تراكيز مرتفعة نسبياً في المحطات نفسها. في حين كانت محطة اللاذقية الأكثر غنى بمركبات HCB, Endosulfane و p,p' DDD , (الجدول 3).

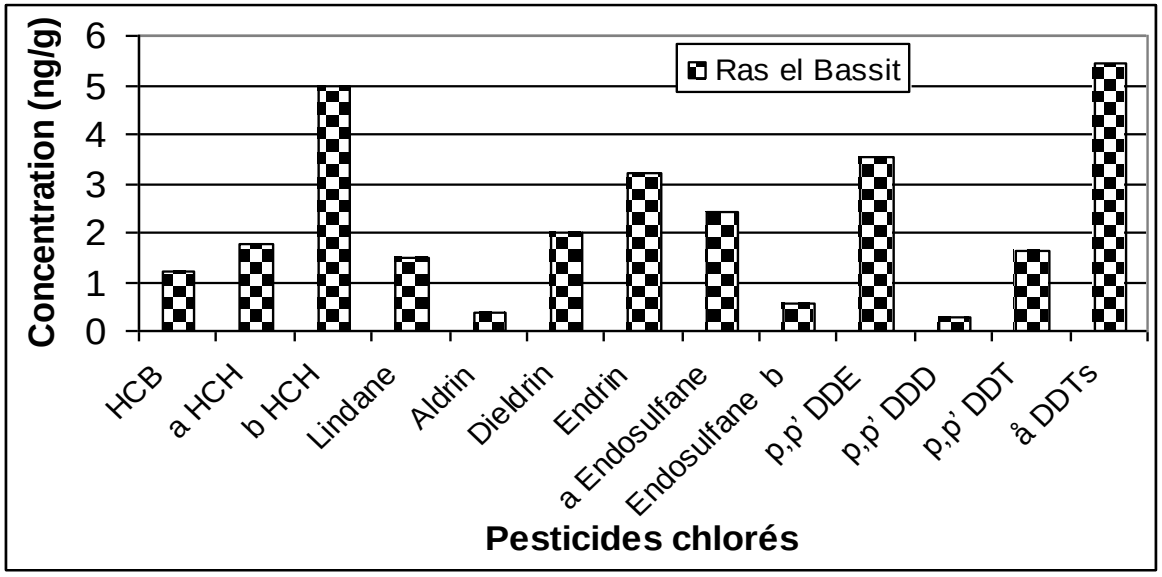
الجدول (3): تراكيز المبيدات الكلورية في العينات المدروسة في المحطات الثلاث

المحطة / المبيدات الكلورية	ميتيميد – سورية 1	ميتيميد – سورية 2	ميتيميد – سورية 3
	الحميدية (ng/g dw.)	اللاذقية (ng/ g dw.)	رأس البسيط (ng/ g dw.)
HCB	2.69	2.85	1.2
α HCH	1.52	1.76	1.78
β HCH	7.48	1.33	4.965
Lindane	1.25	0	1.51
Aldrin	1.12	0.32	0.355
Dieldrin	1.41	0.65	2.01
Endrin	4.33	1.22	3.2
α Endosulfane	2.11	2.16	2.44
β□Endosulfane	0.78	3.43	0.54
p,p' DDE	6.29	2.31	3.53
p,p' DDD	0.14	1.41	0.3



الشكل (3): توزع مركبات المبيدات الكلورية في النسيج الرخو للنوع *Brachidontes variabilis* وفي مختلف المحطات المدروسة

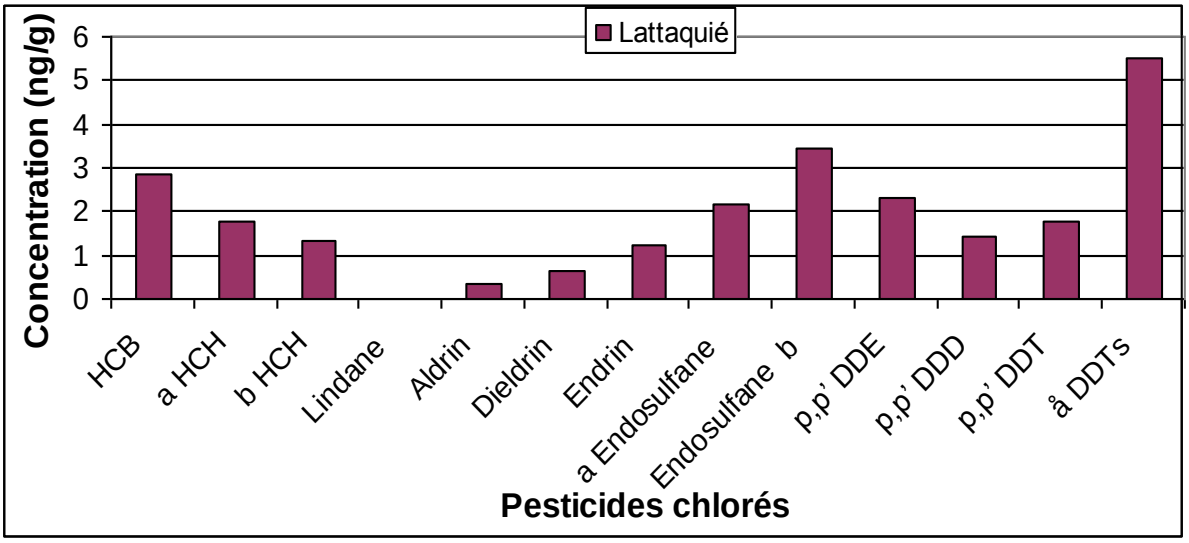
توضح الأشكال (3، 4، 5) توزع المبيدات الكلورية في كل من المحطات الثلاث. ففي محطة رأس البسيط (الشكل 4) كان β HCH هو المركب الأكثر وجوداً مع قيمة قريبة من 5ng/g، يليه مركب p,p' DDE ثم Endrine؛ لكن إذا أخذنا إجمالي مركبات DDTs، فنلاحظ أن قيمتها الإجمالية أعلى بقليل (5.46ng/g) من مركبات β HCH. بقيت قيم DDTs في محطة اللاذقية (الشكل 5)، الأكثر أهمية مع (5.5ng/g)، أما β Endosulfane، HCB و α Endosulfane فقد احتلت المراتب التي تلتها بالترتيب، إذ كان β Endosulfane المركب الأكثر تركيزاً في أنسجة النوع *Brachidontes variabilis* (3.43ng/g). يعزى السبب إلى طبيعة الشكل



(4): توزع مركبات المبيدات الكلورية في الرخوي *Brachidontes variabilis* في محطة رأس البسيط

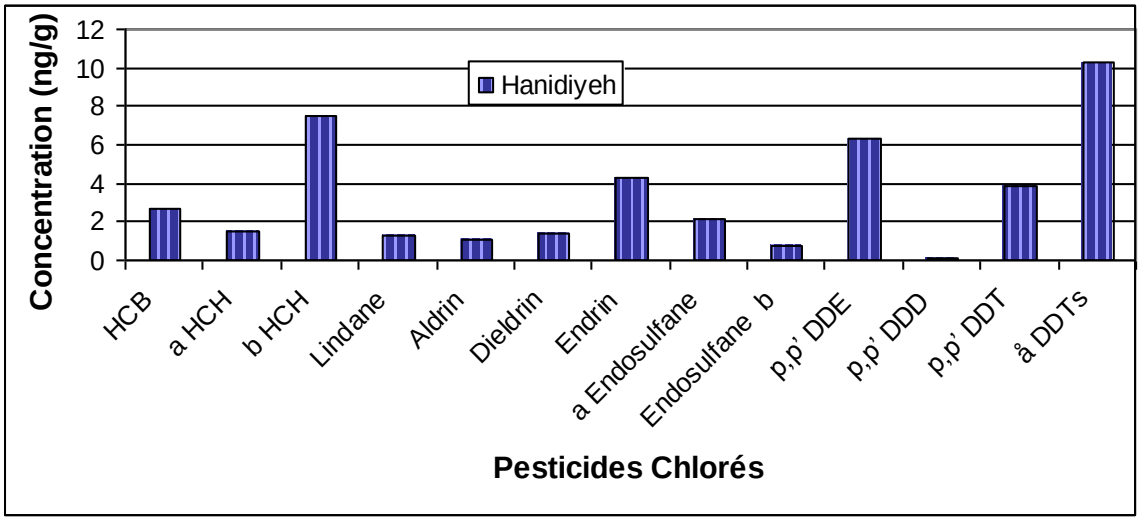
المصدر البري الذي يمكن أن يساهم في وصول هذا المركب ،إلى البيئة البحرية وخصوصاً أن المنطقة متأثرة بعدة ممرات مياه تمر عبر مساحات كبيرة من الأراضي الزراعية كساقية موسى وساقية ابن هاني كذلك تتأثر المنطقة عبر

التيارات البرية بمصدر نهر الكبير الشمالي الذي يساهم في نقل هذه الملوثات إلى البيئة البحرية (Kourini *et al.*, 2000)



الشكل (5): توزع مركبات المبيدات الكلورية في الرخوي *Brachidontes variabilis* في محطة اللاذقية

ويتشابه واقع محطة الحميدية، مع محطة رأس البسيط فيما يتعلق بالمركبات المرتفعة التركيز، إذ كان β HCH المركب الأكثر وجوداً (الشكل 6) مع قيمة قريبة من (7.48ng/g)، يتبعه p,p' DDE (6.29ng/g) ثم الأندرين (4.33ng/g)؛ لكن كان إجمالي مركبات DDTs الأكثر ارتفاعاً (10.31ng/g) على الدوام.



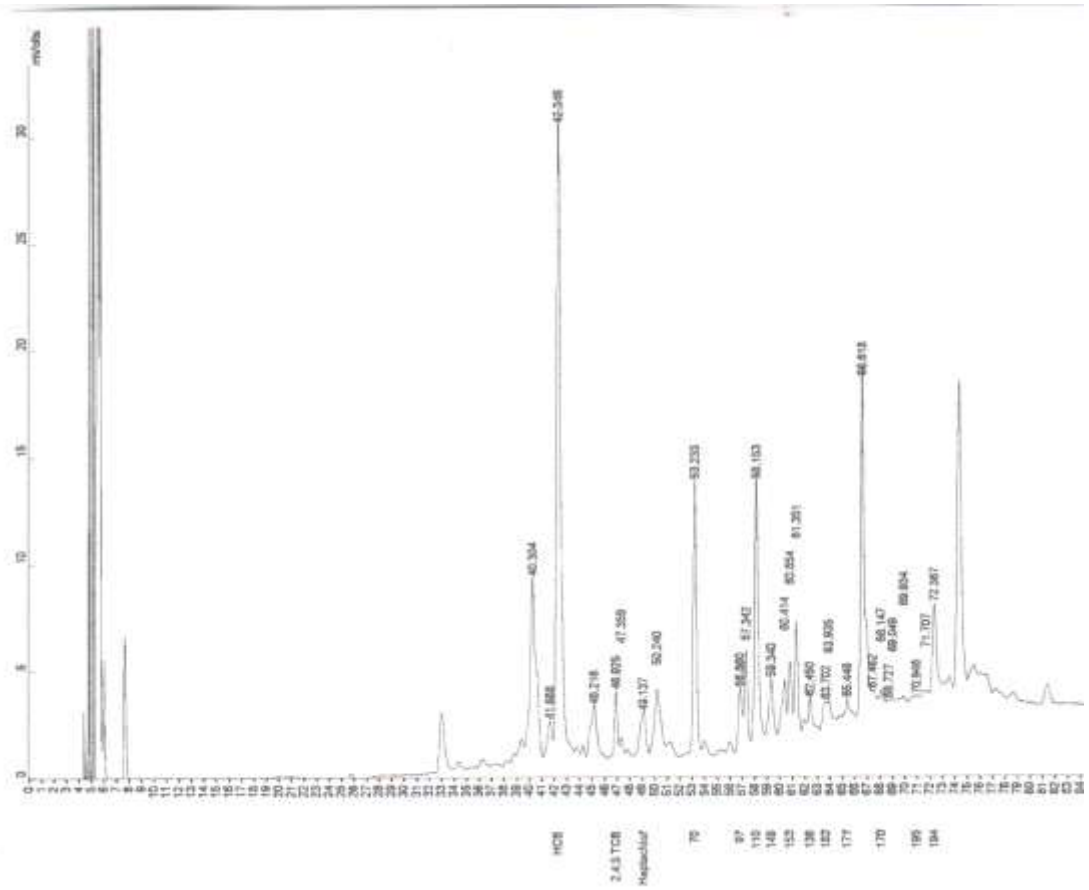
شكل (6): توزع مركبات المبيدات الكلورية في الرخوي *Brachidontes variabilis* في محطة الحميدية.

تراكيز مركبات بولي كلوريد ثنائي الفينيل (PCB_S):

لوحظ توزع مزيج من المبيدات الكلورية في المواقع المدروسة كما هو موضح بالشكل كروماتوغرام **بولي كلوريد ثنائي الفينيل PCB_S** الشكل (7). نورد في الجدول (4) تراكيز مركبات (PCB)، حيث تراوحت تراكيز هذه المركبات مابين (4.21ng/g – 0) في مختلف العينات المدروسة في المحطات الثلاث، بينما تأرجحت التراكيز الإجمالية ما بين (19.30ng/g) (محطة رأس البسيط) و (31.53ng/g) (محطة الحميدية) كما هو مبين في الشكل (8) والجدول (4).

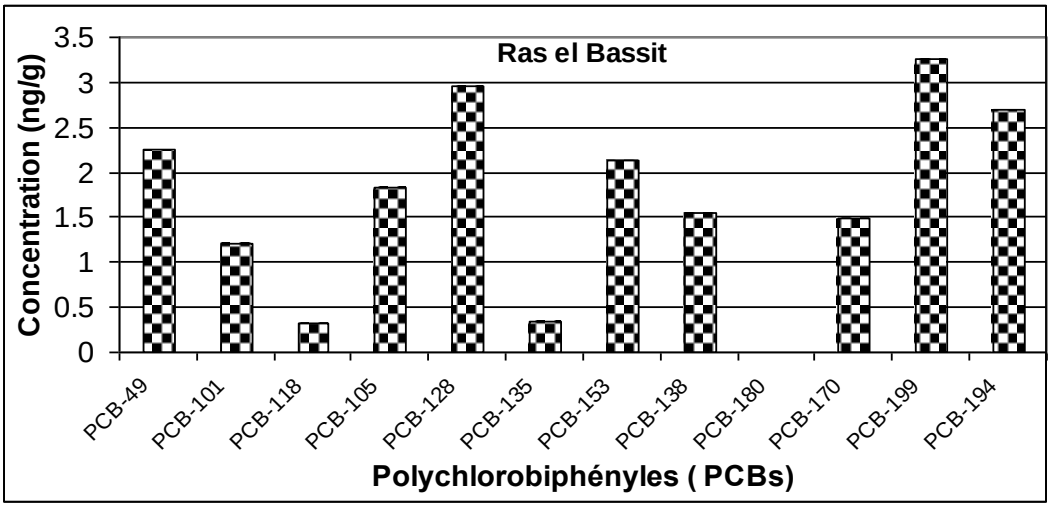
تظهر الأشكال (8، 9، 10) **توزع مركبات (PCBs) في الرخوي *Brachidontes varbilisi* في محطات البحث**، في محطة رأس البسيط (الشكل 7)، كانت المركبات PCB-199, PCB-128, PCB-194, PCB-153 هي الأكثر تركيزاً في النسيج الرخوي، للنوع *Brachidontes variabilis* بالترتيب من اليسار نحو اليمين. أما في محطة اللاذقية (الشكل 8)، فكانت المركبات PCB-135, PCB-194 هي الأكثر تركيزاً في المحطات الثلاث (3.51 ,3.25 ng/g) على التوالي، يتبعها PCB-138 (3.22 ng/g). تميزت المركبات التي تحوي أقل من 135 ذرة كربون بضعف تراكيزها في هذه المحطة والتي لم تتجاوز (1.5ng/g) وذلك إذا استثنينا PCB-118 (1.78 ng/g).

الشكل (7) كروماتوغرام يبين توزع مركبات الـPCBs في منطقة اللاذقية

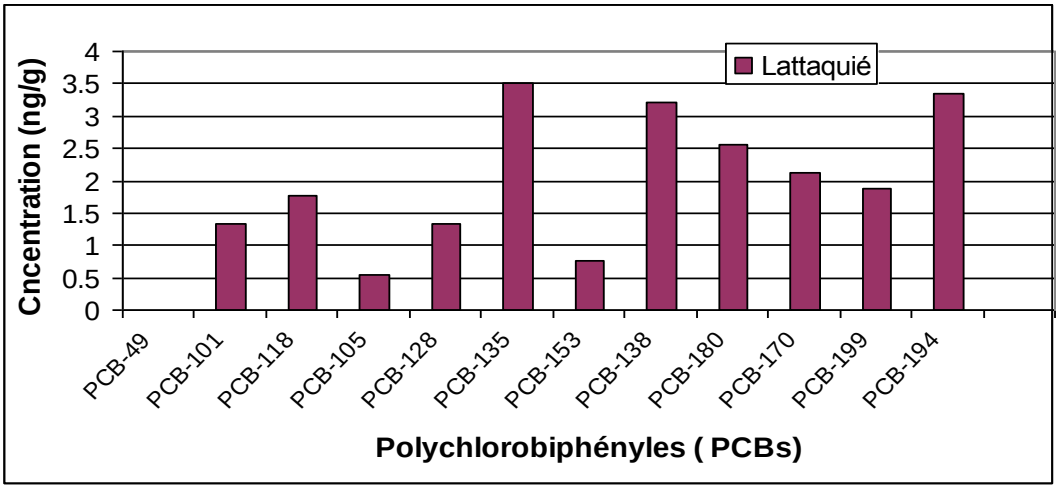


جدول (4): تراكيز مركبات بولي كلوريد ثنائي الفينيل (PCB_S) في العينات المدروسة في المحطات الثلاث

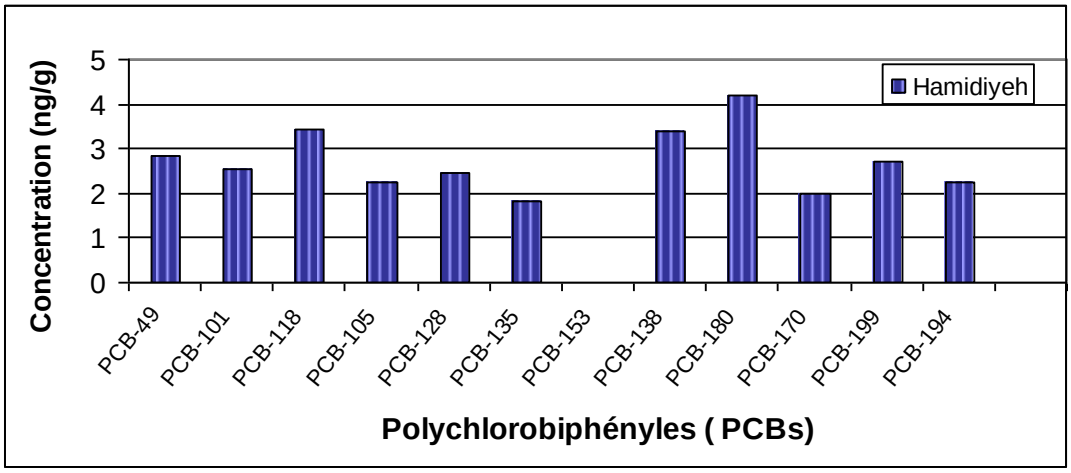
ميتيميد – سورية 3	ميتيميد – سورية 2	ميتيميد – سورية 1	المحطة / مركبات
رأس البسيط (ng/ g dw.)	اللاذقية (ng/ g dw.)	الحميدية (ng/ g dw.)	بولي كلوريد ثنائي الفينيل
2.25	0	2.82	PCB-49
1.21	1.34	2.56	PCB-101
0.321	1.78	3.45	PCB-118
1.84	0.54	2.243	PCB-105
2.95	1.32	2.45	PCB-128
0.34	3.51	1.84	PCB-135
2.14	0.75	0	PCB-153
1.55	3.221	3.41	PCB-138
-	2.56	4.21	PCB-180
1.48	2.12	1.98	PCB-170
3.25	1.88	2.73	PCB-199
2.7	3.345	2.25	PCB-194
19.301	**23.346**	**31.533**	**∑ PCBs**



شكل (8): توزع مركبات (PCBs) في الرخوي *Brachidontes varbilisi* في محطة رأس البسيط.



شكل (9): توزع مركبات (PCBs) في الرخوي *Brachidontes variabilis* في محطة اللاذقية.



شكل (10): توزع مركبات (PCBs) في الرخوي *Brachidontes variabilis* في محطة الحميدية.

الاستنتاجات والتوصيات:

- تشير النتائج بشكل غير قابل للجدل إلى عدم إمكانية عيش النوع *Mytilus galloprovincialis* في المياه السورية. ويمكن أن يكون لارتفاع الملوحة التي تتعدى في بعض الأحيان القيمة ‰ 39 في المياه الشاطئية السورية أثراً رئيساً في انتشار هذا النوع في منطقة شرق المتوسط. وعلى جميع الأحوال لا يوجد أي مرجع يشير إلى وجود هذا النوع في المياه السورية واللبنانية في الوقت الحاضر وإنما عثر على قواقع فارغة لهذا النوع مقابل الشركة السورية لنقل النفط في بانياس (عمار، 2002).
- تؤكد هذه الدراسة فكرة استخدام النوع المحلي *Brachidontes variabilis* نوعاً بديلاً من أجل رصد تغيرات الملوثات في الرخويات. وقد أظهر النوع *Brachidontes variabilis* قدرة مميزة على تركيز معظم أنواع الملوثات العضوية المدروسة. كما بينت أن العينات الخاصة برأس البسيط والحميدية تتميز بتركيز كميات كبيرة من هذه الملوثات، بالمقارنة مع العينات التي تم وضعها في مياه اللاذقية، مما يدل على تلوثها بشكل أكبر مقارنة بمحطة اللاذقية.

- وجود تراكم فعلي للهيدروكربونات الكلورية في البيئة البحرية للمناطق الثلاث المدرسة.
- أظهرت النتائج أن منطقة الحميدية هي أكثر المناطق المدروسة انتشاراً لهذه الملوثات على الرغم من النشاط البشري المشابه، بل الأقل من المناطق الأخرى، الأمر الذي يشير إلى تأثر هذه المنطقة خصوصاً و الساحل السوري عموماً بالملوثات القادمة من الشاطئ اللبناني عبر التيارات البحرية.
- دور المصادر البرية في نقل ملوثات معينة إلى البيئة البحرية كمنطقة اللاذقية.
- نتيجة اختبار هذه الشبكة تبين أنها جيدة جداً في اعتمادها كشبكة رصد لمراقبة الملوثات العضوية في البيئة البحرية.

المراجع:

[1] Ammar, I; Mohammad, I; Saker, F. "Determination of Petroleum Hydrocarbons and its Temporal and Spatial changes in marine organisms of Banias Coast (SYRIA)". 40th Science Week Publications, 2000, 349-366.

[2] Andral, B; Stanisiere, J. Y; Sauzade, D; Damier, E; Thebault, H; Galgani, F; Boissery, P. Monitoring chemical contamination levels in the Mediterranean based on the use of mussel caging. Marine Pollution Bulletin, 49, 2004, 704-712.

[3] Andral, B; The biological integrators network (RINBIO in the Mediterranean sea) The use of artificial cages of mussels for the evaluation of chemical contamination Experimental protocol Laboratoire Environnement Ressource Provence Azur Corse. IFREMER Toulon. http://www.ifremer.fr/envlit/region/reg10paca/rlm.htm#RINBIO

[4] BARRY, M. M; YEVICH, P. P. The ecological chemical and histopathlogical evaluation of an oil spill site. Histopathiological Studies, Mar. Pollut. Bull. Vol.(6), 1975, 171-173.

[5] BAYNE, B. L; HOLLAND, D. L; MOORE, M. N; LOWE, D. M; WIDDOWS, J. Further studies on the effects of stress in the adult on the eggs of Mytilus edulis. J. Mar. Biol/ Assoc. U.K. Vol.(58),1978, 825-841.

[6] CHU, F. L. E; HALE, R. C. relationship between pollution and susceptibility to infectious disease in the eastern oyster Crassostrea virginica .Marine Environmental Research. Vol. (38), No. (4),1994, 243-256.

[7] DIMITRIADIS, V.K; DOMOUHTSIDOU, G.P; RAFTOPOULOU, E. Localization of Hg and Pb in the palps, the digestive gland and the gills in Mytilus galloprovincialis (L.) using autometal-lography and X-ray microanalysis, Environmental Pollution, 125(3), 2003, 345-353.

[8] Galgani, F. JF; Chiffoleau, P; LeGall, Pichot, Y; andral, B; Martin, Y. Deep sea caging of the mussel mytilus galloprovincialis. Chemistry and ecology, 21(2), 2005, 133-141.

[9] Kourini, A; Youssef, A.K; Kara Ali, A. Contribution in the study of chlorinated hydrocarbons in some of marine mollusca biota from coastal region of Lattakia city. Tishreen University Journal for Studies & Scientific Research, Basic Sciences Series, 22/9, 2000, 175-193.

[10] KAYAL, S. I. Cadmium levels in seawater, sediments, limpets and shrimps, along the coast of Lebanon. M.S. Thesis, American University of Beirut,1981, 273 pp.

[11] KUHNHOLD, W. W; EVERICH, D; STEGEMAN, J. J; LAKE J; WOLKEe, R. E. Effects of low levels of hydrocarbons on embryonic, larval adults winter flounder (pseudopleuronects Americans), In proceeding of the conference on assessments of ecological impacts of oil spills, Keystone, Colorado. American Institute of Biological Science, Washington, D.C, 1978, 677-711.

[12] MOORE, M. N; ICARUS, A.J; MCVEIGH, A. Environmental prognostics: An integrated model supporting lysosomal stress responses as predictive biomarkers of animal health status, Marine Environmental Research, 61(3), 2006, 278-304.

[13] Nakhlé, Kh; Cossa, D; Khalaf, G; Beliaeff, B. Brachidontes variabilis and Patella sp. as quantitative biological indicators for cadmium, lead and mercury in the Lebanese coastal waters. Environmental Pollution, 142(1), 2006, 73-82.

[14] Noureddin S., M. Baker, I. Ammar, A. Kara ali, G. Abbasse, O.Abdo & I. Arabiyah (2008)- Développement d'un réseau interrégional de surveillance de la qualité des eaux côtières par des bio-intégrateurs pour la protection durable de la Méditerranée Orientale. Rapport Final du Projet- MYTIMED -31 Mars 2008.

[15] Saker, F; Mohamad, I; Saleh, M. Estimation of some trace metals concentration in some Bivalivia in Lattakia coastal water (syria). 38rd Science Week. 7-12 November 1998. AlBa'ath University. Supreme Cuncil of sciences Publication (en Arabe).

[16] Saleh, M. Bivalvia in Lattakia's coast and its role in accumulation of some trace heavy metals. Master Theses in aquatic environment, Tishreen University, 1998, 174 p (en Arabe).

[17] Shiber, J; Shatila, T. Lead, cadmium, copper, nickel and iron in limpets, mussels and snails from the coast of Ras Beirut, Lebanon. Marine Environmental Research, 1, 1978, 125-134.

[18] UNEP/MAP. Sample work-up for the analysis of selected chlorinated hydrocarbons in the marin environment. Reference Methods for Marine Pollution Studies, 1996, No.

[19] YOUNG, P. H. Some effect of sewer effluent on marine life. Galif Fish Game Vol.(50), 1964, 33-41.

[20] بدور، حافظ. دراسة بيولوجية لبعض أنواع القاعيات الحيوانية بالارتباط مع توزع الملوثات العضوية الكلورية في الرسوبيات البحرية. أطروحة ماجستير في البيولوجيا البحرية ص (130).

[21] عمار، ازدهار. دراسة القاعيات الحيوانية في شاطئ مدينة بانياس وتأثير الهيدروكربونات البترولية عليها. أطروحة دكتوراه في البيولوجيا البحرية ص (336).