مجلة جامعة تشرين للبحوث والدراسات العلمية – سلسلة العلوم الأساسية المجلد (32) العدد (2) 2010
Tishreen University Journal for Research and Scientific Studies - Basic Sciences Series Vol. (32) No. (2) 2010

استخدام شبكة دولية لرصد الهيدروكربونات البترولية في البيئة البحرية السورية

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

(تاريخ الإيداع 27 / 1 / 2010. قُبِل للنشر في 30 / 6 /2010)

□ ملخّص □

اعتمدت شبكة رصد دولية في مراقبة التلوث في ثلاث محطات مختارة من الشاطئ السوري هي الحميدية، اللاذقية والبسيط باستخدام أقفاص تحتوي بعض أنواع الرخويات البحرية التي تتغذى بالترشيح مثل نوعي البلح البحري *Brachidontes variabilis* و Mytilus galloprovancialis تم جمعها من الشاطئ اللبناني واليوناني والسوري.

أظهرت النتائج فعالية هذه الشبكة في رصد الملوثات العضوية في البيئة البحرية، وقد سجلت تراكيز مرتفعة لثلاثة مركبات من الهيدروكربونات العطرية PAHs هي benz(a)anthracene, benzo(b)fluoranthcene, benzo(k)fluoranthcene، كما أظهرت الاختلافات المكانية لمختلف المركبات بين المحطات الثلاث حيث كانت محطة الحميدية الأكثر تلوثاً بمركبات PAHs وخصوصاً Benz(a)anthracene الذي سجل تركيزاً وصل إلى (18.54 ng/g) وكانت محطة رأس البسيط الأكثر تلوثاً بـ dibenz(ah)anthracene (8.15 ng/g)، وقد احتلت محطة اللاذقية المرتبة الثانية بمركبات benzo(b)fluoranthcene، indeno(123cd)Pyrene و benzo(ghi)Perylene.

الكلمات المفتاحية: رصد التلوث في الشاطئ السوري، الأقفاص، الرخويات، التلوث العضوي

* أستاذ– قسم الكيمياء – كلية العلوم– جامعة تشرين – اللاذقية– سورية.
** مدرس– قسم الكيمياء البحرية– المعهد العالي للبحوث البحرية– جامعة تشرين – اللاذقية– سورية.
*** أستاذ– قسم البيئة– كلية العلوم– جامعة دمشق – سورية.
**** مدرسة– قسم الكيمياء البحرية– المعهد العالي للبحوث البحرية– جامعة تشرين – اللاذقية– سورية.
***** مدرس– قسم البيولوجيا البحرية– المعهد العالي للبحوث البحرية– جامعة تشرين – اللاذقية– 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 (32) العدد (2) 2010
Tishreen University Journal for Research and Scientific Studies - Basic Sciences Series Vol. (32) No. (2) 2010

Using an International Network for The Monitoring of Petroleum Hydrocarbons in The Syrian Marine Environment

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

(Received 27 / 1 / 2010. Accepted 30 / 6 /2010)

□ ABSTRACT □

An international network for monitoring the pollution has been set in three marine stations at Syrian coast: Al-hamidia, Lattakia, and Ras El-bassit, using Cages that contain tow species of mussels which are filterd feeders *Brachidontes varibilis* and *Mytilus galloprovancialis*. Samples have been collected from Lebanese, Greek and Syrian coasts.

The results showed a great efficiency of the made network for monitoring the organic pollution in marine environment. It has recorded high-level concentrations of three hydrocarbon aromatics. compounds benz(a)anthrcene, benzo(k)fluoranthence, benzo(b)fluoranthence, else, there was a difference between the studied stations, where in Al-hamidia it is the most polluted zone with PAHs especially benz(a)anthrcene (18.54 ng/g), while El-bassit was polluted with dibenz(ah)anthrcene (8.15 ng/g) and the Lattakia station was polluted with benzo(b)fluoranthence, indeno(123cd)pyrene and benzo(ghi)perylene.

Key words: Pollution Monitoring of Syrian Coasts, Cages, Mollusks, Organic Contaminants.

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

مقدمة:

يعد التلوث بالمواد الكيميائية أحد أهم المشكلات الخطرة المقلقة للباحثين لما له من أثر تخريبي على البيئة البحرية، ومن المعروف أن معظم النفايات التي تدخل إلى البحر من الصعب جمعها وإخراجها، لاسيما السائلة منها إذْ يتحدد مصيرها تبعاً لتركيبها الكيميائي والعمليات الطبيعية التي تخضع لها.

تتميز بعض الملوثات بسلوكها المعقد في البيئة نتيجة معاندتها للتحلل و التحطيم، وهذا يجعل انتقالها في الأوساط البيئية أوسع، مثل للهيدروكربونات البترولية [1]. تعود مصادر هذه الملوثات في البيئة البحرية إلى عدة مصادر أهمها: التصريفات النفطية [2-4]، ونواتج الاحتراق الجزئي للوقود مثل الغاز، النفط، الخشب، المواد المستخدمة في عملية النقل وتوليد الطاقة، ولا سيما المركبات الهيدروكربونية العطرية متعددة الحلقات (PAHs) [5-11]. كذلك مركبات PAHs الناتجة عن احتراق الغابات التي تنتقل إلى البيئة البحرية عن طريق الرياح والأنهار، حيث يُعدُّ هذا المصدر من المصادر المهمة في نقل آثار هذه الملوثات إلى البيئة البحرية [13,12]، كذلك تحول بعض المركبات إلى هيدروكربونات مثل Sterols والهوبانول (Hopanols)، إذْ تتحول جزئياً إلى (PAHs) [14]، وكذلك المواقع التي تصب فيها مياه الصرف الصحي والصناعي في المياه البحرية [14,4] وهنا مشكلة واضحة في الساحل السوري لعدم وجود معالجة حقيقية للنفايات السائلة، لذلك يكتسب التحري عن هذه المركبات أهمية بالغة من قبل الباحثين، وذلك لأن PAHs هي المركبات الأكثر خطورة وسمية، وذلك إذا ما عرفنا أن للعديد منها نشاطاً استقلابياً ومسرطناً للإنسان وللأحياء البحرية [17-15,12]، لاسيما أن المركبات ذات الوزن الجزيئي المرتفع التي زادت التأكيدات عنها بأن بعضها مسرطن [19,18]، إذْ يعرف من نواتج استقلاب هذه المركبات ذات الوزن الجزيئي المرتفع مثل مشتقات ديول إيبوكسيد الناتجة عن استقلاب بعض مركبات PAHs مثل Benzen[a]Pyrene [21,20].

نفذ هذا البحث في إطار المشروع المتوسطي **ميتيميد MYTIMED** ، الهادف إلى اختيار المنظومة الأفضل لرصد الملوثات في سواحل المتوسط، حيث تم استخدام النوع *Mytillus galloprovincialis* في رصد تلوث المياه الشاطئية، عن طريق وضع مجموعة من الكائنات المتماثلة (وذات المحتوى المنخفض من الملوّثات) في أقفاص في محطات شاطئية، وتركها لمدّة ثلاثة اشهر، خارج فترة التكاثر الجنسي، ثم انتشالها ودراسة محتواها من الملوثات العضوية والمعدنية، باستخدام مجموعة من التقنيات التحليلية مثل طريقة الكروماتوغرافيا الغازية والمعادلات الرياضية التي تركز الاهتمام على مجموعة من العوامل المرتبطة بحالة هذه الكائنات والشروط الموجودة فيها. وفي حالة المياه الشاطئية السورية واللبنانية، ونظراً لعدم وجود النوع سابق الذكر فيها، تم اللجوء أيضاً إلى استخدام النوع *Brachidonta variabilis*، *وهي* المرة الأولى التي تختبر فيها هذه الطريقة في الشاطئ السوري. *يذكر أن النوعين المستخدمين في الدراسة هما من الرخويات ثنائيات المصراع Bivalvia التي تعيش مثبتة في المنطقة الشاطئية و تعتمد في* تغذيتها على ترشيح مياه الوسط المحيط Filter feeders ، يمكنها من ذلك وجود الغشاء البرنسي النفوذ الذي يسمح للعوالق الدقيقة والجزيئات الموجودة في الماء بالدخول، حيث تقوم بتجميع هذه الملوثات بداخلها إلى أن تصل إلى تراكيز تسبب مرض الحيوان أو نفوقه.

أهمية البحث وأهدافه:

1. وضع آلية تنفيذية لتقنية جديدة في مجال رصد التلوث عموماً وتجريبها باستخدام كائنات بحرية، وبما يتوافق مع الاتجاهات الجديدة المطروحة لخطة عمل المتوسط (مثل: رصد الآثار البيولوجية للتلوث، استخدام الدلائل الحيوية للتلوث، ....).

2. نقل الخبرة في مجال تنفيذ المشاريع الحديثة حول تطور شبكات مراقبة التلوث وتوطينها، ورصد الملوثات وأثرها الحيوي وتقنيات استخدام الأقفاص في مجال رصد التلوث.

3. المشاركة في برنامج ضبط جودة لمراكز البحث المتوسطية المشاركة في المشروع.

طرائق البحث ومواده:

جمعت العينات الشاهدة من أفراد النوع *Brachidontes variabilis* من الشاطئ اللبناني، وقد تم اختيار الأفراد بأحجام متقاربة وظروف بيئية واحدة، أما العينات *Mytilus galloprovincialis* فقد تمّ جلبها من محطة زراعة بحرية لهذا النوع من اليونان

1- الأعمال البحرية

- اختيار مواقع المحطات البحرية وتحديدها

وضعت الأقفاص في المحطات البحرية بتاريخ 2007/5/21؛ بعد اختيار ثلاث محطات موزّعة على طول الشاطئ السوري (شكل 1)، من أجل تنفيذ عملية المراقبة الحيوية باستخدام تقنية أقفاص الرخويات، ووضعها على عمق بين 20-30 متراً غاطسة في المياه البحرية. وتمثل هذه المحطات الثلاثة ثلاث مناطق مختلفة من الشاطئ السوري، بعيدة عن المصادر المباشرة للتلوث: حيث تقع المحطة الأولى في منطقة الحميدية (Syr1) بالقرب من الحدود اللبنانية (35.51.604E, 34.44.379N)، وتقع المحطة الثانية في المياه الشاطئية لمدينة اللاذقية بالقرب من المعهد العالي للبحوث البحرية (Syr2)، ممثلة منطقة وسطى من الشاطئ السوري (35.43.829 E, 35.35.661N)، في حين تقع المحطة الثالثة في منطقة رأس البسيط (Syr3) شمال الشاطئ السوري (35.49.519E, 35.51.66N) وقريباً من الحدود التركية. وضع في كل محطة من هذه المحطات أربعة أقفاص في نقاط متباعدة (جدول 1).

الشكل (1): مواقع المحطات البحرية الخاصة بالأقفاص الموضوعة في المياه الشاطئية السورية على خارطة "Google Earth" . حيث تمثل Syria1 الحميدية، Syria 2 البحوث البحرية، Syria3 البسيط

وزع النوعان *Brachidontes variabilis* و *Mytilus galloprovancialis* على الأقفاص المستخدمة (جدول 1). وضعت الأقفاص بالتعاون مع فريق عمل معهد الـ Ifremer، وفقاً للبروتوكول المتّبع لديه، وبواسطة سفينة البحوث البحرية الفرنسية "l'Europe".

– استرداد الأقفاص البحرية

انتشلت الأقفاص البحرية من مواقعها يومي 10 و 11/ أيلول/ 2007، بواسطة الغطس، وباستخدام جهاز GPS تفاضلي. واستردت الأقفاص الاثنا عشر التي وضعت بتاريخ 2007/5/21 في المحطات الثلاثة سابقة الذكر وبنسبة استرداد بلغت 100% للأقفاص. وفيما يلي جدولاً يبين إحداثيات المواقع التي وضعت الأقفاص فيها (جدول 1)

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

Station	Geographical location	species	خطوط الطول والعرض شمال وشرق المنطقة		خطوط الطول والعرض جنوب وشرق المنطقة	
Mytimed_Syria 1	Hamidiyeh	*Brachidontes variabilis*	N 35 86.0067	E 34.73965	N 35.51.60	E34.44.379
	Hamidiyeh	*B. variabilis*	N 35.8597	E 34.740083	N 35.51.582	E 34.44.4049998
	Hamidiyeh	*Mytilus galloprovancialis*	N 35.8594	E 34.7406	N 35.51.564	E 34.44.436
	Hamidiyeh	*B. variabilis* + *M. galloprovancialis.*	N 35.859183	E 34.741717	N 35.51.5509998	E 34.44.5030002
Mytimed_Syria 2	Lattakia	*B. variabilis*	N 35.730483	E 35.59435	N 35.43.8289998	E 35.35.661
	Lattakia	*B. variabilis*	N 35.73165	E 35.596267	N 35.43.899	E 35.35.7760002
	Lattakia	*Mytilus galloprovancialis*	N 35.733067	E 35.596	N 35.43.9840002	E 35.35.76
	Lattakia	*B. variabilis* + *M. galloprovancialis*	N 35.734017	E 35.5958	N 35.44.0410002	E 35.35.748
Mytimed_Syria 3	Ras el Bassit	*B. variabilis*	N 35.825317	E 35.861	N 35.49.5190002	E 35.51.66
	Ras el Bassit	*B. variabilis*	N 35.826717	E 35.861317	N 35.49.6030002	E 35.51.6790002
	Ras el Bassit	*B. variabilis*	N 35.827083	E 35.861783	N 35.49.6249998	E 35.51.7069998
	Ras el Bassit	*B. variabilis* + *M. galloprovancialis*	N 35.828133	E 35.861833	N 35.49.6879998	E 35.51.7099998

2– الأعمال المخبرية

نقلت العينات بعد كل يوم عمل بحري إلى المخبر من أجل معالجتها. خلطت عينات النوع الواحد لكل محطة وعُدَّتْ وحدةً متكاملةً، 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 أربعة 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 معامل التجفيف بدءاً 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.
- تحديد تراكيز الملوثات العضوية في النوع ***Brachidontes variabilis***

– **<u>استخلاص العينات</u>**: حللت هذه الملوثات باستخدام طريقة التحليل المعتمدة من قبل UNEP/MAP199 [22] وفق التالي: أخذ 10 غرام من العينة الرطبة، ومزجت مع ثلاثة أضعاف وزنها من كبريتات الصوديوم اللامائية، ثم تمت مجانستها، ووضعت في خرطوشة نظيفة من السيللوز. نقلت الخرطوشة إلى جهاز سكسوليه وأضيف إليها قبل البدء بعملية الاستخلاص (50 µl) من المحلول العياري الداخلي internal standard الذي يحتوي (0.1 µg/µl من 10,9)–ثنائي هيدروانتراسين (9,10-dihydroanthracene) من أجل القطفة الثانية وذلك لمعرفة النسبة المئوية للاسترجاع.استخلصت العينة باستخدام (250 ml) من مزيج ن–هكسان + ثنائي كلور ميتان بنسبة 5 :50 لمدة 8 ساعات، على أن تكون دورة المذيب في جهاز سكسوليه حوالي 10 دقائق. بعد انتهاء عملية الاستخلاص أضيف إلى دورق الاستخلاص 20 ml من محلول KOH (0.7 M) 30 ml 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 50 ml 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 15 ml، على نحوٍ لم تتجاوز معه درجة حرارة الحمام المائي 30 $^{\circ}C$، وجففت الخلاصة بواسطة كبريتات الصوديوم اللامائية، ثم بخرت تحت تيار لطيف من الأزوت النقي حتى الحجم من (4 - 5 ml). وأصبحت بذلك جاهزة للتحليل اللاحق (تنقية وفصل وتحليل باستخدام جهاز الكروماتوغرافيا الغاز المزود بمكشاف مطيافية الكتلة GC-MS.

<u>تنقية المستخلصات وتجزئتها</u>:

تهدف هذه العملية إلى استبعاد الشوائب وإقصاء الفحوم الهيدروجينية الكلورية ، وبالتالي تهيئة المستخلصات للحقن على جهاز كروماتوغرافيا الغاز GC-MS بهدف تحليلها ودراسة مكوناتها. اعتمد لهذه الغاية مبدأ الكروماتوغرافيا الامتزاز على السيليكا جيل، وذلك باستخدام عمود زجاجي عبارة عن سحاحة زجاجية سعتها 50)

(ml وقطرها الداخلي 1 cm مجهزة بصنبور، جهّز بالطريقة الرطبة وفق الترتيب الآتي: وضعت في أسفله قطعة من الصوف الزجاجي وملئ بـ ن– هكسان وأضيف 8 g من السيليكا جيل، ثمَّ 8g من الألو مينا وأخيراً (1 g من Na_2SO_4 اللامائية لمنع تشوه سطح العمود [13] جرى تنظيف وتنقية جميع المواد المستخدمة في عملية التنظيف والتجزئة (كبريتات الصوديوم، الصوف الزجاجي، السيليكا جيل، الألو مينا) بوساطة جهاز سكسوليه لمدة 8 ساعات وباستخدام مزيج من المذيبات العضوية (ن–هكسان + ثنائي كلورميتان) بنسبة 1 : 1 . جففت الكبريتات بعدها في فرن في الدرجة 400°C ، أما السيليكا جيل والألومينا فجففت عند الدرجة 60°C بغية طرد المذيب، ونشطّت قبل الاستخدام في الدرجة 200°C لمدة 4 ساعات، ثمَّ جرى تخميلها بالماء (5 % من وزنها ماء)، لتصبح جاهزة للاستخدام في حشوة العمود. جرى تحميل المستخلص على الطبقة العلوية ضمن عمود التجزئة الكروموتوغرافي، ثم جرى تمليص الفحوم الهيدروجينية باستخدام ن–هكسان + ثنائي كلورميتان كطور متحرك، وبناءً عليه تمَّ فصل ثلاث قطفات هي: القطفة الأولى (F_1) : تضم الفحوم الهيدروجينية الأليفاتية، وتمَّ الحصول عليها بتمليص العمود بـ 20 ml من ن–هكسان. القطفة الثانية (F_2) : تضم الفحوم الهيدروجينية العطرية الخفيفة وتمَّ الحصول عليها بتمليص العمود بـ 30 ml من مزيج ن–هكسان + ثنائي كلورميتان وبنسبة : 10) (90. ثم لقطف الفحوم الهيدروجينية العطرية الثقيلة، وتم الحصول عليها بتمليص العمود بـ 20 ml من ن–هكسان + ثنائي كلورميتان (50 : 50). جمع المذيب الممليص في القطفة F_2 ، وتم تركيزه بتيار خفيف من الآزوت الجاف والنقي حتى الحجم 1ml، بهدف تحليله.

التقانة المستخدمة في التحليل:

تم التحليل النوعي والكمي للخلاصات النهائية للعينات المدروسة باستخدام تقانة الكروماتوغرافيا الغازية المتصلة باستخدام جهازGC من نوع Hewlett - Packard 5890، المرتبط بمكشاف 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 30 m × 0.32 mm. i. d. وتبلغ سماكة الطور السائل 0.25 µm. استخدم غاز الهيليوم He نقاوته 99.999 بمثابة الغاز الحامل وبسرعة تدفق قدرها 2 ml/min ، وأجريت عملية الفصل وفق البرنامج الحراري الآتي: الحرارة الابتدائية **70 °C** ثم رفعت الحرارة الحرارة بمعدل 4 درجات بالدقيقة إلى الدرجة **280** °C وثبتت عند هذه الدرجة لمدة 20 دقيقة

حقنت العينات بتقانة الحقن split/split less وبدون تجزئة، و بلغت درجة حرارة الحاقن 250 °C ، حجم الحقن مقداره 1 µl من مستخلص كل عينة باستخدام حاقن آلي ميكروي بهدف التحليل، وكانت حرارة وحدة الاتصال بين العمود و المكشاف **300 °C**.

حللت العينات نوعياً Qualification بالطريقة العيارية وذلك بمقارنة أزمنة احتفاظ مركبات العينة مع أزمنة احتفاظ مركبات عياريه محددة الهوية والتركيز لمزيج من المركبات الـPAHs ، مصدرها الوكالة الدولية للطاقة الذرية مخبر البيئة البحرية موناكو وهي: Benz (a) anthracene ، Benzo (b) fluoranthcene، Benzo(k)fluoranthcene، Benz(a)Pyrene، Benz(e)Pyrene، Indeno(123cd)Pyrene، Dibenz(ah)anthracene، Benzo(ghi)Perylene

حللت العينات كمياً Quantification بتحديد التراكيز الحقيقية للمركبات بالاعتماد على مردود الاستخلاص [22] والذي بلغ % 92.2 للعينات ويحسب التركيز من العلاقة :

$$C(ng/g) = \frac{C1.\ A.\ Vext(ml).\ 1000}{Ast\ .\ Vinj(\mu l).\ m.\ R}$$

C1 : تركيز المركب العياري **(ng/µl)** **Ast**: مساحة قمة المركب العياري

A : مساحة قمة المركب في العينة **Vinj**: حجم العينة المحقونة **(µl)**

Vext: حجم الخلاصة **(ml)**. **m** : الوزن الجاف للعينة الرسوبية(**g**)

R: مقدار استرداد لـ (9,10-dihydroanthracene)

النتائج والمناقشة:

كانت النتيجة الأولى والأكثر وضوحاً لمشروع البحث Mytimed هي الموت الكامل لأفراد النوع الرخوي *Mytilus galloprovancialis* في كل الأقفاص المزروعة في المياه السورية، وهذا ما يؤكد صواب الاحتياط المسبق باستخدام النوع المحلي *Brachidontes variabilis* إلى جانب النوع *Mytilus galloprovancialis*. على كل حال، لم يشر أي مرجع إلى وجود النوع الأخير في الشواطئ الشرقية للبحر المتوسط، اختلف عدد الأفراد المستخدمة في التحاليل الكيميائية بين 53 و85 فرد (الجدول 2)، بينما تأرجح الوزن الجاف للعينات بين 81.3 و129.05 غرام (الجدول 2).

لقد تراوح عدد الأفراد المستخدمة في الدراسة الكيميائية مابين 53 و 85 فرداً (الجدول 2)، بينما تراوح الوزن الجاف للعينات بين 81.3 و 129.05 غرام (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. وبنفس المنحى كان الوزن الجاف للنسيج اللحمي للأفراد يتراوح بين 4.07 و 8.04 غرام (الجدول 2). لقد كان المؤشر الشرطي متماثلاً إذ كانت قيمته 0.06 في المواقع الثلاثة، مما يشير بشكل واضح على تماثل الشروط البيئية في هذه المناطق.

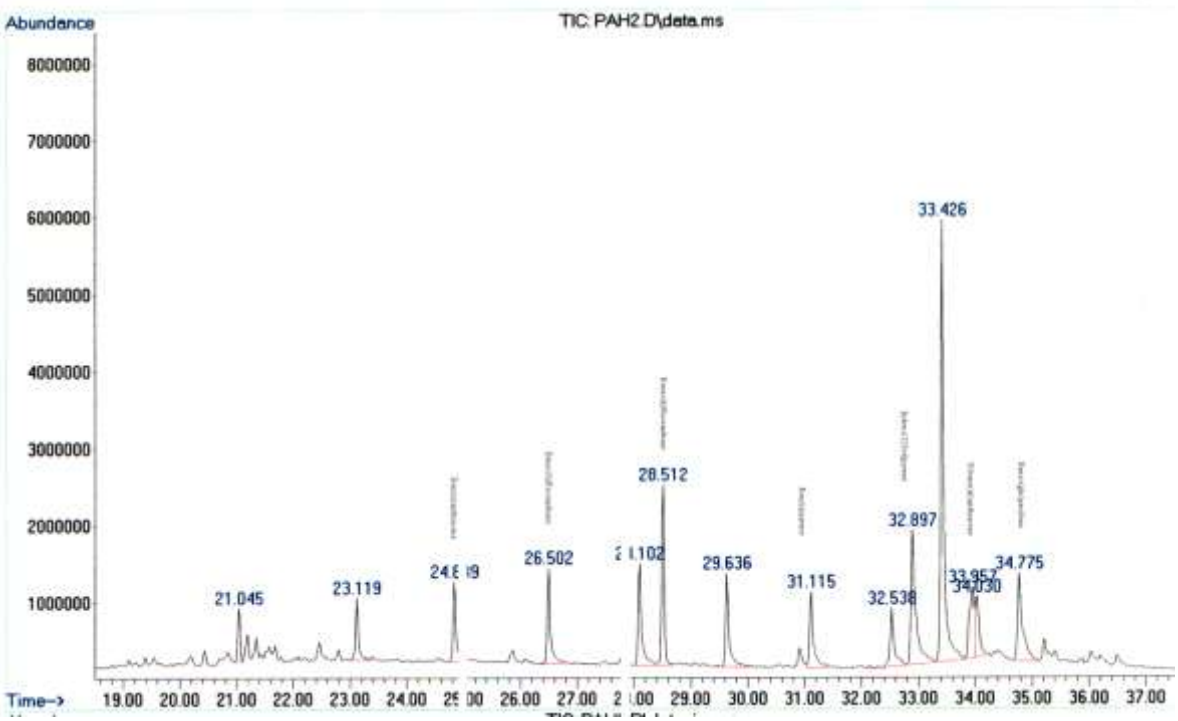
الجدول (2) : النسبة المئوية للأفراد النافقة، عدد الأفراد، وزن القوقعة، الوزن الجاف، المؤشر الشرطي، النسبة المئوية للمادة الجافة

المحطة	الموقع الجغرافي	العمق (m)	زمن وضع العينات وزمن استرجاعها	معدل الوفيات (%)	عدد الأفراد	وزن القوقعة (g.)	الوزن الجاف (g.)	المؤشر الشرطي	النسبة المئوية للمادة الجافة (%)
					العينات الشاهدة	105.4	7.04	0.07	18.80
Mytimed_Syria 1	الحميدية	30.50	21/5-11/9/2007	15.85	85.5	118.10	7.40	0.06	19.90
Mytimed_Syria 2	اللاذقية	29.90	21/5-10/9/2007	11.72	53.5	129	8.04	0.06	17.60
Mytimed_Syria 3	رأس البسيط	30.60	21/5-10/9/2007	15.38	71.0	81.3	4.74	0.06	19.00

كان الاختلاف في معدل نفوق النوع *Brachidontes variabilis* واضحاً بالنسبة لمنطقة اللاذقية، حيث بلغ 11.72 % بينما في الموقعين الآخرين وصل إلى القيمة 15.38 % (منطقة رأس البسيط)، و 15.85 % بالنسبة لمنطقة الحميدية.

-تراكيز الهيدروكربونات متعددة الحلقات العطرية (PAHs):

نلاحظ أن هناك توزع لمزيج من الفحوم الهيدروجينية متعددة الحلقات PAHs في العينات المدروسة كما في الشكل (2) والذي يبين كروماتوغرام فصل مركبات PAHs في عينات *Brachidontes variabili* في منطقة اللاذقية



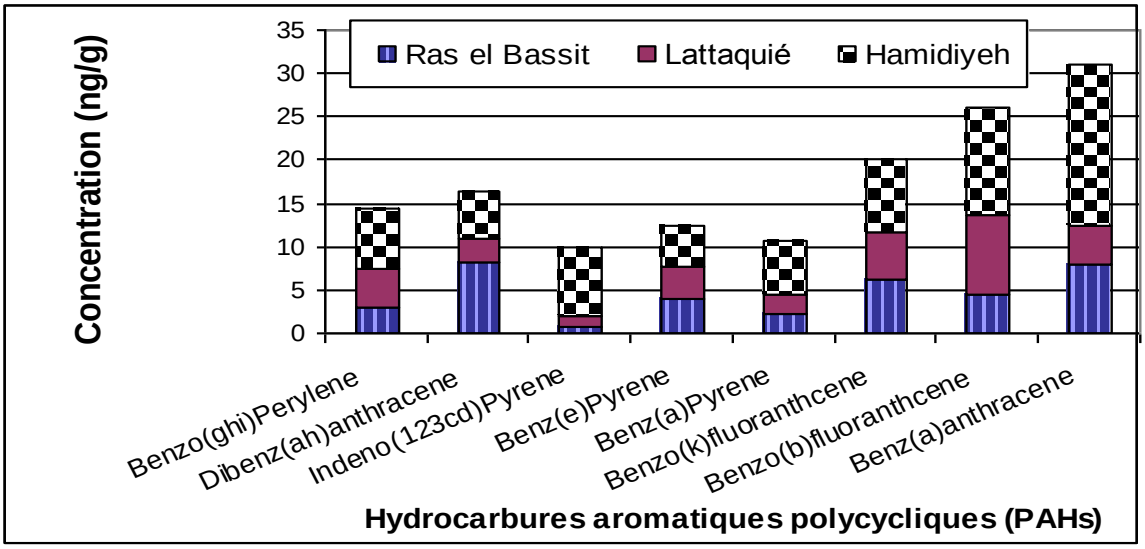
الشكل (2) كروماتوغرام فصل مركبات الـ(PAHs) في عينات *Brachidontes variabili* في منطقة اللاذقية

ويظهر الجدول (3) تراكيز الهيدروكربونات متعددة الحلقات العطرية (PAHs) في العينات المدروسة، كما يظهر الشكل (3) توزع تلك المركبات في المحطات الثلاث المدروسة. نلاحظ من الجدول والشكل التراكيز المرتفعة لثلاث مركبات هي benz(a)anthracene, benzo(b)fluoranthcene, benzo(k)fluoranthcene مع قيمة عظمى عند benz(a)anthracene.

الجدول (3): تراكيز الهيدروكربونات متعددة الحلقات العطرية (PAHs)($ng/g_{dw.}$) في مختلف العينات المدروسة في المحطات الثلاثة

Station / Polycyclic Aromatic Hydrocarbons ($ng/g_{dw.}$)	Hamidiyeh	Lattakia	Ras el Bassit
Benz (a) anthracene	18.54	4.51	7.87
Benzo (b) fluoranthcene	12.44	8.94	4.59
Benzo (k) fluoranthcene	8.35	5.49	6.22
Benz (a) Pyrene	6.27	2.12	2.31

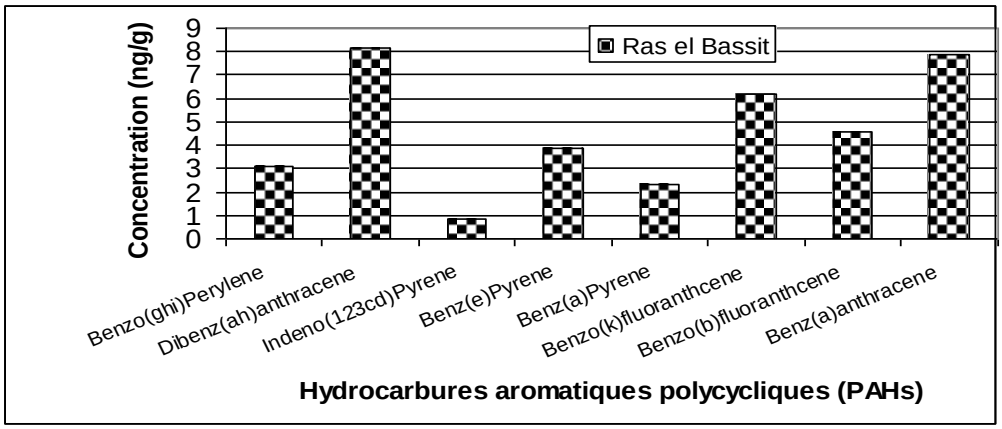
Benz (e) Pyrene	4.71	3.75	3.89
Indeno (123cd) Pyrene	7.95	1.24	0.82
Dibenz (ah) anthracene	5.44	2.78	8.15
Benzo (ghi) Perylene	6.94	4.25	3.09



الشكل (3): توزع الهيدروكربونات متعددة الحلقات العطرية (PAHs) في مختلف العينات المدروسة

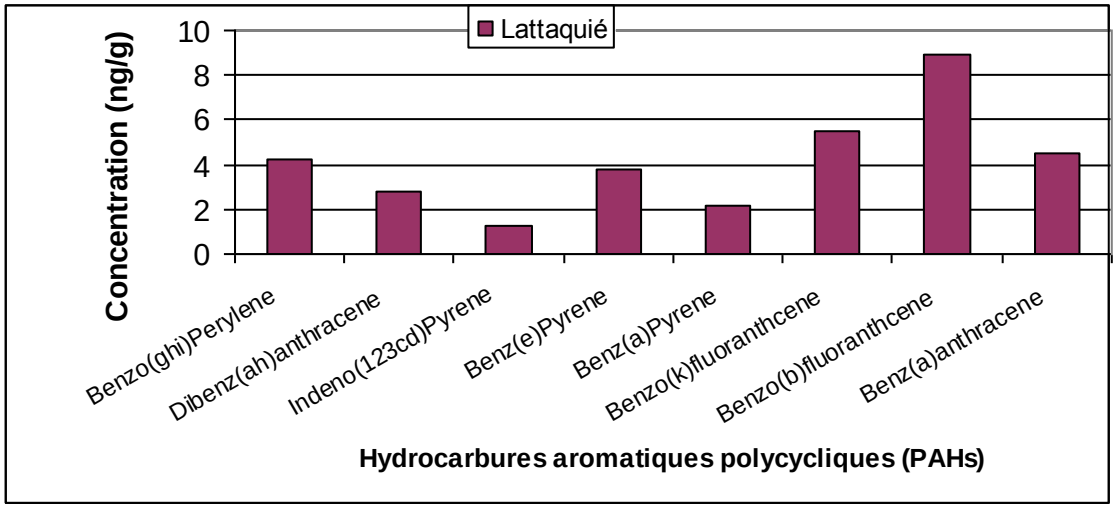
تظهر الاختلافات المكانية لمختلف المركبات بين المحطات الثلاث أن العينات المأخوذة من محطة الحميدية كانت غالباً هي الأكثر تلوثاً بمركبات PAHs وخصوصاً Benz(a)anthracene الذي سجل تركيزاً وصل إلى (18.54 ng/g) (الجدول 3). كانت محطة رأس البسيط الأكثر تلوثاً بـ dibenz(ah)anthracene ، إذْ بلغ تركيزه (8.15ng/g). وقد احتلت محطة اللاذقية المرتبة الثانية بمركبات benzo(b)fluoranthcene، indeno(123cd)Pyrene و benzo(ghi)Perylene. وهذا قد يشير إلى بعض الاختلافات في أهمية مصادر هذه المركبات بين المناطق الثلاث من الشاطئ السوري.

تظهر الأشكال (4، 5، 6) اختلافات تراكيز "PAHs" في المحطات الثلاث، إذْ اختلفت تلك التراكيز في محطة رأس البسيط بين (0.82 ng/g) بالنسبة لمركب Indeno(123cd)Pyrene و (8.15 ng/g) بالنسبة لمركب dibenz(ah)anthracene (الشكل 3. وجد المركب benz(a)anthracene بتركيز مرتفع أيضاً (7.87ng/g).



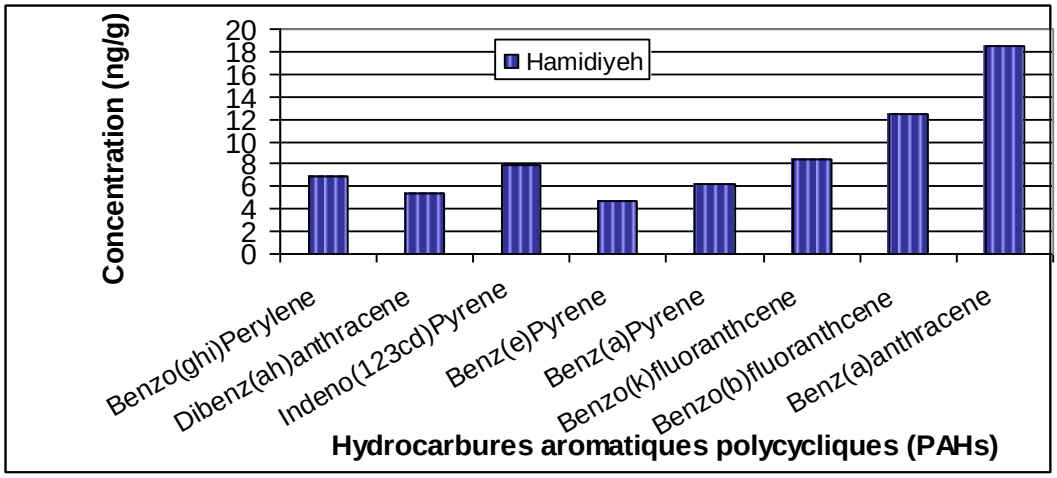
الشكل (4) توزع الهيدروكربونات متعددة الحلقات العطرية (PAHs) في الرخوي *Brachidontes variabili* في محطة رأس البسيط.

كانت تراكيز مركبات الهيدروكربونات متعددة الحلقات العطرية عموماً أقل من 5 نانوغرام/غرام في محطة اللاذقية (الشكل 5)، بينما وجد مركبbenzo(b)fluoranthcene بتركيز مرتفع نسبياً (8.94 ng/g).



الشكل (5): توزع الهيدروكربونات متعددة الحلقات العطرية (PAHs) في الرخوي *Brachidontes variabili* في محطة اللاذقية.

أما في محطة الحميدية، فكانت تراكيز الهيدروكربونات الحلقية العطرية هي الأكثر ارتفاعاً من بين المحطات الثلاث (الشكل 6) .



الشكل (6): توزع الهيدروكربونات متعددة الحلقات العطرية (PAHs) في الرخوي *Brachidontes variabili* في محطة الحميدية

يلاحظ من الشكل أن هناك تناقصاً ملحوظاً بين تراكيز مركبات PAHs بين (18.54 ng/g) بالنسبة للمركب benz(a)anthracene و(4.71 ng/g) بالنسبة للمركب benz(e)Pyrene . كانت تراكيز 4 من 8 مركبات أساسية قريبة من (8 ng/g).

وتشير هذه النتائج إلى أن هذه المنطقة البعيدة عن النشاط البشري الذي يقتصر على بعض أعمال الصيد قد سجلت أعلى تراكيز لهذه الملوثات بما يزيد عن ضعف القيم المسجلة في بقية المناطق المدروسة، الأمر الذي يشير إلى تأثر المنطقة الحدودية مع لبنان بالملوثات القادمة من القطر اللبناني، وخصوصاً بعد حرب تموز عام 2006 حيث انتقل النفط عبر التيارات البحرية من لبنان إلى سورية، وهذه النتيجة تشير إلى تأثر السواحل السورية بالملوثات القادمة من الشواطئ اللبنانية عبر التيارات البحرية، وخصوصاً أن هذه المركبات تدخل في مزيج النفط الثقيل.

يوضح الشكل (6) كروماتوغرام لتحليل مركبات الـ**(PAHs)** في منطقة اللاذقية

الاستنتاجات والتوصيات:

- تشير النتائج بشكل غير قابل للجدل على 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 رئيسياً في اختفاء هذا النوع في منطقة شرق المتوسط. تؤكد هذه النتيجة فكرة استخدام النوع المحلي *Brachidontes variabilis* كنوع بديل من أجل رصد تغيرات الملوثات في الرخويات. وقد أظهر النوع *Brachidontes variabilis* قدرة مميزة على تركيز معظم أنواع الملوثات العضوية المدروسة. وقد قامت العينات الخاصة برأس البسيط والحميدية بتركيز كميات أكبر من هذه الملوثات بالمقارنة مع العينات التي تم وضعها في مياه اللاذقية.
- وجود تراكم فعلي للهيدروكربونات البترولية في البيئة البحرية

- 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، خاصةً و الساحل السوري عموماً بالملوثات القادمة من الشاطئ اللبناني عبر التيارات البحرية
- نتيجة اختبار هذه الشبكة تبين أنها جيدة جداً في اعتمادها كشبكة رصد لمراقبة الملوثات العضوية في البيئة البحرية
- نجد إن هناك فارقاً بين نتائج تحاليل العينات الشاهدة (المأخوذة من المياه اللبنانية) التي قام فريق IFREMER في فرنسا بإجرائها على النوع *Brachidontes variabilis* ونتائج تحليل العينات بعد ثلاثة أشهر من وضعها في المحطات السورية المختلفة. وقد تم استخدام نتائج فريق IFREMER، بسبب قيام هذا الفريق بتحليل العينات الشاهدة. يلاحظ وجود بعض القيم السالبة في عينات مياه اللاذقية، مما يشير إلى انخفاض مستوى هذه الملوثات في مياه محطة اللاذقية عن مستواها الموجود في العينات نفسها، وبالتالي فإن هذه الرخويات يمكن أن تطلق بعض هذه الملوثات في آلية معاكسة لآلية التراكم.

المراجع:

1- HOFFMAN, E.V.; MILIS, G.L.; LATIMER, J.S.; QUINN, J. G. *Urban runoff as a source of PAHs to coastal water- Environ. Sci.Technol., 18, 1984, 580-587*

2- LLOBET, J.; FALCO, G.; BOCIO, A.; DOMINGO, J. L. *Exposure to Polycyclic Aromatic Hydrocarbons through Consumption of Edible Marine Species in Catalonia, Spain*. Journal of Food protection, Vol. 69, № 10, 2006, 2493-2499.

3- ALBAIGES, J.; GALLIFA, A.; GRIMALT, J.; SOLER, M. *Hydrocarbons in biota samples from the Western Mediterranean*, Pollutions Cannes C.I.E.S.M.,2005,215-218.

4- N.A.S. *Oil in the sea : Inputs, Fates and Effects* . ed. By J.W. Farrinnton. National Academy of sciences. Wash. D.C. 1985, 601p.

5- HITES, R. A.; LAFLAMME, R. E.;, FARRINGTON, J. W. *Sedimentary Polycyclic Aromatic Hydrocarbons*. The Historical record. Sciences 189: 1977, 829-831

6- LAKE, J. L.; NORWOOD, C.; DIMOCK, C.; BOWENM, R. *Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in estuarine sediment*. Geochemica Acta 43, 1979, 1847-1854.

7- SCHWEND, P. M.; HIETS, R. A. *Fluxes of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons to marine and lacustrine sediments in the northeastern United States*. Geochemica et cosmochimeca Acta 45, 1981, 2359-2367.

8- TAN, Y.L., HEIT, M. *Biogenic and a biogenic polynuclear Aromatic Hydrocarbons in sediment s from two remote Adirondack lakes*. Geochemica et cosmochimeca Acta 45, 1981, 2267-2279.

9- EDWARDS, N. T. *Polycyclic Aromatic Hydrocarbons(PAHs) in the terrestrial environment-A review*. Journal of Environmental of Quality 12, 1983, 427-441.

10- CARNWELL, P.A.; KOUL, V.K. *Sedimentary record of polycyclic Aromatic and Aliphatic Hydrocarbons windermere catchment*. Water research 23. 1988, 275-283.

11- WAKEHAM, S. G.; FARRINGTON, J. W. *Hydrocarbon in contemporary aquatic sediments.* Chemistry series No.185. 1980 American chemical society.

12- ELISE. S.; WOOD, A. K.; HASHIM,Z.; SIONG,W. B.; HAMZAH,M. S.; ABD. RAHMAN,S., ABDULLAH SALIM, N. A., TALIB, A. *Polycyclic aromatic*

hydrocarbons in(PAH) contamination in the sediments of East coast peninsular Malaysia. The Malaysia Journal of Analytical Science, Vol. 11, № 1, 2007, 70-75

13- BRASSELL S. C.; WORDROPER, A.; THOMSON, I.; MAXWEL, L. J.; EGLINTON, G. *Specific acyclic isoprenoids as biological markes of methanogenic bacteria in marine sediments*. Nature 290, 1981, 693 - 696.

14- LIPIATOU, E.; SALIOT, A. *Fluxes and transport of anthropogenic and natural Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in the western Meditrranean sea* . Mar. Cehm. 32: 1991, 51-71.

15- NEFF, J. M. *Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in the aquatic Environment. Applied science*, London, UK. 1979, 134-138

16- ANYAKORA, C.; COKER, H. *Assessment of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons content in four species of Fish in the Niger Delta by gas chromatography/ mass spectrometry*, African Journal of Biotechnology, Vol. 6 ,6, 2007, 737-743.

17- KANNAN, K. T.; PERROTTA, E. *Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (PAHs) in Livers of California Sea Otters*, Chemosphere 71, 2008, 649-655.

18- VARANSI, U. *Metabolism of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in aquatic Environment*. CRC press , Boca Raton, FL, USA. 1988, 449.

19- ZHANG, X. *Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in dated sediments cores from Lake Michigan and green Bay*. Ph.D. Thesis Wisconsim 1991, 231.

20- VETHAAK , A.D.; AP RHEINALLT, T. *Fish disease as a monitor for marine pollution : the case of the North Sea Rev*. Fish Biol. Fish 2, 1992, 1-32.

21- MALINS, D.C.; MCLAIN, B. B.; LANDAHL, J. T.; MYERS, M. S.; KRAHNM M. M.; BROWN, D. W.; CHAN, S. L.; ROUBAL. W. T. *Neoplastic and other diseases in fish in relation to toxic chemicals: an overview*. Aquat. Toxic. 11, 1988, 43 – 67.

22- UNEP/MAP. *Sample work-up for the analysis of selected chlorinated hydrocarbons in the marine environment*. Reference Methods for Marine Pollution Studies. No. 71, 1996.