مجلة جامعة تشرين للبحوث والدراسات العلمية _ سلسلة العلوم البيولوجية المجلد (37) العدد (5) 2015
Tishreen University Journal for Research and Scientific Studies - Biological Sciences Series Vol. (37) No. (5) 2015

تقصي متبقيات المبيدات الكلورية العضوية في الرسوبيات وبعض الرخويات في ساحل طرطوس

الدكتور إياد غانم*
الدكتور ازدهار عمار**
مالك العرفي***

(تاريخ الإيداع 3 / 2 / 2015. قبل للنشر في 25 / 10 / 2015)

□ ملخّص □

دُرس تركيز ثمانية مبيدات كلورية هي: gamma HCH، Heptachlor، Heptachlor epoxide، Aldrin، Dieldrin، 4,4,DDE، 4,4,DDD، 4,4,DDT في أنواع من الرخويات هي: *Monodonta turbinata, Brachidontes variabilis , Patella caerulea, Trochus erithraeus, Strombus persicus* والرسوبيات في خمسة مواقع هي: مصب نهر السن، مصب نهر جوبر، محطة بانياس الحرارية، موقع الباصية ومصب نهر مرقية ضمن ستة أزمنة لجمع للعينات خلال عامي 2006 – 2007.

أشارت نتائج الدراسة إلى أن أعلى مراكمة للمبيدات الكلورية كان في مصب نهر السن، مصب نهر جوبر، ومصب مرقية حيث راكمت الرخويات المدروسة تراكيز مختلفة من جميع المبيدات الكلورية الثمانية المدروسة، أما موقع المحطة الحرارية، فقد كان مبيدا الـ Heptachlor والـ Heptachlor epoxide هما المركبان الرئيسان، في حين كانت تراكيز الملوثات (المبيدات) في موقع الباصية أقل من بقية المواقع.

الكلمات المفتاحية: الرخويات، الرسوبيات، مبيدات الكلور العضوية، التلوث، الشاطئ السوري.

* عضو هيئة البحث العلمي، قسم البيولوجيا الجزيئية والتقانة الحيوية، هيئة الطاقة الذرية السورية
** أستاذة مساعدة ، قسم البيولوجيا البحرية– المعهد العالي للبحوث البحرية– جامعة تشرين– اللاذقية – سورية.
*** عضو هيئة فنية، هيئة الطاقة الذرية السورية

مجلة جامعة تشرين للبحوث والدراسات العلمية _ سلسلة العلوم البيولوجية المجلد (37) العدد (5) 2015
Tishreen University Journal for Research and Scientific Studies - Biological Sciences Series Vol. (37) No. (5) 2015

Detection of Organochlorinated Pesticides residue in sediments and some mollusks of Tartous coast

Dr. Iyad Ghanem[*]
Dr. Izdihar Ammar[**]
Malek Alorfi[***]

(Received 3 / 2 / 2015. Accepted 25 / 10 /2015)

□ ABSTRACT □

Concentrations of eight chlorinated pesticides: namely, gamma HCH, Heptachlor, heptachlore epoxide, aldrin, dieldrin, 4,4-DDE, 4,4-DDD, and 4,4-DDT were studied in some mollusks species *Monodonta turbinata, Brachidontes variabilis , Patella caerulea, Trochus erithraeus, Strombus persicus* and in sediments taken from five different locations: Assin estuary, Jobar estuary, Banias Thermal Electricity Station, Albasia, and Mirkiya River estuary. Sampling was performed at six different times during the period 2006-2007.

Results indicated that Assin estuary contained the highest level of contamination followed by Jobar estuary and Mirkiya estuary where sampled mollusks species contained various concentrations of all of the studied pesticides. At Banias Thermal Electricity Station samples showed contamination with heptachlore and heptachlore epoxide only, whereas the concentration of pesticides at Albasia location, much lower than the other locations.

Keywords: mollusks, sediments, chlorinated pesticides, contamination, Syrian coast

[*]**Researcher, Department of molecular biology, Atomic Energy Commission of Syria.**
[**]**Associate Professor, Marine Biology Department, High Institute of Marine Research, Tishreen University, Lattakia, Syria.**
[***]**Technicians, Department of Protection and Safety, Atomic Energy Commission of Syria**

مقدمة:

لقد ازداد في العقود الاخيرة الاهتمام بالملوثات العضوية ذات الثباتية العالية في البيئات الشاطئية ومناطق المصبات من بينها المبيدات الكلورية نظراً لسميتها العالية ومراكمتها في الأنسجة الدهنية للكائنات الحية وممانعتها للتحلل بفعل الأكسدة البيولوجية وتعاظمها الحيوي خلال السلاسل الغذائية.

ينجم التلوث بالمبيدات الكلورية العضوية عن الاستخدامات الزراعية والمنزلية (Sanchez et al., 1993; Jernelov, 1996, Ruangwises et al., 1994). تصل هذه الملوثات إلى البيئة البحرية عن طريق السيول والأنهار والهواء (Schulz-Bull et al., 1995) ، ومن ثم تصل إلى الرسوبيات (Beller & Simoneit, 1986)، تتركز هذه الملوثات عند مصبات الأنهار وقرب المناطق الساحلية المتاخمة للشواطئ حيث تحدث رداءة في جودة مياه الأنهار والمصبات وفي المناطق الشاطئية التي تؤثر بدورها على الكائنات الحية التي تعيش في هذه المناطق والأدلة على ذلك كثيرة وواضحة منها: زيادة المواد العضوية في الرسوبيات الشاطئية، ازهرار الطحالب، التراكيز المرتفعة من الهيدروكربونات الكلورية في مياه البحر و الرسوبيات وداخل الكائنات الحية.

تستطيع الأحياء البحرية مراكمة المركبات الكلورية عبر الامتصاص/الادمصاص /الانتشار بوساطة الغلاصم والطبقة الخارجية للجلد واستقلاب محتويات الغذاء، و تميل هذه المبيدات إلى التراكم في أنسجة الكائنات الحية البحرية ولاسيما الدهنية منها (Howard, 1991; Shaw & Connel, 1984) ونظراً لكونها أليفة للبيدات فإن تغير تراكيزها مرتبط بتغير محتوى الكائنات الحية من اللبيدات. (Tanabe & Tatsukawa, 1992)، وتنتقل هذه الملوثات عبر السلاسل الغذائية لتصل إلى الإنسان المستهلك النهائي للأحياء البحرية مسببة الكثير من الأمراض (Chevrier et al., 2013)، نظراً لاحتوائها على مركبات مثل: Aldrin، Endrin، HCB، p,p-DDE، p,p-DDD، p,p-DDT وغيرها من المبيدات السامة وقد صنف بعضها كعامل مسرطن حسب الوكالة العالمية لأبحاث السرطان IARC (IARC, 1974, `987, 1997)

يتعلق مستوى المبيدات في اللافقاريات البحرية بعملية التوازن بين محتوى الجسم من المبيدات وتركيزها في الوسط المحيط، لذا فان تركيزها في أنسجة الكائن الحي سيعكس تركيز هذه الملوثات في البيئة.

تشير الدراسات إلى أن العديد من أنواع الرخويات البحرية Mollusks لها المقدرة على مراكمة الملوثات الكلورية في أنسجتها ولوحظ عندها ردود فعل فيزيولوجية على هذه الملوثات (Livingstone et al., 2000 ; Cajaraville et al., 2000 Mcdowell., et al., 1999) ، كما بين بعض الباحثين تأثير الملوثات الكلورية على الرخويات على المستوى النسيجي والخلوي وتحت الخلوي. وقد أجريت العديد من الدراسات في دول عدة هدفت إلى تحديد الأثر المتبقي للمبيدات الكلورية في الرخويات والرسوبيات في عدة دول متوسطية مثل تركيا ومصر وايطاليا واسبانيا وفي مناطق أخرى عديدة أشارت بمجملها الى انتشار المبيدات الكلورية في البيئات المدروسة وزيادة تراكيزها مع مرور الزمن (Villeneuve et al., 1999.; Barakat, et al., 2013; Dingm, et al., 2014; *Djebbar et al.,* 2010;; Fred et al., 2005; Wang et al., 2006; Liu et al., 2010; León et al., 2013; Storelli et al., 2006; Dalia et al., 2014; Zhou et al, 2014) ، وذلك كمؤشر على تلوث البيئة البحرية بهذه المجموعة من المبيدات وضمن برامج مراقبة لعدة سنوات. وسجلت التراكيز المرتفعة في مصبات الأنهار ومصبات الصرف الصحي للمدن الكبيرة . بينت دراسة تحليلية لتراكم الملوثات الهيدروكربونية الكلورية في رسوبيات وبعض الأحياء البحرية في شاطئ اللاذقية أن التيارات البحرية تسهم في نقل الملوثات من منطقة إلى أخرى وأن الأنهار تؤدي

دوراً كبيراً في وصول هذه الملوثات إلى البيئة البحرية كما تبين أن وجود تراكم لهذه الملوثات في أنسجة الأسماك و الرخويات المدروسة (قره علي وآخرون، 2000).

وقد جاءت الدراسة الحالية في سياق تقييم تراكيز الملوثات العضوية الكلورية في أنسجة بعض أنواع الرخويات والرسوبيات في بعض مصبات الأنهار ومصبات الصرف شاطئ طرطوس والتمهيد لأبحاث لاحقة في هذا المجال.

أهمية البحث وأهدافه:

يشكل هذا البحث حلقة مهمة وضرورية ضمن سلسلة الأبحاث التي تناولت دراسة المركبات العضوية الكلورية في الشاطئ السوري(قره علي وآخرون، 2000؛ بدور وآخرون، 2009؛ نور الدين وآخرون 2012 قره علي، 2014) ويهدف إلى دراسة وجود لثمانية مبيدات كلورية عضوية هي: Gamma-HcH, Heptachlor, Aldrin, Dieldrin , 4,4,DDT , 4,4,DDD, 4,4,DDE, Heptachlor epoxide في بعض أنواع الرخويات والرسوبيات المأخوذة من خمسة مواقع مختلفة وعلى ستة فترات زمنية

طرائق البحث و مواده:

مواقع الدراسة:

أجريت هذه الدراسة في خمسة مواقع من الشاطئ السوري تم اختيار أربعة منها كمناطق خاضعة لتأثير الأنشطة البشرية بشكل مباشر وكبير بالإضافة إلى محطة مرجعية يفترض ان تكون نظيفة. وهذه المواقع يوضحها الشكل (1) وهي:

1- مصب نهر السن: يعد نهر السن أغزر الأنهار الساحلية تحيط به الأراضي الزراعية والزراعات المحمية، وبالتالي تصله كميات كبيرة من الملوثات الزراعية (أسمدة ومبيدات) وقليل من مياه الصرف الصحي التي تصل بدورها إلى المصب الذي يشكل بدوره ميناء لمراكب الصيد.

2- مصب جوبر: يصب في هذا النهر كثير من مياه الصرف الصحي لبعض القرى الموجودة بجواره كذلك تضخ فيه ملوثات ناجمة عن مصفاة بانياس والشركة السورية للنفط وملوثات زراعية من الأراضي المجاورة له

3- المحطة الحرارية (مدخل مياه التبريد): يتميز هذا الموقع بشاطئ صخري، تصب فيه المياه الناتجة عن الصرف الصحي في المحطة الحرارية وكذلك المياه الناتجة عن بعض العمليات الصناعية.

4- الباصية : يتميز هذا الموقع ببعده عن المصادر المباشرة للتلوث النفطي فهو يقع إلى الجنوب من المحطة الحرارية، ويحتوي على مصب صرف صحي محدود يخدّم الشاليهات الموجودة في هذا الموقع، كما يتميز بوجود ينابيع مياه عذبة فوق شاطئية وتحت شاطئية على عمق (30 m) تحت سطح البحر. وقد تم اعتماد هذا الموقع كمحطة مرجعية للمقارنة.

5- مصب مرقيه: يعد نهر مرقيه من الأنهار الغزيرة ، تصب فيه الكثير من مياه الصرف الصحي لبعض القرى كما تصب فيه العديد من معاصر الزيتون والسيول المحملة بمبيدات زراعية وأسمدة تأتي من الأراضي الزراعية المجاورة ، كما تستخدم منطقة المصب كميناء لمراكب الصيد.

مصب نهر السن

مصب نهر جوبر

المحطة الحرارية (مدخل مياه التبريد)

الباصية

مصب نهر مرقيه

شكل (1): صور لمواقع البحث

أنواع الرخويات المستخدمة في الدراسة:

النوع *Patella caerulea* (anniLeus, 1758)

هذا النوع عاشب ينتشر بغزارة على المستندات الصخرية في المناطق الشاطئية Littoral. يستهلكه الإنسان كغذاء في سوريا وفي الكثير من دول العالم، جمع هذا النوع من المواقع المدروسة جميعها يدوياً

Patella caerulea

النوع *Monodonta turbinata* (Born, 1781)

ينتشر بغزارة فوق القاع الصخري وتحت الحجارة وفي البرك الشاطئية في المنطقة الشاطئية وتحت الشاطئية، وهو رخوي عاشب يستخدم كغذاء للإنسان.

Monodonta turbinata

النوع *Strombus. persicus* (Swainsan, 1821)

هذا النوع عاشب ينتشر بغزارة في المنطقة تحت الشاطئية على القيعان المغطاة بالرمال.

النوع *Trochus erithraeus* (Brocchi, 1821)

هذا النوع مهاجر من البحر الأحمر عبر قناة السويس، يعيش على المستندات الصخرية قليلة العمق

النوع ***Brachidontes variabilis*** (krauss. 1962)

هذا النوع مهاجر من البحر الأحمر عبر قناة السويس، يتغذى بالترشيح وينتشر بكثافة فوق صخور المنطقة الشاطئية على شكل تجمعات يستهلكه الإنسان في الغذاء.

Strombus. persicus

Trochus erithraeus

Brachidontes variabilis

1- جمع العينات :

جمعت العينات يدوياً من مواقع الدراسة خلال عامي 2006 – 2007 في خمس فترات زمنية هي: أيلول 2006، وتشرين الثاني 2006، وآذار 2007، وأيار 2007، وتموز 2007، وكانون الثاني 2007. وقد كانت جميع العينات شاطئية، في حين جمعت عينات الرسوبيات من عمق 50 سم باسخدام أنبوبة خاصة بذلك. و حفظت العينات مباشرة بعد جمعها في صندوق مبرّد لحين وصولها للمخبر.

2- تحضير العينات :

قيس حجم الرخويات التي جمعت باستخدام البياكوليس، واستبعدت الرخويات غير المتجانسة بالحجم. ثم أزيلت الحيوانات من قواقعها، ووضعت ضمن ورق ألمنيوم في أكياس محكمة الإغلاق، ثم وضعت في المجمدة بدرجة حرارة -20 درجة مئوية لحين الاستخلاص.

3- تحديد النسبة المئوية للرطوبة :

حددت النسبة المئوية للرطوبة في العينات حسب طريقة Official Methods of Analysis, 15th Ed., Methods 926.08 والتي تلخص بوزن 10 غرام من العينة، ثم وضعها على قطعة ورق ألمنيوم معروفة الوزن، وُضعت العينة في الفرن المجفّف على درجة حرارة 100 درجة مئوية حتى ثبات الوزن (لمدة 12 – 18 ساعة) ثم حسبت النسبة المئوية للرطوبة حسب المعادلة :

$$\frac{\text{وزن العينة رطبة} - \text{وزن العينة جافة}}{\text{وزن العينة}} \times 100$$

4- استخلاص المبيدات الكلورية للعينات :

استخلصت العينات الرسوبية والحيوانية حسب طريقة (EPA 3541,1994) باستخدام جهاز الـ Soxshlet المؤتمت من طراز Soxtherm (Gerhart, Germany) والتي تلخص بمايلي:

وزن 10 غرام من العينة، ثم خلطت بثلاث أضعاف وزنها من سلفات الصوديوم اللامائية حتى يصبح قوام العينة بشكل بودرة، . ثم استخلصت بواسطة جهاز الـ Soxshlet المؤتمت باستخدام الهكسان : أسيتون بنسبة (1:1) لمدة 60 دقيقة، وبرنامج الغسل لمدة 60 دقيقة أيضاً. ركزت العينة حتى 2 مل للتنقية.

تنقية العينات :

نقيت العينات حسب طريقة (EPA 3630, 1996) باستخدام فلاترالسيليكا جل وزن 1 غرام Silica gel cartridge. والتي تلخص بمايلي : نشطت فلاتر السيليكا بـ 4 مل هكسان، ثم أضيفت العينة (2 مل) إلى الفلتر، ثم مرر 5 مل هكسان (الجزء الأول). ثم مرر 5 مل دي ايتيل ايتير:هكسان بنسبة (50 /50) (الجزء 2). بخرت العينة حتى تمام الجفاف بواسطة غاز الآزوت، ثم ضبطت بحجم 1 مل بواسطة الايزوأوكتان.

شروط جهاز الكروماتوغرافيا الغازية :

حقنت العينات باستخدام جهاز الكروماتوغرافيا الغازية طراز Agilent 6890 مزود بكاشف اللاقط الإلكتروني الدقيق µECD، وفق البرنامج الحراري الآتي:

	80 °C	1 min
20 °c/min	150 °C	0 min
6 °c/min	280 °C	5 min

حرارة الحاقن: 250 درجة. حرارة المكشاف µECD: 290 درجة. تدفق غاز النتروجين: 2 مل/دقيقة.

حجم الحقنة: 1 ميكروليتر

مواصفات العمود الشعري المستخدم: DB-1701, 30m (L)*0.320mm (ID)*0.25µm (Film thickness) استخدمت المحاليل العيارية External standards عالية النقاوة انتاج Dr Ehrenstor for pesticide Standards, Germany

النتائج والمناقشة :

1- النسبة المئوية للرطوبة في العينات :

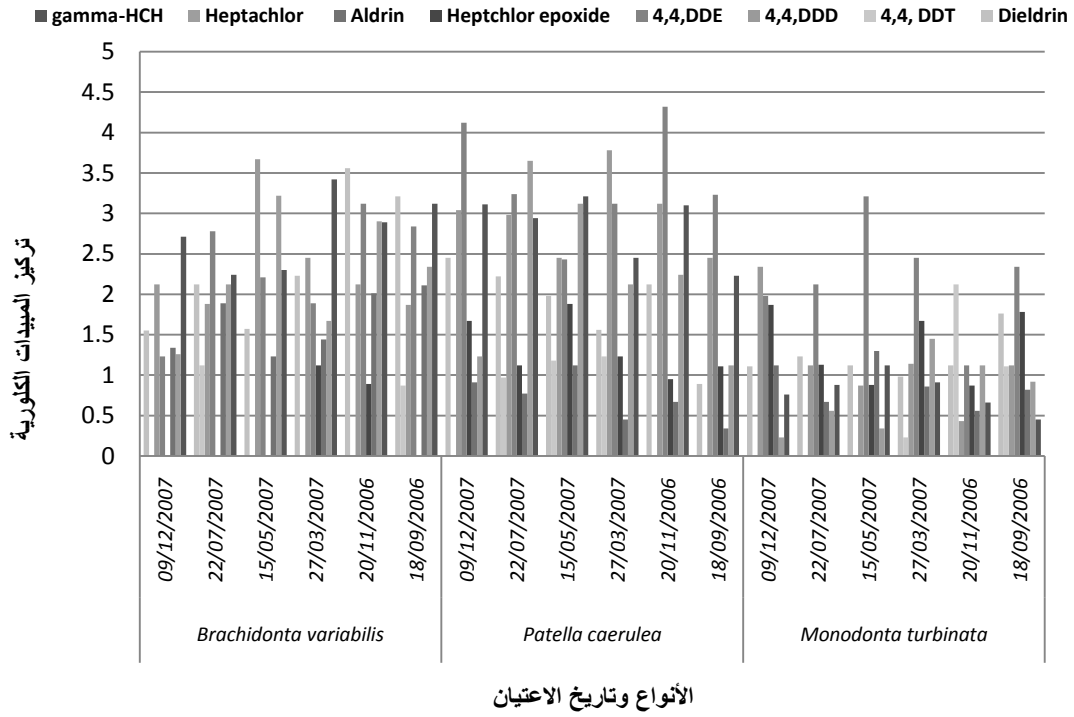
تراوحت النسبة المئوية للرطوبة في نوع الـ *Monodonta turbinate* بين 86 – 89 %، وفي نوع الـ *Patella caerulea* بين 82 – 86%، وفي نوع الـ *Brachidontal variabilis* بين 87 – 90%، وفي نوع الـ *Strombus persicus* بين 81 – 87%، وفي نوع الـ *Trochus erithraeus* بين 83 – 88%

2- تركيز مبيدات الكلور العضوية في عينات الرخويات:

- موقع مصب نهر السن:

يبين الشكل (2) تركيز مبيدات الكلور العضوية في عينات الرخويات المختلفة ، وفي مختلف أوقات جمع العينات: موقع مصب نهر السن. حيث نجد أن جميع عينات الرخويات احتوت على مبيدات : HCH gamma (0.4 – 3.4 ng/g)، Heptachlor (0.23 – 3.22 ng/g)، Aldrin (0.34 – 2.11 ng/g)، 4,4,DDE (1.12 – 4.12 ng/g)، Dieldrin (0.89 – 3.56 ng/g)، (0.43 – 3.78 ng/g) 4,4,DDD. وأعلى تركيز لمبيد Gamma HCH (3.4 ng/g) وجد في عينات الرخويات من نوع *Brachidonta variabilis* والتي جمعت في شهر آذار، ولمبيد Heptachlor (3.56 ng/g) في عينات النوع *Patella caerulea* التي جمعت في شهر تموز 2007، ولمبيد الـ Aldrin (2.11ng/g) في النوع الرخوي *Brachidonta variabilis* والتي جمعت في شهر أيلول 2006، ولمبيد 4,4,DDE (4.32 ng/g) في النوع *Patella caerulea* والتي جمعت في شهر تشرين الثاني عام 2006، ولمبيد الـ Dieldrin (3.56 ng/g) في النوع *Brachidonta variabilis* والتي جمعت في شهر تشرين الثاني عام 2006، ولمبيد 4,4,DDD (3.78 ng/g) في النوع *Patella caerulea* والتي جمعت في شهر آذار 2007.

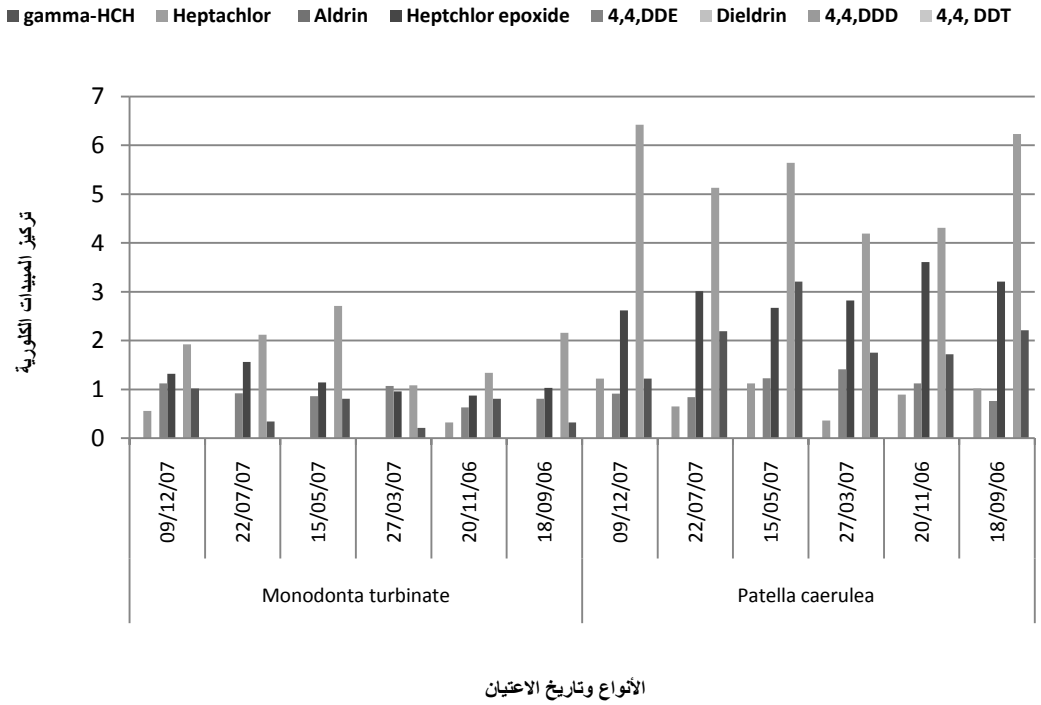
أما مبيد Heptachlor epoxide فقد وجد في جميع عينات الرخويات عدا عينات النوع *Brachidonta variabilis* التي جمعت في أشهر : أيلول 2006، أيار ، تموز، كانون الأول 2007 (ربما كانت تراكيزه تحت حدود الكشف)، وتراوح تركيز المبيد بين (0.87 – 1.88 ng/g). وكان أعلى تركيز في عينات النوع *Patella caerulea* والتي جمعت في شهر أيار 2007.



الشكل (2). تركيز المبيدات الكلورية العضوية في عينات رخويات مأخوذة من موقع مصب نهر السن

- موقع مصب نهر جوبر:

يبين الشكل رقم (3) تركيز مبيدات الكلور العضوية في عينات الرخويات المختلفة، وفي مختلف أوقات جمع العينات في مصب نهر جوبر.

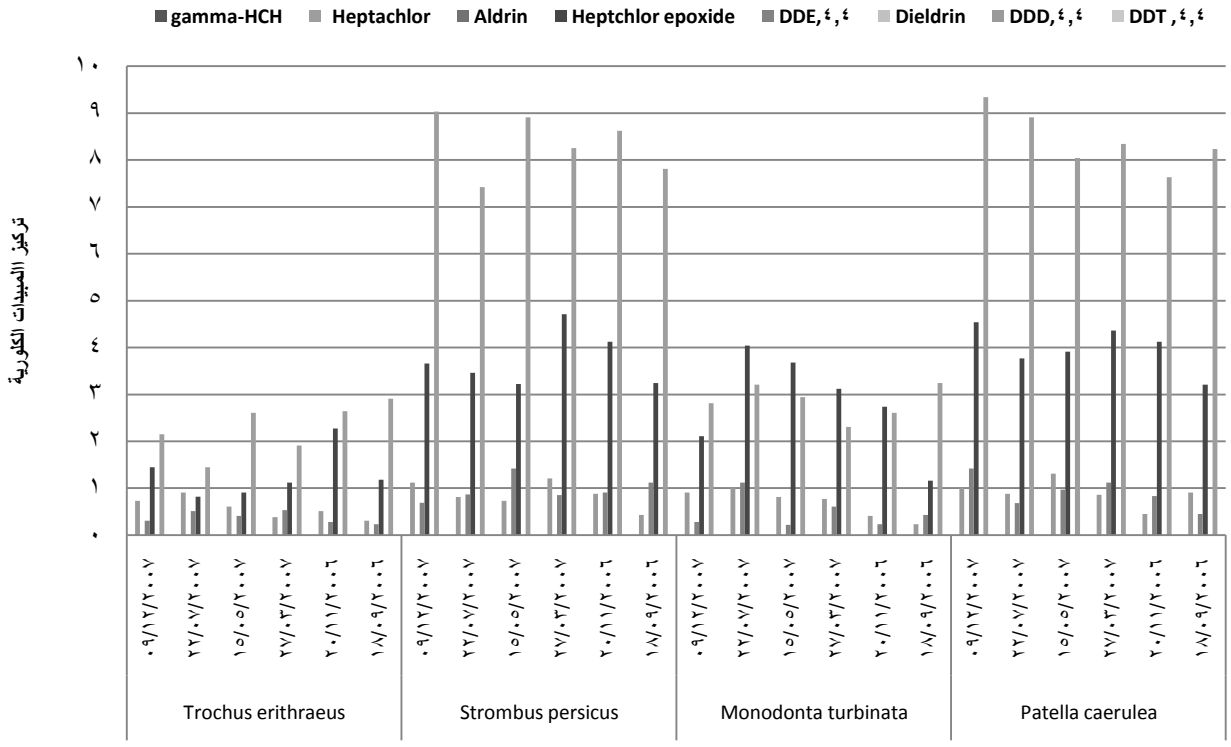


الشكل (3). تركيز المبيدات الكلورية العضوية في عينات رخويات مأخوذة من موقع مصب نهر جوبر

يبين الشكل رقم (3) أن جميع عينات رخويات موقع مصب نهر جوبر احتوت على مبيدات: gamma HCH (0.21 – 3.21 ng/g)، Heptachlor (1.08 – 6.42 ng/g)، Heptachlor epoxide (0.87 – 3.61 ng/g) ، 4,4,DDE (0.63 – 1.41 ng/g). وقد وجد أعلى تركيز لمبيد Gamma HCH في عينات الرخويات من نوع *Patella caerulea* (3.21 ng/g) التي جمعت في شهر أيار 2007، ولمبيد Heptachlor (6.42 ng/g) في عينات النوع *Patella caerulea* التي جمعت في شهر كانون الأول 2007 . كان أعلى تركيز لمبيد 4,4,DDE (1.41 ng/g)، ووجد في عينات النوع *Patella caerulea* التي جمعت في آذار 2007، ولمبيد 4,4,DDD (1.22 ng/g) في عينات الرخويات من نوع *Patella caerulea* التي جمعت في شهر كانون الأول 2007. في حين كان تركيز بقية المبيدات المدروسة Aldrin، Dieldrin، 4,4,DDT، أقل من حدود كشف الطريقة (< 0.1 ng/g) .

– موقع المحطة الحرارية (مدخل مياه التبريد) :

يبين الشكل (4) تركيز مبيدات الكلور العضوية في عينات الرخويات المختلفة، وفي مختلف أوقات الاعتيان في موقع المحطة الحرارية:



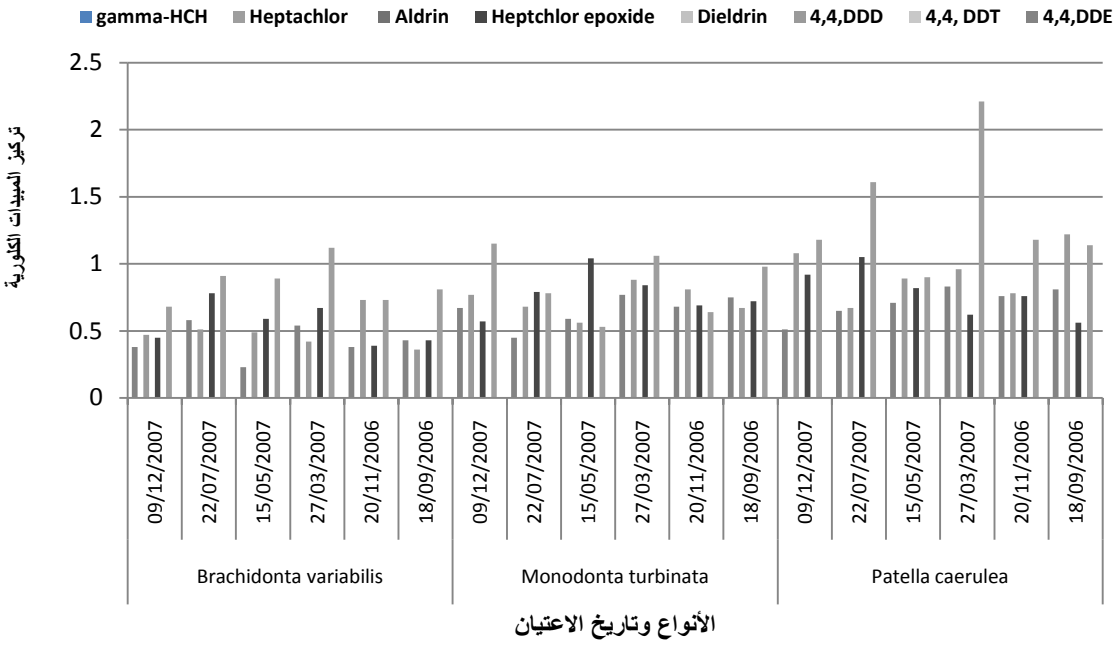
الشكل (4). تركيز المبيدات الكلورية العضوية في عينات رخويات مأخوذة من موقع محطة بانياس الحرارية (مدخل مياه التبريد)

نجد من الشكل (4) أن جميع عينات رخويات الموقع احتوت على مبيدات : Heptachlor (1.41 – 9.34 Heptachlor epoxide ng/g) (0.82 – 4.71 ng/g)، 4,4,DDE (0.22 – 1.52 ng/g)، 4,4,DDD (0.23 – 1.31 ng/g) .

ووجد أعلى تركيز للمبيدات المدروسة في عينات رخويات نوع الـ *Patella caerulea* حيث بلغ تركيز مبيدي الـ Heptachlor والـ Heptachlor epoxide (9.34 ng/g) و(4.71 ng/g) لكل منهما على التوالي، وذلك في العينات التي جمعت في شهر كانون الثاني 2007. عُيّن أعلى تركيز لمبيد الـ 4,4,DDE (1.52 ng/g) في العينات التي جمعت في شهر كانون الأول 2007. ولمبيد 4,4,DDD (1.31 ng/g) في تلك التي جمعت في شهر أيار 2007. وكان تركيز بقية المبيدات المدروسة: Gamma HCH، Aldrin ، Dieldrin ، 4,4, DDT أقل من حدود كشف الطريقة (< 0.1 ng/g) .

- موقع الباصية :

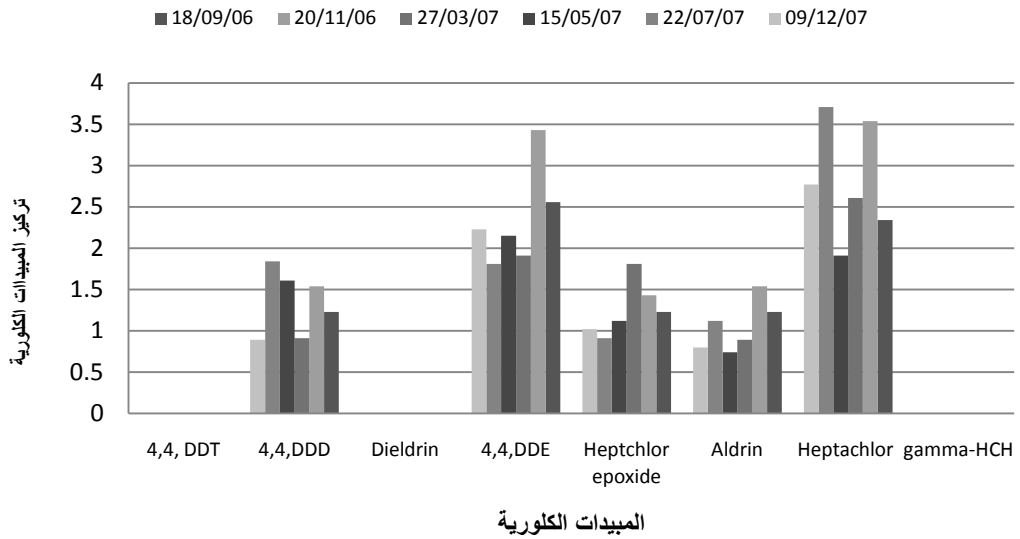
يبين الشكل رقم (5) تركيز مبيدات الكلور العضوية في عينات الرخويات المختلفة، وفي مختلف أوقات جمع العينات في موقع الباصية، حيث نجد أن جميع عينات رخويات موقع الباصية احتوت على مبيدات: Heptachlor (0.53 – 2.21 ng/g) ، و Heptachlor epoxide (0.39 – 1.05 ng/g)، و 4,4,DDE (0.23 – 0.83 ng/g)، و 4,4,DDD (0.36 – 1.22 ng/g). وحُدد أعلى تركيز لمبيد الـ Heptachlor (2.21 ng/g) في عينات رخويات الـ *Patella caerulea* التي جمعت في شهر آذار 2007، و لمبيد Heptachlor epoxide (1.05 ng/g) في العينات التي جمعت في شهر تموز 2007، ولمبيد الـ 4,4,DDE (0.83 ng/g) في العينات التي جمعت في شهر آذار 2007، ولمبيد 4,4,DDD (1.22 ng/g) في العينات التي جمعت في شهر أيلول2006.



الشكل (5). تركيز المبيدات الكلورية العضوية في عينات رخويات مأخوذة من موقع الباصية

- مصب نهر مرقية :

يبين الشكل رقم (6) تركيز مبيدات الكلور العضوية في عينات الرخويات المختلفة، وفي مختلف أوقات جمع العينات من مصب نهر مرقية:



الشكل (6). تركيز المبيدات الكلورية العضوية في عينات رخويات مأخوذة من مصب نهر مرقية

من الشكل رقم (6) نجد أن جميع عينات الرخويات من نوع *Patella caerulea* المأخوذة في مصب نهر مرقية احتوت على مبيدات: Heptachlor (1.91 – 3.71 ng/g)، و Heptachlor epoxide (0.91 – 1.81 ng/g) و Aldrin (0.74 – 1.54 ng/g)، و 4,4,DDE (1.91 – 3.43 ng/g)، و 4,4,DDD (0.89 – 1.84 ng/g). وقد عُيّن أعلى تركيز لمبيد الـ Heptachlor (3.71 ng/g) في عينات رخويات الـ *Patella caerulea* التي جمعت في شهر تموز 2007 ولمبيد Heptachlor epoxide(0.82 – 1.81 ng/g) في العينات التي جمعت في شهر آذار 2007 ، و لمبيد الـ Aldrin (1.54 ng/g) في العينات التي جمعت في شهر تشرين الثاني 2006. ولمبيد الـ 4,4,DDE (3.43 ng/g) في العينات التي جمعت في شهر تشرين الثاني 2006، ولمبيد 4,4,DDD (1.84 ng/g) في العينات التي جمعت في شهر تموز 2007.

3-تراكيز المبيدات الكلورية العضوية في عينات الرسوبيات

احتوت جميع عينات الرسوبيات في مصب السن على مبيدي gamma HCH (2.12 – 5.56 ng/g) و Heptachlor (0.5 – 3.34 ng/g) ، وقد احتوت عينات الرسوبيات التي جمعت في شهر أيار 2007 على أعلى تركيز لمبيد gamma HCH (5.56 ng/g) في العينات ، في حين احتوت العينات التي جمعت في شهر أيار 2007 على أعلى تركيز لمبيد Heptachlor (10.5 ng/g). في حين كان تركيز المبيدات المدروسة الأخرى : Aldrin، Heptachlor epoxide، 4,4,DDE، Dieldrin، 4,4,DDD، 4,4,DDT أقل من حدود كشف الطريقة (< 0.1 ng/g) الجدول (1).

الجدول (1) .تراكيز المبيدات الكلورية العضوية في عينات الرسوبيات

الموقع	تاريخ جمع العينات	تركيز المبيدات الكلورية العضوية							
		4,4, DDT	4,4,DDD	Dieldrin	4,4,DDE	Heptchlor epoxide	Aldrin	Heptachlor	gamma-HCH
السن	06/9/18	0.1 >	0.1 >	0.1 >	0.1 >	0.1 >	0.1 >	6.21	4.23
	06/11/20	0.1 >	0.1 >	0.1 >	0.1 >	0.1 >	0.1 >	7.45	2.12

3.22	3.34	0.1 >	0.1 >	0.1 >	0.1 >	0.1 >	0.1 >	07/3/27	
5.56	10.5	0.1 >	0.1 >	0.1 >	0.1 >	0.1 >	0.1 >	07/5/15	
4.1	8.22	0.1 >	0.1 >	0.1 >	0.1 >	0.1 >	0.1 >	07/7/22	
3.22	5.45	0.1 >	0.1 >	0.1 >	0.1 >	0.1 >	0.1 >	07/12/9	
2.11	4.12	0.1 >	1.13	0.1 >	0.1 >	0.1 >	0.1 >	06/9/18	مصب
1.34	4.45	0.1 >	1.54	0.1 >	0.1 >	0.1 >	0.1 >	06/11/20	نهر
1.81	3.56	0.1 >	0.88	0.1 >	0.1 >	0.1 >	0.1 >	07/3/27	جوبر
2.03	3.72	0.1 >	1.61	0.1 >	0.1 >	0.1 >	0.1 >	07/5/15	
1.65	3.91	0.1 >	1.31	0.1 >	0.1 >	0.1 >	0.1 >	07/7/22	
1.12	4.71	0.1 >	0.93	0.1 >	0.1 >	0.1 >	0.1 >	07/12/9	
0.1 >	1.45	0.1 >	0.71	0.1 >	0.1 >	0.1 >	0.1 >	06/9/18	محطة
0.1 >	2.18	0.1 >	1.03	0.1 >	0.1 >	0.1 >	0.1 >	06/11/20	بانياس
0.1 >	1.41	0.1 >	0.91	0.1 >	0.1 >	0.1 >	0.1 >	07/3/27	الحرارية
0.1 >	2.83	0.1 >	1.45	0.1 >	0.1 >	0.1 >	0.1 >	07/5/15	
0.1 >	1.92	0.1 >	2.67	0.1 >	0.1 >	0.1 >	0.1 >	07/7/22	
0.1 >	2.12	0.1 >	1.34	0.1 >	0.1 >	0.1 >	0.1 >	07/12/9	
0.1 >	0.1 >	0.1 >	0.1 >	0.1 >	0.1 >	0.1 >	0.1 >	06/9/18	موقع
0.1 >	0.1 >	0.1 >	0.1 >	0.1 >	0.1 >	0.1 >	0.1 >	06/11/20	الباصية
0.1 >	0.1 >	0.1 >	0.1 >	0.1 >	0.1 >	0.1 >	0.1 >	07/3/27	
0.1 >	0.1 >	0.1 >	0.1 >	0.1 >	0.1 >	0.1 >	0.1 >	07/5/15	
0.1 >	0.1 >	0.1 >	0.1 >	0.1 >	0.1 >	0.1 >	0.1 >	07/7/22	
0.1 >	0.1 >	0.1 >	0.1 >	0.1 >	0.1 >	0.1 >	0.1 >	07/12/9	
0.1 >	1.23	0.43	1.34	1.12	0.1 >	0.61	0.1 >	06/9/18	مصب
0.1 >	1.11	0.65	1.54	0.55	0.1 >	0.84	0.1 >	06/11/20	مرقية
0.1 >	1.54	0.74	0.91	0.71	0.1 >	1.12	0.1 >	07/3/27	
0.1 >	0.91	0.81	1.91	1.41	0.1 >	0.88	0.1 >	07/5/15	
0.1 >	1.41	0.61	1.23	1.61	0.1 >	1.04	0.1 >	07/7/22	
0.1 >	1.16	1.08	0.81	1.23	0.1 >	1.31	0.1 >	07/12/9	

كما يبين الجدول (1) أن جميع عينات الرسوبيات في مصب نهر جوبر قد احتوت على مبيدات gamma HCH (1.12.– 2.11 ng/g) ، Heptachlor (3.56 – 4.71 ng/g) Heptachlor epoxide (0.88 – 1.61 ng/g).و حُدد أعلى تركيز لمبيد Gamma HCH (2.11 ng/g) في العينات التي جمعت في شهر أيلول 2006، ولمبيد Heptachlor (4.71 ng/g) في العينات التي جمعت في شهركانون الأول 2007، ولمبيد Heptachlor epoxide (1.61 ng/g) في العينات التي جمعت في شهر أيار 2007. في حين كان تركيز بقية المبيدات المدروسة أقل من حدود كشف الطريقة (< 0.1 ng/g)

وقد احتوت جميع عينات الرسوبيات في مدخل التبريد على مبيدي Heptachlor (1.41 – 2.83 ng/g و Heptachlor epoxide (0.71 – 2.67 ng/g).و،حُدّد أعلى تركيز لمبيد الـ Heptachlor (2.83 ng/g) في العينات التي جمعت في شهر أيار 2007، و لمبيد Heptachlor epoxide (2.67 ng/g) في العينات التي جمعت في شهر تموز 2007 . في حين كان تركيز بقية المبيدات المدروسة أقل من حدود كشف الطريقة (< 0.1 ng/g) الجدول (1). وفي الباصية كان تركيز المبيدات المدروسة في جميع عينات الرسوبيات أقل من حدود كشف الطريقة (< 0.1 ng/g)

كذلك احتوت عينات الرسوبيات المأخوذة من مصب مرقية أيضاً على مبيدات Heptachlor (0.91 – 1.54 ng/g) و Heptachlor epoxide (0.81 – 1.91 ng/g) و Aldrin (0.43 – 1.08 ng/g) و 4,4,DDE (0.55 – 1.61 ng/g) و 4,4,DDD (0.61 – 1.31 ng/g)

وقد وجد أعلى تركيز لمبيد الـ Heptachlor (1.54 ng/g) في العينات التي جمعت في شهر آذار 2007، ولمبيد الـ Heptachlor epoxide (1.91 ng/g) في العينات التي جمعت في شهر آذار 2007، ولمبيد الـ Aldrin (1.0 ng/g) في العينات التي جمعت في شهر كانون الأول 2007 ولمبيد الـ 4,4,DDE (1.61 ng/g) في العينات التي جمعت شهر تموز 2007، ولمبيد 4,4,DDD (1.31 ng/g) للعينات التي جمعت في شهر كانون الأول 2007.

الاستنتاجات والتوصيات:

احتوت عينات الرخويات المدروسة في مصب نهر السن، ومصب نهر جوبر ومصب مرقية على تراكيز مختلفة من جميع المبيدات الكلورية الثمانية المدروسة، ويعود سبب هذا التلوث إلى أن مصبات الأنهار تحيط بها الأراضي الزراعية والزراعات المحمية، وتصلها بعض مياه الصرف الصحي.

اقتصر التلوث في منطقة المحطة الحرارية على مبيدي الـ Heptachlor والـ Heptachlor epoxide بشكل رئيسي، وبتراكيز أعلى لهذين المبيدين من جميع مناطق الدراسة الأخرى، ويعزى هذا على الأغلب إلى وجود الصرف الصحي للمحطة الحرارية التي تصب بالموقع،

كانت درجة التلوث بالمبيدات الكلورية في موقع الباصية والذي اعتبر كمحطة مرجعية للمقارنة أقل من مواقع الدراسة الأخرى. ويعزى ذلك إلى بعد الموقع عن أماكن التلوث الصناعية (المحطة الحرارية، المصفاة) وعن مصبات الأنهار، كما يحوي الموقع بعض ينابيع المياه العذبة.

بالمقارنة مع دراسات مماثلة في الشواطئ السورية، نستنتج وجود تقارب في النتائج المتحصل عليها ففي دراسة قام بها 0قره علي، 2014) لرصد المبيدات الكلورية في شاطئ اللاذقية باستخدام أقفاص تحتوي البلح البحري *Brachidontes variabilis*، كانت التراكيز الإجمالية للـ DDTs منخفضة وبلغت قيماً أقل من 2ng/g في حين كانت أكثر من 5 ng/g في دراسة سابقة (نور الدين وآخرون، 2011) في مناطق اللاذقية ورأس البسيط ومنطقة الحميدية جنوب طرطوس. في حين تظهر مقارنة النتائج الحالية مع نتائج دراسات مماثلة في أماكن أحرى من العالم وجود اختلاف كبير في النتائج المتحصل عليها، ومعظم الدراسات السابقة هي ضمن برامج مراقبة دورية، ويعود هذا الاختلاف في الأغلب إلى عوامل عدة منها طبيعة مواقع الدراسة، حركة الأمواج السائدة، نوع مياه البحر، وأنواع الكائنات البحرية التي اعتمدت في الدراسة ومصادر هذه المركبات، ففي دراسة قام بها (Khaled, et al., 2004) لتعيين تركيز مبيدات الكلور العضوية في نوع الرخويات Brachodontes sp. والتي جمعت من 11 موقعاً على شاطئ البحر الأحمر، تراوح تركيز مركبات الـ DDE، DDD، DDT بين (125 – 772 ng/g) و (16.2 – 183.4 ng/g) ، على الترتيب. وهذه التراكيز عالية جداً مقارنة مع تراكيز هذه المبيدات في دراستنا الحالية. وقد تبين من خلال مراقبة تراكم مجموع المبيدات DDTs في الرخويات على طول الشاطئ الشمالي الغربي للبحر الأبيض المتوسط لفرنسا وايطاليا في مرسيليا وجنوى وتولون بين الأعوام 1973–1989 أن الحدود الوسطى لتركيز هذه المبيدات كانت بين (1– 130 µg/g dw.) و.توزعت المركبات اللكورية في الرسوبيات الشاطئية المصرية بشكل كبير وتراوحت تراكيز الـ DDTs مابين (Barakat, et al., 2002., Barakat, et al., 2013) (0.07 – 81.5 ng/g dw) أما في الأصداف البحرية فقد تراوح تركيز المبيدات العضوية الكلورية مابين (15.13 ng g^{-1}–

$37.49\ ng\ g^{-1}$). وفي الشواطئ الايطالية تراوحت تراكيز المبيدات الكلورية مابين $0.15 - 42.36\ \mu g \cdot kg^{-1}$ d.w. والـ DDTs من تحت عتبة حدود الكشف وحتى $240.6\ \mu g \cdot kg^{-1}$ (León et al., 2013).

كما كشفت دراسة حول تحديد تراكيز للمبيدات الكلورية في عينات الرخويات من نوع Mediterranean blue mussel جمعت من البحر الأدرياتيكي بين عامي 2005–2007، عن وجود مبيدات الكلور العضوية في جميع العينات المدروسة، وتراوح تركيزها بين(0.07 – 5.87 ng/g dw.) (Kozul, et al., 2009).

كما أشارت نتائج دراسة تراكيز للمبيدات الكلورية في عينات الرسوبيات والرخويات التي جمعت من بحر مرمرة (Okay, 2010) إلى أن أعلى تلوث كان بمبيدات الـ DDT، HCH، beta–HCH، 4,4,DDE، 4,4, DDD وتراوح تركيز مجموع المبيدات المدروسة بين (13.85 – 40 pg/g) في الرسوبيات، وبين (5.195 – 12.322 pg/g) في الرخويات.

التوصيات:

1– الاستمرار في مراقبة تركيز مبيدات الكلور العضوية في الرخويات والرسوبيات في مواقع الدراسة الخمس السابقة، معتبرين نتائج هذه الدراسة تقدم معطيات هامة تبين درجة التلوث في السنوات المختلفة، وتقييم الأثر البيئي لهذا التلوث.

2– دراسة تركيز مبيدات الكلور العضوية في بعض العينات القاعية، لمعرفة مدى انتشار هذا التلوث

3– دراسة تركيز مبيدات الكلور العضوية في عينات الأسماك ولاسيما في المواقع الأكثر تلوثاً حسب نتائج الدراسة.

المراجع:

BARAKAT A. O.; MOONKOO, K.; YOARONG, Q,; WADE, T. L. *Organochlorine pesticides and PCB residues in sediments of Alexandria Harbour, Egypt*. Mar Pollut Bull., 44(12), 2002, 1426-34.

BARAKAT, A. O; MOSTAFA, A; WADE, T. L, SWEET, S.T, E.L SAYED, N. B *Distribution and ecological risk of organochlorine pesticides and polychlorinated biphenyls in sediments from the Mediterranean coastal environment of Egypt.* Chemosphere, 93(3), 2013, 545-54.

BELLER, H.R.; SIMONEIT, B.R. *Polychlorinated biphenyls and hydrocarbons-distributions among bound and unbound lipid fraction of estuarine sidement*, in of *Organic Marine Geochemistry*, (Sohn, M.L., ed), Chapter 12, 1986, 198-214, American Chemical Society, washington, D.C.,.

CAJARAVILLE, M. P.; BEBIANNO, M. J.; BLASCO, J.; PORTE, C.; SARASQUETE, C.; VIARENGO, A. *The use of biomarkers to assess the impact of pollution in coastal environments of the Iberian Penisula: a practical approach*. The Science of the Total Environment, Vol. 247, 2000, 295-311.

CHEVRIER, C.; WAREMBOURG.; C GAUDREAU, E.; MONFORT, C.; LE BLANC, A.; GULDNER, L.; CORDIER, S. *Organochlorine pesticides, polychlorinated biphenyls, seafood consumption, and time-to-pregnancy***.** Epidemiology, Vol .(24), No.(2), 2013, 251-60.

DALIA, M. S.; SALEM, A.; EL SIKAILY, A.; EL NEMR, A. *Organochlorines and their risk in marine shellfish collected from the Mediterranean coast, Egypt***.** The Egyptian Journal of Aquatic Research, Vol. 40, Issue 2, 2014, 93–101.

DINGM, S.; XU, Y.; WANG, Y.; ZHANG, X.; ZHAO, L.; RUAN, J.; WU, W. *Spatial and temporal variability of polycyclic aromatic hydrocarbons in sediments from yellow river-dominated margin.* The Scientific World Journal, 2014, Vol. (2014), Article ID 654183, 9 pages.

DJEBBAR, D. F.; AHMED, A. Y.; BUDZINSK, H. *Determination of organochlorine compounds in coastal marine sediments from the southern west of the Mediterranean Sea***.** Int. J. Environ. Sci. Tech., 7 (2), 2010, 271-280.

EPA. US. Environmetnal Protection Agency (EPA), *Method 3541 : Automated Soxhlet extraction*, 1994.

EPA . US. Environmetnal Protection Agency (EPA), *Method EPA 3630 : Silica Gel clean up, 1996*

EPA. US. Environmetnal Protection Agency (EPA), *Technical factsheet on: heptachlor and heptachlor epoxide. 2013.*

FRED, A. O. Org*anochlorines (PCBs and pesticides) in the bivalves* Anadara (Senilis) senilis, Crassostrea tulipa *and Perna perna from the lagoons of Ghana.* Vol. 348, Issues 1–3, 2005, 102–114.

GEDIK, K.; IMAMOGLU, I. *A preliminary investigation of the environmental impact of a thermal power plant in relation to PCB contamination*. Environ Sci Pollut Res Int. 2011.

HOWARD, P.H. ED. *Handbook of environmental fate and exposure data for organic chemicals, pesticides*, Lewis, Boca Raton, Fl. 1991.89-2436.

INTERNATIONAL AGENCY FOR RESEARCH ON CANCER (IARC). *Monographs*, 5, 1974, 125-156,

INTERNATIONAL AGENCY FOR RESEARCH ON CANCER (IARC). *Overall evaluations of carcinogenicity: an updating of IARC monographs* Vol. 1-42. Monogr. Eval. Carcinog. Risks Hum., Suppl. 7. 1987.

INTERNATIONAL AGENCY FOR RESEARCH ON CANCER (IARC). *DDT and associated compounds.* 1997.

JERNELOV, A. *The International mussel watch: A global Assessment of environmental levels of chemical contaminants* , The Science of The Total Environment, Vol. 188 , 1996, 37 – 44.

KHALED, A.; EL NEMR, ,A.; SAID, T.O.; EL-SIKAILY, A.; ABD-ALLA, A. M. A. *Polychlorinated biphenyls and chlorinated pesticides in mussels from the Egyptian Red Sea coast*, J.Chemosphere, 54(10), 2004,1407-12.

KOZUL, D.; ROMANIE, S. H.; KLJAKOVIE-GASPIE, Z.; VEZA, J. Le*vels of organochlorine compounds in the Mediterranean blue mussel from the Adriatic sea*. Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology, Vol.83, No.6, 2009, 880-884.

LEÓN, V. M; MORENO-GONZÁLEZ, R; GONZÁLEZ, E; MARTÍNEZ, F; GARCÍA, V; JCAMPILLO, J.A. *Interspecific comparison of polycyclic aromatic hydrocarbons and persistent organochlorines bioaccumulation in bivalves from a Mediterranean coastal lagoon*. Vol. 463–464, 2013, 975–987.

LIU, Z; ZHANG, H; TAO, M; YANG, S; WANG, L; LIU, Y; MA, D; HE, Z. *Organochlorine Pesticides in Consumer Fish and Mollusks of Liaoning Province, China: Distribution and Human Exposure Implications*. Arch Environ Contam Toxicol. 59(3), 2010, 444–453.

LIVINGSTONE, D. R.; CHIPMAN, J. K.; LOWE, D. M.; MINIER, C.; PIPE, R. K. *Development of biomarkers to detect the effects of organic pollution on aquatic invertebrates: recent mo-lecular, genotoxic, cellular and immunological studies on the common mussel (Mytilus edulis L.) and other mytilids*. International Journal of Environment and Pollution, Vol. 13 (1-6), 2000, 56-91.

MCDOWELL, J. E.; LANCASTER, B. A.; LEAVITT, D. F.; RANTAMAKI, P.; RIPLEY, B. *The effects of lipophilic organic contaminants on reproductive physiology and disease processes in ma-rine bivalve mollusk.* Limnology and Oceanography, Vol. 44(3), 1999, 903-909.

ERICKSO, M. D.*Analytical chemistry of PCBs.* CRC Press, 1997, 688 Pages.

HORWITZ W. *Official methods of analysis, of aoac international* 15th Ed., 2005, Methods 926.08

OKAY, O. S; KARACIK, B.; HENKELMANN, B.; SCHRAMM K. W. *Distribution of organochlorine pesticides in sediments and mussels from the Istanbul Strait,* Environ Monit Assess.,(176), 2011, 51-65.

RUANGWISES, S. I.; RUANGWISES, N .; TABUCANON, M. S. *Persistent organochlorine pesticide residues in green mussels (perna viridis) from Gulf of Thailand.* Marine Pollution Bulletin, Vol. 28, 1994, 351– 355.

SANCHEZ, J.; SOLE, M.; ALBAIGES, J. *A comparison of distributions of PCB congeners and other chlorinated compounds in Fishes from coastal areas and remote lakes* . International Journal of Envivonmental Analytical Chemistry, Vol. 50, 1993, 269 – 284.

SHAW, G. R. ; CONNEL, D. W. *Physicochemical properties controlling polychlorinated biphenyls PCBs concentation in aquatic organisms*, Environmental Science Technology, Vol .18, 1984, 18-23.

SCHULZ-BULL, D. E.; PETRICK, G.; KANNAN, N.; DUINKER, C. *Distribution of individual chlorobiphenyls PCB in solution and suspension in the Baltic Sea.*Marine Chemistry, Vol.48, 1995, .245-270.

STORELLI, M. M.; BARONE, G. D.; ADDABBO, R.; MARCOTRIGIANO, G.O. *Concentrations and composition of organochlorine contaminants in different species of cephalopod molluscs from the Italian waters (Adriatic Sea).* Chemosphare, 2006, 64(1), 129-34.

TANABE, S. AND TATSUKAWA, R. *Chemical modernization and vulnerability of cetacwans, in creasing toxic threat of organochlorine contaminants*. In :Persistent Pollutants in Marine Ecosystems (walker, C. H., Livingstone, D. R., Eds.), Pergamon Press, Oxford, 1992, 161 – 177

VILLENEUVE, J. P.; CARVALHO, F. P.; FOWLER, S. W.; CATTINI, C. *Levels and trends of PCBs, chlorinated pesticides and petroleum hydrocarbons in mussels from the NW Mediterranean coast 1973-1989,* The Science of the Total Environment, Vol. 237-238, 1999, 57-65.

WANG, Y.; YANG, R.; JIANG, G. *Investigation of organochlorine pesticides (OCPs) in mollusks collected from coastal sites along the Chinese Bohai Sea from 2002 to 2004*. Environmental Pollution, 146(1), 2006, 6-30.

ZHOU, S.; TANG, Q.; JIN, M.; LIU, W.; NIU, L.; YE, H. *Residues and chiral signatures of organochlorine pesticides in mollusks from the coastal regions of the Yangtze River Delta: source and health risk implication*. Chemosphere. 114, 2014, 40-50.

بدور، حافظ. دراسة بيولوجية لبعض أنواع القاعيات الحيوانية بالارتباط مع توزع الملوثات العضوية الكلورية في الرسوبيات البحرية السورية، رسالة ماجستير في البيولوجيا البحرية، جامعة تشرين، 2009، 132 ص.

قره علي، أحمد. دراسة تحليلية للملوثات العضوية والمبيدات في المنطقة الساحلية، رسالة دكتوراه في الكيمياء التحليلية، جامعة تشرين، 2000، 170 ص.

قره علي، أحمد. استخدام شبكةرصد المبيدات الكلورية في المياه البحرية السورية ،قبلت للنشر في مجلة جامعة تشرين، 2014.

نور الدين، س؛ قره علي، أ؛ **عمار**، إ؛ عباس، غ؛ بكر، م؛ عربية، ع؛ عبدو، أ. استخدام شبكة دولية لرصد المركبات الهيدروكربونية الكلورية في المياه البحرية السورية. قبلت للنشر في مجلة جامعة تشرين للدراسات والبحوث العلمية، 2011.