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

تحديد تراكيز بعض الهيدروكربونات العطرية متعددة الحلقات (PAHs) في بعض الأسماك البحرية لمنطقة جبلة باستخدام تقانة الكروموتوغرافيا الغازية

الدكتور عبد اللطيف يوسف*
الدكتور محمد ناصر**
الدكتور عماد حويجة**

(تاريخ الإيداع 1 / 2 / 2010. قُبِل للنشر في 25 / 5 /2010)

□ ملخّص □

جمعت من شاطئ جبلة عينات من الأسماك المحلية خلال الفترة الممتدة من 2000/10/30 وحتى 2001/12/15 تتضمن الأنواع التالية: (بوري .Chelon sp، زليق .Sparisoma sp ، منوري .Olada sp، غريبة .Sigonus sp ، إسفنج .Balistes sp، نايلون .Sargocentron sp ، عروسة البحر.Coris sp) وحددت الفحوم الهيدروجينية متعددة النوى العطرية (PAHs) في الأنسجة العضلية لهذه الأسماك.بعد استخلاصها ودراستها كيفياً وكمياً باستخدام تقانة الكروماتوغرافيا الغازية GC-FID.

تراوحت تراكيز الفحوم الهيدروجينية العطرية في أنواع الأسماك المدروسة بين قيم دون عتبة الكشف (not detected) و (.dry wt) 152.6 ng/g وقد سجلت أعلى التراكيز في أنسجة النوعين غريبة والبوري والتي بلغت (.dry wt) 152 ng/g، (.dry wt) 101 ng/gعلى الترتيب.

الكلمات المفتاحية: فحوم هيدروجينية عطرية متعددة الحلقات، بيئة بحرية، أسماك، كروماتوغرافيا غازية.

* أستاذ – قسم الكيمياء– كلية العلوم– جامعة تشرين– اللاذقية– سورية.
** أستاذ مساعد – قسم الكيمياء– كلية العلوم– 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

Determination of Concentration of Some Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (Pahs) in Some Marine Fish of Jableh Area (Syria) By GC

Dr. A.K. Youssef[*]
Dr. Mohammad Nasser[**]
Dr. Imad Hwejeh[**]

(Received 1 / 2 / 2010. Accepted 25 / 5 /2010)

□ ABSTRACT □

Some local fish species, which have been collected from Jableh coast during that period (30/10/2000-15/12/2001), include:(Chelon sp., Sparisoma sp., Olada sp., Sigonus sp., Balistes sp., Sargocentron sp., Coris sp. .) For determination of concentration Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (PAHs) in studied muscle fish. The (PAHs) were extracted and studied qualitatively and quantitatively by using GC-FID technique. The concentration of (PAHs) in the studied fish species ranged between (not detected) and (152.6 ng /g dry wt.). the highest concentration has been registered in tissues relating to Chelon sp. And Sigonus sp. Reached (152.6 ng /g and 101 ng /g), respectively.

Key words: Polycyclic Aromatic Hydrocarbons, marine environment, Fish, GC و Jableh area.

[*]**Professor, Department of Chemistry, Faculty of Science, Tishreen University, Lattakia, Syria.**
****Associate Professor, Department of Chemistry, Faculty of Science, Tishreen University, Lattakia, Syria.**

مقدمة:

تعد الـ (PAHs) من مكونات النفط الخام الذي يمكن أن يؤدي نفاذه بطرق عدة إلى المياه البحرية إلى تلويث البيئة البحرية. كما تنتج الـ (PAHs) نتيجة عمليات التحلل الحراري، ولاسيما من عمليات الاحتراق غير التام للمواد العضوية نتيجة الأنشطة الصناعية والأنشطة البشرية الأخرى كمعالجة الفحم الحجري، واطلاقات وسائط النقل والطبخ والتدخين، كما أنها تشكل مكوناً هاماً للنفط الخام، ويمكنها تلويث البيئة البحرية [1].

تتعرض الكائنات البحرية إلى تشكيلة واسعة من المصادر الهيدروكربونية، التي تتوزع على نحوٍ واسع في البيئة البحرية، وتتضمن هذه كل من الهيدروكربونات ذات المصادر الطبيعية والبشرية، وتشمل المصادر البشرية الإدخالات من المصادر البرية (مخلفات الصرف الصحي الصناعي والخدمي والأنهار وغيرها)، إضافة إلى الهطولات المطرية وحوادث أو عمليات التفريغ المقصودة أو العرضية التي تظهر لدى نقل البترول وتفريغه [2]. بينت دراسات عديدة بأنه يمكن للكائنات البحرية امتصاص الفحوم الهيدروجينية البترولية من الماء والرسوبيات والغذاء، وتتراكم داخلها محدثة تغيرات بيولوجية مؤذية وضرراً عاماً بالأحياء البحرية [3] ، تتراكم هذه المواد في النسج الدهنية لتنتقل بعد ذلك عبر السلسلة الغذائية إلى الإنسان [4]. على الرغم من أن البحر المتوسط يعد واحداً من المناطق البحرية الأكثر تعرضاً للتلوث البترولي [5] ، إلا أن المعلومات التي تشير إلى ظهور الهيدروكربونات في عينات الكائنات قليلة نسبياً [3,6]، علماً بأن العمليات التحليلية لهذه المواد تتطلب حساسية عالية(من مرتبة ng/g) إضافة للتداخلات التي تنتج من الهيدروكربونات ذات المنشأ الحيوي التي تكون موجودة في هذه العينات.

يعتقد أن الترسيب الجوي ، على أساس التحلل الحراري للوقود الأحفوري، هو المصدر الرئيس للفحوم الهيدروجينية العطرية متعددة الحلقات ذات النشاط البشري، إذْ تنتقل مشتقات الـ (PAHs) إلى البحر عن طريق الجو والأنهار [7]. يكون تركيز الـ (PAHs) في مياه البحر منخفضاً جداً نتيجة لطبيعتها الهيدروفوبية (الكارهة للماء)، وذلك بسبب انحلاليتها المنخفضة جداً في الماء، والتي تتناقص مع ازدياد الوزن الجزيئي، و بالتالي فإن هذه المواد تتجمع بسهولة على المواد العالقة في الماء، وتترسب فيما بعد على الرسوبيات البحرية.

يحتل تحديد الـ (PAHs) في البيئة البحرية اهتماماً علمياً عالمياً كبيراً، نظراً لأن الفحوم الهيدروجينية العطرية متعددة الحلقات ذات الوزن الجزيئي المنخفض، والتي تتكون من حلقتين أو ثلاث حلقات تتمتع بسمية كبيرة جداً، كما أن بعض المركبات ذات الوزن الجزيئي المرتفع تتصف بكونها عوامل مسرطنة [10-8].

تجدر الإشارة إلى أنه لا توجد دراسات سابقة تتناول التلوث بالمشتقات النفطية في الأسماك البحرية على شاطئ جبلة، من هنا تأتي أهمية تحديد الفحوم الهيدروجينية متعددة النوى العطرية في بعض الأسماك البحرية للمنطقة المدروسة، ومحاولة تحديد مصادرها.استكمالاً ومساهمة في بحوث متخصصة أنجزت في سورية حول الملوثات في الأسماك البحرية في سورية والبيئة البحرية عموماً. درست في هذا البحث عينات من أنواع من الأسماك المحلية على شاطئ مدينة جبلة من أجل تحديد تراكيز الفحوم الهيدروجينية متعددة النوى العطرية فيها.

أهمية البحث وأهدافه:

يهدف البحث إلى تحديد بعض الفحوم الهيدروجينية متعددة النوى العطرية (PAHs) في عينات من أسماك بحرية لمنطقة جبلة، التي تشكل أحدى النقاط الساخنة (Hot spots) على الشاطئ الشرقي للمتوسط استناداً إلى القائمة الصادرة عام 1997 عن الـUNEP (United Nations Environment Programme)

[11] ويلتقي مع أهداف برنامج الأمم المتحدة للبيئة (المرحلة الثالثة III) لتقييم واقع تلوث الساحل السوري الذي يشكل جزءاً من الشاطئ الشرقي للبحر الأبيض المتوسط.

طرائق البحث ومواده:

1- الاعتيان:

جمعت خلال الفترة من تشرين الأول 2000 وحتى كانون الأول 2001 عينات من الأسماك المحلية من مناطق ثلاث على طول شاطئ مدينة جبلة هي مصب نهر الشراشير ومرفأ جبلة ومنطقة الفيض.

تنتمي الأسماك إلى الأنواع التالية:(بوري Chelon sp.، زليق Sparisoma sp.، منوري Olada sp.، غريبة Sigonus sp.، إسفنج Balistes sp.، نايلون Sargocentron sp. ، عروسة البحر Coris sp.) والتي اصطيدت مباشرة من المناطق الثلاث في شاطئ جبلة، ووضعت في صفائح من الألمنيوم وحفظت في صندوق مبرد بالثلج ، نقلت بعد ذلك إلى المخبر، وحفظت في الجمادة عند الدرجة C˚ 20 - لحين الاستخلاص.

الشكل (1) مواقع الأعتيان التي تم اختيارها على طول شاطئ مدينة جبلة.

2- الاستخلاص:

يؤخذ من 25-100g من العينة الرطبة (نسيج عضلي)، وتمزج مع ثلاث أضعاف وزنها من كبريتات الصوديوم اللامائية، وتجانس بشكل جيد(بسرعة عالية خلال 2-3 دقيقة)، ثم توضع في خرطوشة نظيفة من السيللوز. تنقل الخرطوشة إلى جهاز سكسوليه، ويضاف إليها قبل الاستخلاص 50 µl من المعيار الداخلي internal standard الذي يحتوي على مزيج من 0.1 µg/µl من C-32 و 0.1 µg/µl من C-18.1 (n-octadecene) من أجل القطفة الأولى و 0.1 µg/µl من 10,9-ثنائي هيدرو انتراسين (9,10-dihydroanthracene) من أجل القطفة الثانية، وذلك لمعرفة النسبة المئوية للاسترجاع. يجرى استخلاص العينة باستخدام 250 ml من مزيج ن-هكسان + ثنائي كلور ميتان بنسبة (50 :50) لمدة 8 ساعات على نحوٍ تكون دورة المذيب في جهاز سكسوليه حوالي 10دقائق. بعد انتهاء عملية الاستخلاص يضاف إلى دورق الاستخلاص 20 ml من محلول KOH (0.7 M) و 30 ml من الماء المقطر، وتتابع عملية الاستخلاص لمدة ساعتين من أجل تصبن الليبيدات. ينقل محتوى دورق الاستخلاص إلى قمع فصل، ويستخلص باستخدام 90 ml من ن-الهكسان. تكرر عملية الاستخلاص مرتين باستخدام 50 ml من ن-الهكسان في كل مرة. تجمع الخلاصات وتفلتر من خلال الصوف الزجاجي وكبريتات الصوديوم اللامائية. تبخر الخلاصة بعد انتهاء عملية الاستخلاص بواسطة المبخر الدوار حتى الحجم 15 ml بحيث لا تتجاوز درجة حرارة الحمام المائي $^{\circ}C$ 30 تجفف الخلاصة بواسطة كبريتات الصوديوم اللامائية ثم تبخر تحت تيار لطيف من الأزوت النقي حتى الحجم من 5 ml - 4. تعالج الخلاصة بواسطة الزئبق الحر للتخلص من الكبريت وتصبح الخلاصة بذلك جاهزة للتحليل اللاحق (تنظيف وفصل وتحليل على جهاز الكروموتوغرافيا الغازية GC) [12].

3- تهيئة المستخلصات وتجزئتها:

تستبعد هذه العملية الشوائب والفحوم الهيدروجينية المكلورة ،وتهيئة المستخلصات للحقن في جهاز الكروماتوغرافيا الغازية GC و تحليلها ودراسة مكوناتها. اعتمدت لهذه الغاية مبدأ الكروموتوغرافيا الامتزازية على السيليكاجيل، باستخدام عمود زجاجي سعته 50 ml وقطره الداخلي 1 cm مجهز بصنبور، جهّز بالطريقة الرطبة وفق الترتيب الآتي: وضعت في الأسفل قطعة من الصوف الزجاجي وملء بـ ن-الهكسان وأضيف أليه 10 ml من السيليكاجيل، ثمَّ 10 ml من الألومينا وأخيراً 1 ml من Na_2SO_4 اللامائية لمنع تشوه سطح العمود [13]. جرى تنظيف وتنقية جميع المواد المستخدمة في عملية التنظيف والتجزئة (كبريتات الصوديوم، الصوف الزجاجي، السيليكاجيل، الألومينا) بجهاز سكسوليه لمدة 8 ساعات وباستخدام مزيج من المذيبات العضوية (ن-هكسان + ثنائي كلورميتان) بنسبة (1 : 1, v/v). جففت الكبريتات بعدها في فرن في الدرجة $^{\circ}C$ 400، أما السيليكاجيل والألومينا فجففت عند الدرجة $^{\circ}C$ 60 بغية طرد المذيب، ونشطّت قبل الاستخدام في الدرجة $^{\circ}C$ 200 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. فصلت ثلاث قطفات:الأولى (F_1) تحتوي الفحوم الهيدروجينية الأليفاتية، بتمليص العمود بـ 20 ml من ن-الهكسان. الثانية (F_2) تحتوي الفحوم الهيدروجينية العطرية الخفيفة بتمليص العمود بـ 30 ml من مزيج ن-الهكسان + ثنائي كلور ميتان وبنسبة (90 : 10). الثالثة (F_3) تحتوي الفحوم الهيدروجينية العطرية الثقيلة، بتمليص العمود بـ 20 ml من ن-الهكسان + ثنائي كلورميتان (50 : 50) . جمع المذيب المملص في القطفتين F_2 و F_3 ، وركز حتى الحجم 1ml بتيار خفيف من الازوت الجاف والنقي ، تمهيداً لحقنة بجهاز الكروموتوغرافيا الغازية.

4- التقانة المستخدمة في التحليل:

جرى تحليل المستخلصات بتقانة الكروموتوغرافيا الغازية (GC) مستخدمين لهذه الغاية جهازاً من نوع Varian موديل 3800 مزود بكاشف FID (flame ionization detecter) ، يدعى كاشف تشرد اللهب، الذي يتمتع بحساسية تحليل عالية للمركبات الهيدروكربونية ويعمل بنظام درجة حرارة ثابتة ، وبنظام البرمجة الحرارية. تمَّ استخدام عمود شعري من نوع DB-1(CP-sil 5 CB) ، أبعاده 30 m × 0.32 mm. i. d. وتبلغ سماكة الطور السائل 0.25 µm. استخدم غاز الأزوت بمثابة الغاز الحامل وبسرعة تدفق قدرها 2 ml/min ، وأجريت عملية الفصل وفق البرنامج الحراري الآتي:

$$60\ ^{\circ}C\ (0\ min) \xrightarrow{6\ ^{\circ}/min} 280\ ^{\circ}C(6\ min)\ isothermal$$

بلغت درجة حرارة الحاقن والكاشف 300 °C و 325 °C على الترتيب، وتمَّ يدوياً حقن حجم مقداره 2 µl من مستخلص كل عينة باستخدام حاقن ميكروئي بهدف التحليل.

النتائج والمناقشة:

تسمح نتائج الدراسة على العينات السمكية المدروسة بتحديد الفحوم الهيدروجينية متعددة النوى العطرية وتراكيزها.

تشير النتائج الواردة في الجدولين (1) و(2) تراكم للفحوم الهيدروجينية متعددة النوى العطرية في الأسماك المدروسة وتراوحت تراكيزها بين (152.6 ng/g dry wt.) وقيم دون عتبة الكشف ، وقد سجلت أعلى التراكيز في أنسجة النوعين غريبة والبوري والتي بلغت (152.6 ng/g dry wt.)، (101 ng/g dry wt.) على التوالي، يبين الجدولان (1) و (2) تراكيز الفحوم الهيدروجينية متعددة النوى العطرية في الأسماك المدروسة

الجدول (1) تراكيز مركبات (PAHs) (ng/g dry wt.) في سمك الغريبة Sigonus sp.

	30/10/2000	18/2/2001	28/3/2001	21/5/2001	9/7/2001	3/9/2001	Max.	Min.	Mean
Naphthalene	nd	nd	nd	nd	8.2	6.5	8.2	6.5	2.45
1,2,4-Triethyl benzene	8.5	nd	nd	nd	nd	nd	8.5	nd	1.41
1,3,5-Triethyl benzene	7.9	nd	nd	nd	nd	nd	7.9	nd	1.31
1-Methynaphthalene	9.8	nd	nd	nd	nd	nd	9.8	nd	1.63
1-Ethylnaphthalene	4.3	6.5	7.6	3.8	9.7	6.7	9.7	3.8	6.43
Acenaphthylene	6	5.6	7.9	6. 9	8.6	5.9	8.6	5.6	6.81
2,3,6-Trimethylnaphthalene	7.9	4.7	8.7	8.3	7.7	5.4	8.7	4.7	7.11
Fluorene	8.9	7.4	4.7	9.7	17.4	10.8	17.4	4.7	9.81
Phenanthrene	3.9	5. 8	4.3	3.6	9.2	6.6	9.2	3.6	5.56
Anthracene	5.8	6.4	5.7	5.4	5.9	4.6	6.4	4.6	5.63
2-Methylphenanthrene	10.2	13.2	12	10. 7	5.6	6.5	13.2	5.6	9.7
3,6-Dimethylphenanthrene	4.4	6.2	5. 5	4.5	9.2	5.6	9.2	4.4	5.9
Fluoronathrene	6.2	5	8	6.9	5.4	8.5	8.5	5	6.66
Pyrene	6.9	5.5	10.4	7.4	8.5	10.9	10.9	5.5	8.26
1-methylhenanthrene	4.6	4.4	3.6	5.4	5.6	6.9	6.9	3.6	5.08

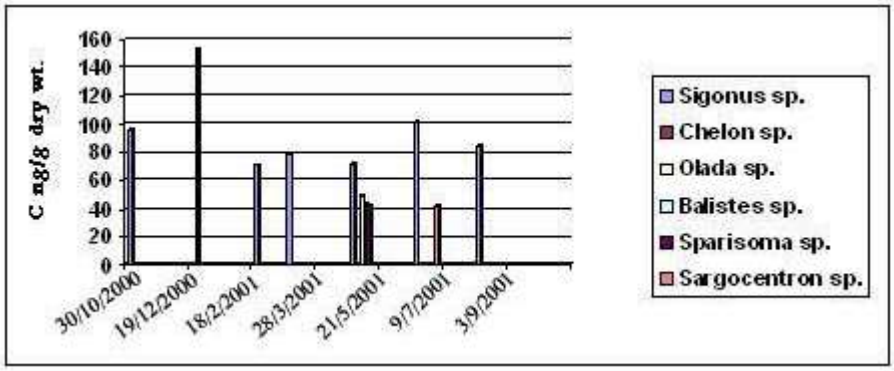
ΣPAHs(ng/l)	95.3	70.7	78.4	72.6	101	84.9	143.1	57.6	83.75
Floura. / Pyrene	0.89	0.9	0.76	0.93	0.63	0.65	0.77	0.90	0.80

الجدول (2) تراكيز مركبات (PAHs) (ng/g dry wt.) بوري .Chelon sp، منوري .Olada sp ، إسفنج .Balistes sp، زليق .Sparisoma sp ، عروسة البحر.Coris sp ، نايلون .Sargocentron sp ،

	19/12/2000	21/5/2001			9/7/2001	
	Chelon sp.	Olada sp.	Balistes sp.	Sparisoma sp.	Coris sp.	Sargocentron sp.
1,2,4-Triethyl benzene	11.9	3.5	nd	nd	nd	nd
1,3,5-Triethyl benzene	6.4	2. 5	nd	nd	nd	nd
1-Methynaphthalene	14	4.4	Nd	nd	nd	4.3
1-Ethylnaphthalene	15.3	nd	4. 8	nd	nd	3.8
Acenaphthylene	19.8	nd	5. 4	4.6	nd	5. 4
2,3,6-Trimethylnaphthalene	9.2	4.2	3.3	2.5	nd	2
Fluorene	9.8	3.8	3.4	4.2	nd	3.4
Phenanthrene	7.4	2.4	2. 5	2.6	nd	2.8
Anthracene	10.4	6.8	4.2	3.9	nd	4.8
2-Methylphenanthrene	13.6	3.7	6.9	7.2	nd	3.6
1,3,5-Triethylhenanthrene	8.6	2.8	3. 7	5.2	nd	3.8
9,10-Dihydroanthracene	6.2	2	nd	nd	nd	nd
3,6-Dimethylphenanthrene	4	2.6	nd	nd	nd	2. 7
Fluoronathrene	3.6	2.9	1. 5	2.9	nd	2.7
Pyrene	5.4	1.8	2. 2	3.4	nd	3.1
1-methylhenanthrene	4.1	3. 3	2.4	3.9	nd	nd
Chrysene	2.9	2. 5	3.8	2.6	nd	nd
ΣPAHs(ng/l)	152.6	49.2	44.1	43	nd	42.4
Floura. / Pyrene	0.66	1.6	0.68	0.85	-	0.87

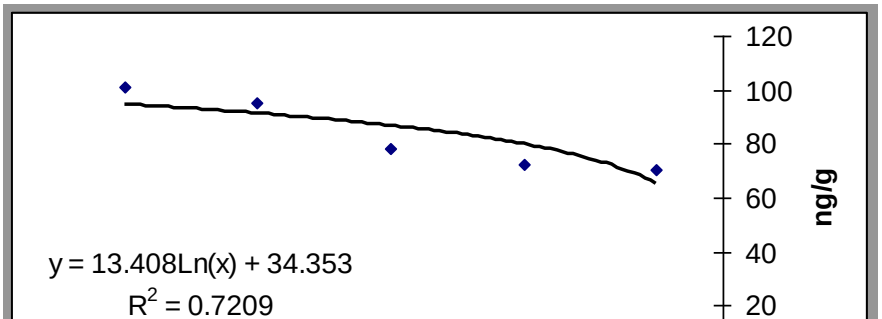
يشير ظهور قمم مركبات الكيل نفتالين (بما فيها المركبات الالكيلية ذات حلقات ملتحمة تحتوي على حلقتين عطريتين) بأنها ذات منشأ نفطي، لاسيما أن الهيدروكربونات العطرية تعد من مؤشرات للنفط، كونه لا يوجد أي من الهيدروكربونات العطرية البترولية ذات منشأ حيوي و بتركيز جدير بالاهتمام، كما أن وجود الفينانترينات و الفلورينات و البيرين والكرايزين يعد مؤشرات جيدة للنفط [14].

نظراً لأن PAHs مقاومة للتحلل فإن وجودها دليل مهم لتقييم حالة التلوث، وتعد الفحوم الهيدروجينية متعددة الحلقات مثل البيرين، والفينانترين أكثر أهمية من النفتالين ومشتقاته، لأن الفحوم الهيدروجينية متعددة النوى أكثر مقاومة للتحلل الحيوي من المركبات العطرية ثنائية وأحادية الحلقة، على الرغم من أن النفتالين ومشتقاته أكثر شيوعاً من الفينانترين ومشتقاته والمركبات الأخرى متعددة الحلقات، إلا أن تراكيزها أقل من تركيز الفحوم الهيدروجينية الأخرى نتيجة التحلل الحيوي والأكسدة. لقد تم اعتماد النسبة Fluoronthene/Pyrene كمؤشر لتحديد منشا هذه المركبات (نفطي أم حراري)، وقد تبين أن مصدر هذه المركبات قد يعود إلى منشأ نفطي كون النسبة (Fluo./Pyr. <1)، كما لا يمكن النفي بأنها تعود إلى منشأ حراري لأن النسبة (Fluo./Pyr. >1) أحياناً[15-16] . يوضح الشكل(2) توزع الـ PAHs في الأسماك المدروسة.



الشكل (2) توزع PAHs في الأسماك المدروسة

من خلال استعراض النتائج الواردة في الجدولين (1) و (2) نجد بأن النوعين غريبة .Sigonus sp والبوري .Sparisoma sp أكثر الأنواع تجميعاً لـ PAHs في أنسجتها ويمكن عدُّها ملائمة لرصد عمليات التلوث بهذه المركبات وكشف تأثيرها واعتمادها كمؤشرات حيوية Biologica Indicatores . من الجدير بالذكر أن ظروف الاعتيان لم تسمح بجمع كل الأنواع السمكية المطلوبة خلال فترة الدراسة ، لذلك سنقتصر في دراسة علاقة ارتباط طول السمكة مع تراكيز الـ PAHs على النوع .Sigonus sp الذي كان متوفراً على الشاطئ الصخري خلال أوقات الاعتيان المختلفة. نلاحظ من خلال دراسة علاقة الارتباط بين طول السمكة وتراكيز الـ(PAHs) المتراكمة في النوع .Sigonus sp الشكل (3) كمؤشر للنشاط البشري المسبب في تراكم هذه الملوثات في الأسماك مع التقدم في عمر السمكة، وبالتالي نشاط في وصول هذه الملوثات إلى المنطقة. لاحظنا من الشكل أن هناك علاقة ارتباط ذات أهمية (significant)، وهذا ما يشير إلى أنه هناك نشاط لوصول هذه الملوثات إلى المنطقة، أي إن هناك استمرارية في تراكم هذه الملوثات مع الازدياد في طول السمكة بشكل يؤخذ بعين الاعتبار ، من خلال دراسة العلاقة الرياضية لهذا التراكم نلاحظ أنها علاقة لوغاريتمية وهذا يبين أنه في المراحل المبكرة لحياة هذه الأسماك هناك تأثر ملحوظ أي تراكم شبه خطي (الزيادة في التراكم مع الزيادة في طول السمكة)، ثم يكون التراكم أقل خطية في مراحل الحياة الأكبر وهذا يمكن أن يعزى إلى أن الأسماك في مراحل الحياة المبكرة تكون قليلة الحركة وتبقى ضمن منطقتها، وبالتالي تتأثر بشكل مباشر بملوثات هذه المنطقة وهذا ما يشير إلى تأثر هذه المنطقة بهذه الملوثات وتأثيرها على أحياء هذه المنطقة.



الشكل (3) العلاقة بين طول السمكة عند النوع .Sigonus sp في منطقة البحث خلال فترة الدراسة وتراكيز (PAHs)

تشير قيمة معامل الارتباط إلى وجود عوامل أخرى تؤثر على تراكم هذه المركبات ضمن أنسجة هذا النوع، مثل التراكيز المسجلة في الوسط المحيط، وتوفر الغذاء الملائم، وتعرض هذه المركبات لعمليات استقلاب ضمن أنسجة النوع السمكي المدروس. يبين الجدول (3) عدد عينات السمك بعد اصطيادها مباشرة، كما ويبين وزن وطول السمكة و التراكيز الكلية PAHs (.ng/g dry wt) في الأسماك المدروسة.

الجدول (3) تاريخ الاعتيان، الأنواع السمكية المدروسة، وزن السمكة (.g wet wt)، طول السمكة (cm)، تراكيز PAHs (.ng/gdry wt) .

Date	النوع	الوزن (g)	الطول (cm)	تراكيز PAHs ng/g dry wt.
30/10/2000	Sigonus sp.	64.509	14.00	95.3
19/12/2000	Chelon sp.	82.542	15.5	152.6
18/02/2001	Sigonus sp.	35.389	9.00	70.7
28/03/2001	Sigonus sp.	33.36	8.5	78.4
21/05/2001	Sigonus sp.	4.61	13.7	72.6
	Olada sp.	28.574	9.5	49.2
	Balistes sp.	35.128	10.00	44.1
	Sparisoma sp.	36.399	11.00	43
09/07/2001	Coris sp.	29.83	12.5	nd
	Sargocentron sp.	56.168	12.5	42.4
	Sigonus sp.	33.23	11.5	101

بمقارنة هذه النتائج مع تراكيز الفحوم الهيدروجينية متعددة النوى العطرية في أسماك وكائنات بعض مناطق أخرى من العالم نجد بان التراكيز المسجلة في هذه الدراسة أخفض بكثير من التراكيز المسجلة في بعض الكائنات على شواطئ أمريكا(كاليفورنيا) [17]، وفي الأسماك المأخوذة من بحيرات المناطق المرتفعة والبعيدة في أوروبا [18] ومتقاربة مع تراكيز أربعة أنواع من الأسماك في دلتا النيجر [19]، ولكنها أعلى من التراكيز المسجلة في الأسماك المأخوذة من نهر غومتي في الهند[20] الجدول (4).

الجدول (4) تراكيز مركبات (.PAHs ng/g dry wt) في أسماك مدروسة في بعض مناطق أخرى من العالم

المنطقة	الموقع	تراكيز (PAHs)	المرجع
USA	California Sea Otters	17-1430 ng/g dry wt	[17]

[18]	2.1-65 ng/g WW				Remote and high mountain lakes	Europe and Greenland
[19]	P. Obscura	C. Gariepinnus	L. Dumerilli	P. Elongatus	Niger Delta	Niger
	86.1 ng/g or µg/kg	113.44 ng/g	100.51 ng/g	100.14 ng/g		
[20]	12.85-34.89 ng/g dry wt				Gomti River	India

الاستنتاجات والتوصيات:

1- تتراكم الفحوم الهيدروجينية متعددة النوى العطرية في الأسماك المدروسة، وقد تراوحت تراكيز الفحوم الهيدروجينية العطرية في أنواع الأسماك المدروسة بين قيم دون عتبة الكشف (net detected) و 152 ng/g (dry wt.) وقد سجلت أعلى التراكيز في أنسجة النوعين غريبة والبوري إذْ بلغت (152 ng/g (dry wt.، 101 ng/g (dry wt.)على التوالي.

2- يشير وجود مركبات الكيل نفتالين متضمنة مركبات الكيلية ذات حلقات ملتحمة تحتوي على حلقتين عطريتين، بأنها ذات منشأ نفطي، لأنه لا يوجد أي من الهيدروكربونات العطرية البترولية ذات تركيز يؤخذ بالحسبان تشكلها من منشأ حيوي، كما أن وجود الفينانترينات و الفلورينات و البيرين والكرايزين تعد مؤشرات لوجود النفط .

3- قد تعود الـ PAHs بمصدرها إلى منشأ نفطي لأن النسبة (Fluo./Pyr. <1)، ولا يمكن نفي منشئها الحراري لأن النسبة (Fluo./Pyr. >1).

4- يعد النوعان غريبة Sigonus sp. والبوري Sparisoma sp. أكثر الأنواع التي تحتوي على PAHs في أنسجتها، ويمكن بالتالي عدّها ملائمة لرصد عمليات التلوث بهذه المركبات، وكشف تأثيرها واعتمادها كمؤشرات حيوية Biologica Indicatores .

5- نلاحظ من خلال دراسة علاقة الارتباط بين طول السمكة وتراكيز الـ(PAHs) المتراكمة في النوع Sigonus sp. أن قيمة معامل الارتباط هذه تشير إلى وجود عوامل أخرى تؤثر على تراكم هذه المركبات ضمن أنسجة هذا النوع مثل التراكيز المسجلة في الوسط المحيط، وتوفر الغذاء الملائم وتعرض هذه المركبات لعمليات استقلاب ضمن أنسجة النوع السمكي المدروس.

المراجع :

1- LLOBET, J. ; FALCO, G. ; BOCIO, A. and 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.

2- ALBAIGES, J. ;GALLIFA, A. ; GRIMALT, J. and SOLER, M., *Hydrocarbons in biota samples frome the Western Mediterranean*, VII Journees Etud. Pollutions Cannes C.I.E.S.M.,1982, 215-218.

3- MALINS, D. C.; *Effects of petroleum on Arctic and Subarctic marine environments and organisms*. Academic press, 1977.

4- DACKER, J. C. , *Potential health hazards of toxic residues in sludge*, In: Sludge-health risks of land application. Ann. Arbon. Sci. publ.Inc.,1981, 85-102.

5- LE LOURD, ph. ,*Oil pollution in the Mediterranean Sea*, Ambio, 6,1977, 317-320.

6- KIDDER, G. M., *Pollutant levels in bivalves.A data bibliography*, Scripps Inst. Of Oceanography,1977.

7- LIPIATOU, E. & ALBAIGES, J. *Atmospheric deposition of hydrophobic organic chemicals in the northwestern Mediterranean Sea: comprarison with the Rhone river input*, Mar. Chem. 46, 1994, 153-164.

8- ElIES, M. S.; WOOD, A. K. ; HASHIM,Z. ; SIONG,W. B. ; HAMZAH,M. S. ; ABD. RAHMAN,S. ; ABDULLAH SALIM, N. A. and TALIB, A. , *Plycyclic 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.

9- VARANSI, U. , *Metabolism of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in the Aquatic Environment* ,CRC Press, Boca Raton, FL, USA,1989.

10- WITT, G , *Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in Water and Sediment of the Baltic Sea* , Marine pollution Bulletin, Great Britain, V. 31, N. 4-12 1995, 237-248.

11- UNEP (OCA) MED/G , *A regional site specific temporal trend monitoring programme* , 1997, 9.

12-IAEA-MEL/MESL. *Traning course on the measurements organochlorines and petroleum hydrocarbons in the environmental samples.* 1995, 117-121

13-UNESCO, *Manual for monitoring oil and dissolved/dispersed petroleum hydrocarbons in marine water and beaches*, № 13, 1984, 1-9.

14- WARNER, J. S., *Determination of Aliphatic and aromatic hydrocarbons in marine organisms*. Analytical Chemistry, Vol. 48, 3 , 1976, 578-583.

15- BENLAHCEN,K.T. ; CHAOUI,A.; BUDZINSKI,H.; GARRIGUES, Ph. *Distribution and sources polycyclic aromatic hydrocarbons in some Mediterranean coastal sediments* , Marine Pollution Bulletin 34, 1997, 297-305.

16- SICRE, M.A.; MARTY,K.A.; SALIOT,A.; APARICIO, X.; GRIMALT, J.; ALBAIGES, J. *Aliphatic and aromatic hydrocarbons in the Mediterranean aerosol.* International Chemistry 29, 1987, 73-94.

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

18-VIVES, I.; GRIMALT, J.O.; FERNANDEZ, P.; ROSSELAND, B. *Polynuclear Aromatic Hydrocarbons in Fish from Remote and high mountain lakes in Europe and Greenland*, Science of the Total Environment, 324, 2004, 67-77.

19-ANYAKORA, C.; COKER, H. *Assessment of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons content*