

مساهمة في دراسة واقع الفحوم الهيدروجينية الأليفاتية وتقييمه في بعض الأسماك البحرية والمياه الشاطئية لمدينة جبلة

الدكتور محمد ناصر*

الدكتور عماد حويجة*

(تاريخ الإيداع 17 / 10 / 2007. قُبِلَ للنشر في 13/3/2008)

□ الملخص □

جمعت عينات مياه شاطئية من ثلاثة مواقع على شاطئ مدينة جبلة وذلك خلال الفترة الممتدة من 2000/10/30 وحتى 2001/12/15 ، بالإضافة إلى ذلك تم جمع عينات من الأسماك المحلية خلال الفترة السابقة تتضمن الأنواع التالية: (بوري *Chelon labrosus*، زليق *Sparisoma sp.*، منوري *Oblada sp.*، غريبة *Siganus sp.*، إسفنج *Balistes sp.*، نابلون *Sargocentron sp.*، عروسة البحر *Coris julis*) من شاطئ جبلة، وجرى استخلاصها ودراستها كيميائياً وكمياً من أجل تعيين الفحوم الهيدروجينية الأليفاتية (AHCs) فيها باستخدام تقانة الكروماتوغرافيا الغازية GC-FID. سجلت تراكيز الـ (AHCs) في المياه المدروسة في المجال -73.07 ng/l 222.82. كما تراوحت تراكيز الفحوم الهيدروجينية الأليفاتية في أنواع الأسماك المدروسة بين قيم دون عتبة الكشف (not detected) و (dry wt.) 117.1 ng/g وقد سجلت أعلى التراكيز في أنسجة النوعين غريبة والبوري والتي بلغت (dry wt.) 117.1 ng/g ، (dry wt.) 101.77 ng/g على الترتيب.

الكلمات المفتاحية: فحوم هيدروجينية أليفاتية- بيئة بحرية- مصدر حيوي - مصدر بشري - أسماك- مياه.

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

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

A Contribution to Studying and Evaluating Aliphatic Hydrocarbons (AHCs) in Some Marine Fish and Coastal Waters of Jableh City

Dr. Mohammad Nasser*

Dr. Imad Hwejih*

(Received 17 / 10 / 2007. Accepted 13/3/2008)

□ ABSTRACT □

Coastal waters have been collected from three sites of Jableh city during the period (30/10/2000-15/12/2001). Some local fish species have also been collected from Jableh coast during that period. They include: (Chelon Labrousus, Sparisoma sp., Olada sp., Siganus sp., Balistes sp., Sargocentron sp., Coris sp.). The samples have been extracted to determine the qualitative and quantitative content of Aliphatic Hydrocarbons (AHCs), using the GC-FID technique. The concentration of (AHCs) ranges between 73.07 and 222.82 ng/l. The concentration of (AHCs) in the studied fish species ranges between (not detected) and (117.1 ng /g dry wt.); the highest concentration has been registered in tissues belonging to Chelon labrousus and Sigonus sp., notching(101.77 ng /g and 117.1 ng /g), respectively.

Keywords: Aliphatic Hydrocarbons, marine environment biogenic source, anthropogenic source, fish , waters.

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

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

مقدمة:

تتعرض البيئة البحرية لحوض البحر الأبيض المتوسط كما هو الحال في أجزاء أخرى من العالم لتراكم كميات متزايدة من الملوثات الكيميائية (الفحوم الهيدروجينية البترولية التي تتكون بشكل أساسي من الفحوم الهيدروجينية الاليفاتية)، التي تنجم عن صرف المخلفات الصناعية ومخلفات الأنشطة البشرية المختلفة وتشمل المصادر البرية (المخلفات الصناعية والخدمية والأنهار وغيرها) بالإضافة إلى عمليات التفريغ المقصودة أو العرضية التي تظهر لدى نقل البترول وتفرغته. لقد بينت دراسات عديدة بأنه يمكن للكائنات البحرية امتصاص الفحوم الهيدروجينية البترولية من الماء والرسوبيات والغذاء وتتراكم داخلها محدثة تغييرات بيولوجية مؤذية وضرراً عاماً للأحياء البحرية [1] وهذه بدورها تسبب مشاكل صحية للإنسان عند استهلاكه لها [2-4]. كما بينت بعض الدراسات وجود الفحوم الهيدروجينية الاليفاتية غير المستبدلة في نسج الكائنات في المناطق التي يحدث فيها تسربات نفطية أوفي المناطق التي يتم فيها بشكل مقصود التخلص من الملوثات الهيدروكربونية [5].

تخضع الفحوم الهيدروجينية ومن ضمنها الاليفاتية عندما تصل إلى البيئة البحرية إلى مجموعة من العمليات الكيميائية والفيزيائية مثل الأكسدة و التفكك الضوئي والتحلل الجرثومي و الامتزاز والتبخر، والتي تؤثر على توزيع هذه المركبات في المياه وتؤدي إلى تغير في تركيزها [6].

يأخذ تحديد الـ (AHCs) في البيئة البحرية اهتماماً علمياً كبيراً نظراً للتأثيرات السمية للفحوم الهيدروجينية على الكائنات البحرية وعلى الإنسان المستهلك النهائي لها وبعد ذلك من المشكلات الرئيسية التي نالت من اهتمام الباحثين في الفترة الأخيرة بسبب الخطر الحقيقي الذي تشكله على البيئة البحرية. لذا من الضروري تقصي تراكيز هذه المركبات في المياه الشاطئية وبعض الأسماك البحرية بوصفها جزءاً أساسياً من النظام البيئي البحري .

هدف البحث وأهميته:

يهدف هذا البحث إلى إعطاء تقييم أولي عن واقع الفحوم الهيدروجينية الاليفاتية في المياه الشاطئية وبعض الأسماك المحلية التي تم جمعها على شاطئ مدينة جبلة ومحاولة معرفة مصدر الفحوم الهيدروجينية أهي من مصدر حيوي biogenic أم من مصدر بترولي petrogenic، حيث تعد هذه المدينة إحدى النقاط الساخنة (Hot spots) على شاطئ المتوسط استناداً إلى القائمة الصادرة عام 1997 عن الـ UNEP [7]، وهو ضمن أهداف برنامج رصد الملوثات في المتوسط الممثل بالمرحلة الثالثة phase III لتقييم واقع الساحل السوري كجزء من الشاطئ الشرقي للبحر الأبيض المتوسط.

طرائق البحث ومواده:**3-1- جمع العينات:**

جمعت عينات من المياه الشاطئية لمدينة جبلة، حيث تم اختيار ثلاث محطات هي:
-المحطة A: تقع مقابل مصب المسيل النهري دائم الجريان (نهر الشراشير) والذي تصب فيه مياه الصرف الصحي لعدة منشآت صناعية (معامل الغزل والتبغ والكونسروة وبعض المنشآت الخدمية الأخرى).
-المحطة B: تقع شمال مرفأ الصيد البحري لمدينة جبلة وتصب بقرنها مياه الصرف الصحي لقسم كبير من مدينة جبلة.

-المحطة C: تقع مقابل مصب مجرور الصرف الصحي لمنطقة الفيض والمنشآت الصناعية والخدمية للقسم الشمالي لمدينة جبلة.

تم جمع العينات المائية من المحطات المذكورة باستخدام عبوات زجاجية تم تنظيفها مسبقاً بمحلات الاستخلاص، وقد أخذت العينات من عمق حوالي (30-50 cm)، أضيف إلى كل عينة بعد جمعها مباشرة كلوريد الزئبقي Hg_2Cl_2 وذلك تجنباً لحدوث عملية التحلل الجرثومي للهيدروكربونات وتمت عملية الاستخلاص مباشرة بعد الوصول إلى المخبر.

بالإضافة إلى ذلك جمعت عينات من الأسماك المحلية تتضمن الأنواع التالية: (بوري *Chelon labrosus*، زليق *Sparisoma sp.*، منوري *Oblada sp.*، غريبة *Sigonus sp.*، إسفنج *Balistes sp.*، نايون *Sargocentron sp.*، عروسة البحر *Coris julis*) تم اصطيادها بالسنارة على شاطئ جبلة وأخذت مباشرة، ووضعت في صفائح من الألمنيوم وحفظت في صندوق مبرد بالتلج. نقلت بعد ذلك إلى المخبر وحفظت في الجمادة عند الدرجة $20^\circ C$ - لحين الاستخلاص.



يوضح الشكل (1) مواقع الإعتيان التي تم

اختيارها على طول شاطئ مدينة جبلة.

امتدت هذه الدراسة من تشرين الأول 2000

وحتى كانون الأول 2001.

2-3- استخلاص العينات:

أ- العينات المائية:

يؤخذ 2 l من العينة ويضاف إليها قبل البدء عملية

الاستخلاص $50 \mu l$ من المعيار الداخلي internal

standard الذي يحتوي على مزيج من $0.1 \mu g/\mu l$

من C-18.1 و $0.1 \mu g/\mu l$ من C-32

(n-octadecene) ويقسم المحلول الناتج إلى قسمين.

يستخلص كل قسم على دفعتين باستخدام 80 ml من

مزيج ن-هكسان- ثنائي كلورو ميثان بنسبة

(50:50). تجمع الخلاصات وتبخر بعد انتهاء عملية

الاستخلاص بواسطة المبخر الدوار حتى الحجم 15 ml

الشكل (1) مواقع الإعتيان التي تم اختيارها

بحيث لا تتجاوز درجة حرارة الحمام المائي $30^\circ C$. تجفف الخلاصة بواسطة كبريتات الصوديوم اللامائية، ثم

تبخر تحت تيار لطيف من الأزوت النقي حتى الحجم من 4 - 5 ml وتصبح الخلاصة بذلك جاهزة للتحليل اللاحق

(تنظيف وفصل وتحليل على جهاز الكروماتوغرافيا الغازية GC) [8].

ب- العينات السمكية:

يؤخذ من 25-100 g من العينة الرطبة (نسيج عضلي) وتمزج مع ثلاثة أضعاف وزنها من كبريتات

الصوديوم اللامائية، ثم تتم مجانستها بشكل جيد (يتم ذلك بسرعة عالية خلال 2-3 دقيقة) وتوضع في خرطوشة نظيفة

من السيلولوز. تنقل الخرطوشة إلى جهاز سكسوليه ويضاف إليها قبل البدء بعملية الاستخلاص $50 \mu l$ من المعيار

الداخلي internal standard الذي يحتوي على مزيج من $0.1 \mu\text{g}/\mu\text{l}$ من C-32 و $0.1 \mu\text{g}/\mu\text{l}$ من C-18.1 (n-octadecene) من أجل القطفة الأولى و $0.1 \mu\text{g}/\mu\text{l}$ 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 ميثان بنسبة (50 : 50) لمدة 8 ساعات وبحيث تكون دورة المذيب في جهاز سكسوليه حوالي 10 دقائق. 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 الهكسان. تكرر عملية الاستخلاص مرتين باستخدام 50 ml من ن-هكسان 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 30°C تجفف الخلاصة بواسطة كبريتات الصوديوم اللامائية، ثم تبخر تحت تيار لطيف من الأزوت النقي حتى الحجم من 5 - 4 ml. تعالج الخلاصة بواسطة الزئبق الحر للتخلص من الكبريت وتصبح الخلاصة بذلك جاهزة للتحليل اللاحق (تنظيف وفصل وتحليل على جهاز الكروماتوغرافيا الغازية GC) [9].

3-3-تنظيف المستخلصات وتجزئتها:

أجريت هذه العملية لإبعاد الشوائب وإقصاء الفحوم الهيدروجينية الكلورية ، وبالتالي تهيئة المستخلصات للحقن على جهاز الكروماتوغرافيا الغازية GC بهدف تحليلها ودراسة مكوناتها. اعتمدنا لهذه الغاية مبدأ الكروماتوغرافيا الامتزازية على السيليكاجيل والألومينا. لقد استخدمنا عموداً زجاجياً بشكل سحاحة زجاجية سعتها 50 ml وقطرها الداخلي 1 cm ومجهزة بصنوبر. جرى تجهيزه بالطريقة الرطبة بالترتيب التالي: وضعت في أسفله قطعة من الصوف الزجاجي وملاً ب ن-هكسان وبعدها أضيف 10 ml من السيليكاجيل ، ثم 10 ml من الألومينا وأخيراً نضيف 1 g من Na_2SO_4 اللامائية لمنع تشوه سطح العمود [9]. جرى تنظيف وتنقية جميع المواد المستخدمة في عملية التنظيف والتجزئة (كبريتات الصوديوم، الصوف الزجاجي، السيليكاجيل، الألومينا) بواسطة جهاز سكسوليه لمدة 8 ساعات وباستخدام مزيج من المذيبات العضوية (ن-هكسان + ثنائي كلورميثان) بنسبة (1 : 1, v/v). تجفف الكبريتات بعدها في فرن عند الدرجة 400°C أما السيليكاجيل و الألومينا فتجفف عند الدرجة 60°C لطرد المذيب وتنشط قبل الاستخدام عند الدرجة 200°C لمدة 4 ساعات، يتبع ذلك تخمير بالماء (5 % من وزنها ماء)، حيث تصبح جاهزة في حشوة العمود . جرى تحميل المستخلص على الطبقة العلوية ضمن عمود التجزئة الكروماتوغرافي ، ثم جرى تمليص الفحوم الهيدروجينية باستخدام ن-هكسان + ثنائي كلورميثان كطور متحرك ، حيث جرى فصل ثلاث قطفات هي: القطفة الأولى (F_1) وتضم الفحوم الهيدروجينية الأليفاتية وتم الحصول عليها بتمليص العمود ب 20 ml من ن-هكسان. القطفة الثانية (F_2) وتضم الفحوم الهيدروجينية العطرية الخفيفة وتم الحصول عليها بتمليص العمود ب 30 ml من مزيج ن-هكسان + ثنائي كلورميثان وبنسبة (10 : 90). القطفة الثالثة (F_3) وتضم الفحوم الهيدروجينية العطرية الثقيلة وتم الحصول عليها بتمليص العمود ب 20 ml من ن-هكسان + ثنائي كلورميثان (50 : 50) . جمع المذيب المملص في القطفتين F_2 و F_3 ، وتم تركيزه بتيار خفيف من النيتروجين الجاف والنقي حتى الحجم 1 ml ، بهدف تحليله بقناة الكروماتوغرافيا الغازية.

3-4-التقانة المستخدمة في التحليل:

جرى تحليل المستخلصات بتقانة الكروماتوغرافيا الغازية (GC) مستخدمين لهذه الغاية جهازاً من نوع Varian موديل 3800 مزود بكاشف FID يدعى بكاشف تشرد اللهب، الذي يتمتع بحساسية عالية للمركبات الهيدروكربونية ويعمل بنظام درجة حرارة ثابتة وينظام البرمجة الحرارية. تم استخدام عمود شعري من نوع DB-1(CP-sil 5 CB) ، أبعاده $30\text{ m} \times 0.32\text{ mm. i. d.}$ وتبلغ سماكة الطور السائل $0.25\text{ }\mu\text{m}$ استخدم غاز الأزوت بمثابة الغاز الحامل وسرعة تدفق قدره 2 ml/min ، وأجريت عملية الفصل وفق البرنامج الحراري التالي: $60\text{ }^\circ\text{C}$ (0 min) $\xrightarrow{6\text{ }^\circ\text{min}}$ $280\text{ }^\circ\text{C}$ (6 min) isothermal

بلغت درجة حرارة المحقن والكاشف $300\text{ }^\circ\text{C}$ و $325\text{ }^\circ\text{C}$ على الترتيب، وقد تم الحقن يدوياً بحاقن ميكروئي 2 μl من كل عينة بهدف التحليل.

النتائج والمناقشة:

4-1- محتوى العينات المائية والسلمكية من المواد العضوية:

تم تحديد المادة العضوية القابلة للاستخلاص (Extractable organic matter (E.O.M.) في المياه و الاسماك المدروسة وذلك بتبخير حجم معلوم من الخلاصة العضوية (فوق $100\text{ }\mu\text{l}$) وتم حساب الوزن المتبقي بعد تبخير المذيب ، ثم حسبت كمية المادة العضوية المستخلصة من العلاقة التالية:

$$\frac{\text{الوزن المتبقي بعد تبخير المذيب (}\mu\text{g)} \times \text{حجم الخلاصة (ml)} \times 1000}{\text{الحجم المتبخر (}\mu\text{l)} \times \text{وزن العينة المستخلصة (g)}} = \text{E.O.M (}\mu\text{g/g)}$$

يوضح الجدول (1) كمية المادة العضوية القابلة للاستخلاص (E.O.M.) في الرسوبيات المدروسة.

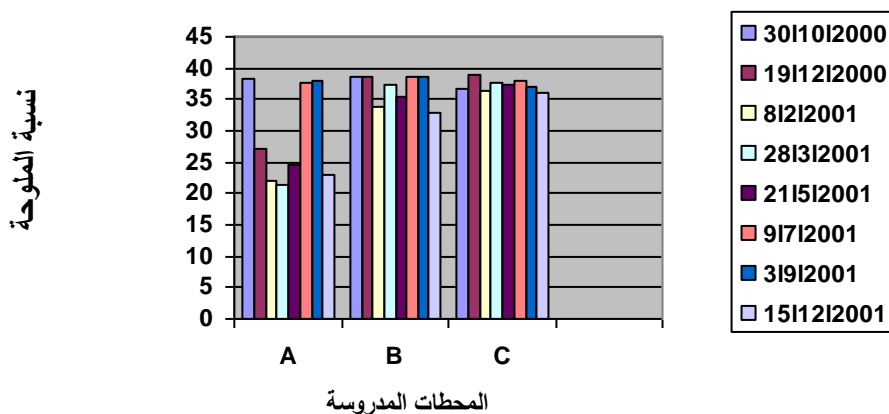
الجدول (1) كمية المادة العضوية القابلة للاستخلاص (E.O.M.) في المياه (mg/l) وفي الأسماك المدروسة (mg/g dry wt.).

	30/10/2000	19/12/2000	8/2/2001	28/3/2001	21/5/2001	9/7/2001	3/9/2001	20/10/2001	15/12/2001
St A	1.97	1.42	1.25	1.12	1.68	1.31	2.1	1.58	1.77
St B	4.15	3.46	2.44	2.89	2.95	2.92	2.78	2.47	2.3
St C	2.16	2.26	3.27	2.46	4.97	2.61	3.04	2.49	2.59
Sigonus sp.(n=1)	1.36	-	0.68	1.76	1.59	2.59	-	-	1.06
Chelon labrousus (n=1)	-	1.6	-	-	-	-	-	-	-
Oblada sp. (n=1)	-	-	-	-	0.99	-	-	-	-
Balistes sp. (n=1)	-	-	-	-	0.83	-	-	-	-
Sparisoma sp. (n=1)	-	-	-	-	0.89	-	-	-	-
Coris julis (n=1)	-	-	-	-	-	0.54	-	-	-
Sargocentron sp. (n=1)	-	-	-	-	-	0.77	-	-	-

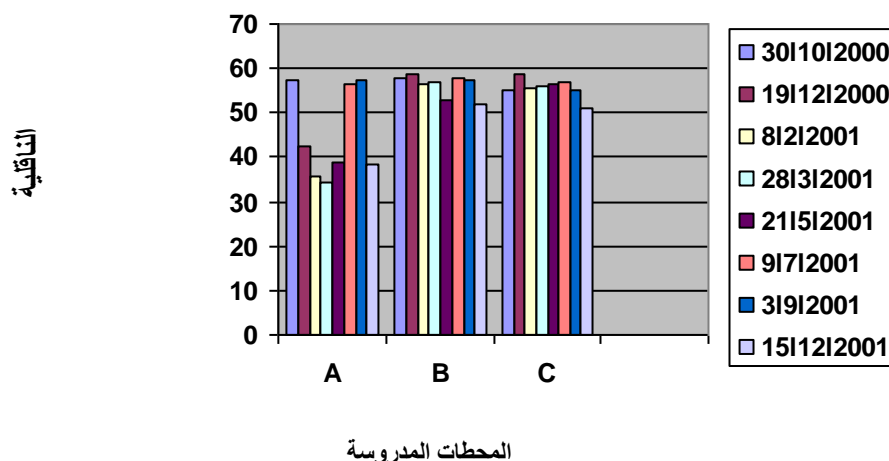
*n- عدد العينات

4 - 2- العوامل الهيدروولوجية:

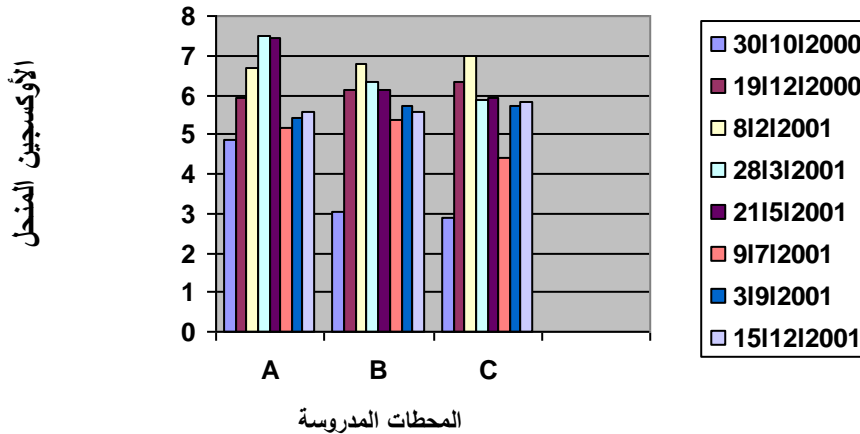
تضمنت هذه الدراسة قياس كل من درجة الحرارة (Temperature T°) ونسبة الملوحة (salinity (Sal.) وتركيز الأكسجين المنحل (DO) و الناقلية (Conductivity (Con.) في العينات المائية المدروسة عند جمعها مباشرة في مواقع الاعتيان باستخدام جهاز Multiline p4. توضح الأشكال (2-5) تغيرات تلك العوامل خلال فترة الدراسة. نلاحظ من الأشكال السابقة تسجيل أخفض قيمة لدرجة الحرارة (16.5°C) في المحطة (C) خلال شهر كانون الأول 2001 وأعلى قيمة (31.4°C) في المحطة (A) في بداية شهر أيلول وهذا ما يتناسب مع التغيرات المناخية خلال الدورة السنوية، في حين سجلت أعلى قيم لنسبة الملوحة (38.8 %) في المحطة (C) في شهر كانون الأول من العام 2000، وأخفض قيمة للملوحة كانت في المحطة (A) خلال شهر شباط من العام 2001 وأعلى قيمة للناقلية 58.5 ms/cm في المحطة (C) في شهر كانون أول 2000، أما فيما يتعلق بالأكسجين المنحل (DO)، فقد سجلت أخفض القيم له (2.9 , 4.03 mg/l) في المحطات (C) و (B) على الترتيب خلال شهر تشرين أول من العام 2000.



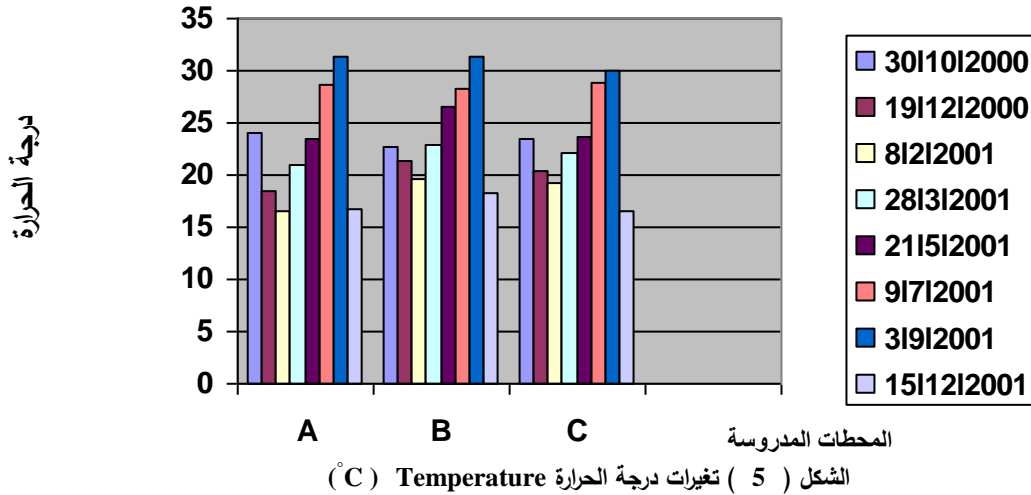
الشكل (2) تغيرات نسبة الملوحة (salinity(%))



الشكل (3) تغيرات الناقلية الكهربائية (conductivity) (ms/cm)



الشكل (4) تغيرات نسبة الأكسجين المنحل (DO) (mg/l) المحطات المدروسة



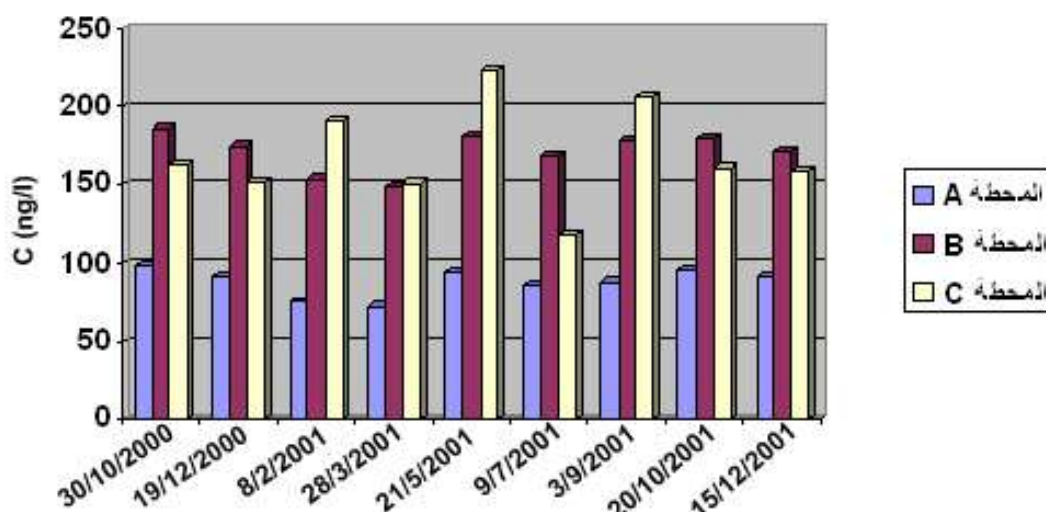
الشكل (5) تغيرات درجة الحرارة (°C) المحطات المدروسة

3-4 النتائج والمناقشة:

سمحت الدراسة والأعمال المخبرية المنفذة على العينات المدروسة بتحديد هوية الفحوم الهيدروجينية الأليفاتية وتحديد تراكيزها في العينات المدروسة، كما سمحت لنا بتحديد قرينة الكربون المفضل Carbon Preference index (CPI) في تلك المحطات المدروسة.

يظهر الجدول (2) بأن التراكيز العالية من الـ AHCs تظهر بشكل رئيسي في المياه المدروسة التي تحتوي كمية عالية من (E.O.M.). وفقاً لذلك وجدت التراكيز العالية من الـ AHCs في المحطة (C)، حيث تراوحت التراكيز الكلية للفحوم الهيدروجينية الأليفاتية بين 117.8 ng/l في 9/7/2001 و 222.8 ng/l في 21/5/2001 في هذه المحطة جدول (2) ، والتي قد يكون مصدرها المخلفات الناتجة عن مياه الصرف الصحي لمنطقة الفيض والمنشآت الصناعية والخدمية للقسم الشمالي لمدينة جبلة، ويلاحظ اختلاف القيم المسجلة لتراكيز هذه المركبات خلال الجولات المختلفة، مما يشير إلى عدم انتظام ورود هذه الملوثات إلى مياه المحطة المدروسة ، وهذا ما يؤكد التغير الواضح في التراكيز المسجلة في تلك المحطة كما هو موضح في الشكل (6)، أما التراكيز المسجلة في المحطتين (B) و (A) فكانت في المجال 148.82 – 185.95 ng/l و 64.65– 98.7 ng/l على الترتيب الجدولين (3) و (4) وكانت

التراكيز الكلية لـ AHCs في المحطتين (C) و (B) أعلى منها في المحطة (A)، ومن المعلوم بأن العينات الملوثة بالمصادر البترولية تكون فيها التراكيز المرتفعة للكانات متمركزة حول C₁₈ [10-11]، في حين يعزى تجمع التراكيز المرتفعة من الفحم الهيدروجينية حول C₂₉ إلى المصادر الحيوية للتلوث [10,12]، من خلال النتائج التجريبية التي حصلنا عليها الجداول (2) و (3) و (4) التراكيز المرتفعة للكانات متمركزة حول C₁₈، الأمر الذي يشير إلى أن منشأ هذه المركبات يعود إلى مصادر بترولية و يوضح الشكل (6) توزع الـ AHCs في مياه المحطات الثلاث (C) و (B) و (A) خلال الفترة الممتدة من 2000/10/30 ولغاية 2001/12/15.



الشكل (6) توزع الـ AHCs في مياه المحطات (C) و (B) و (A).

الجدول (2) تراكيز مركبات الـ (AHCs ng/l dry wt.) في مياه المحطة (C)

	30/10/2000	19/12/2000	8/2/2001	28/3/2001	21/5/2001	9/7/2001	3/9/2001	20/10/2001	15/12/2001	Max.	Min.	Mean
C12	nd*	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd
C13	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd
C14	21.3	19.7	25.4	16.8	25.7	19.3	23.3	20.9	26.5	16.74	25.6	22.1
C15	26.9	25.1	22.6	25.9	37.6	18.8	34.9	26.6	25.3	18.8	37.6	27.1
C16	nd	Nd	Nd	Nd	Nd	Nd	Nd	Nd	Nd	Nd	Nd	Nd
C17	22.3	20.8	26.7	21.4	31.2	15.6	28.9	22.2	21.3	20.7	31.2	30.3
Pristane	9.27	8.62	11.2	8.83	12.8	6.64	12.1	9.1	8.74	8.62	12.8	9.6
-octadece	23.8	22.7	28.7	21.8	33.3	16.6	30.9	23.5	22.3	16.6	33.3	24.8
Phytane	8.61	7.9	10.3	8.25	11.1	4.82	11.2	8.51	7.97	6.02	12.04	9
C19	33.6	31.3	43.7	32.2	47	23.5	43.7	33.3	30.2	23.5	27.04	35.4
C20	16.6	15.4	21.6	15.9	23.2	11.6	21.6	16.4	15.6	11.6	23.6	17.5
C21	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd
C22	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd
C23	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd

C24	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd
C25	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd
C26	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd
C27	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd
Squalane	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd
C28	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd
C29	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd
C30	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd
C31	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd
C32	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd
C33	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd
C34	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd
∑AHCs	162.4	151.4	190.14	151.01	222.8	117.8	206.49	160.49	157.92	122.61	223.92	
Tri. / Phyt.	1.07	1.09	1.08	1.07	1.15	1.37	1.08	1.06	1.09			

*-not detected

الجدول (3) تراكيز مركبات الـ (AHCs ng/l dry wt.) في مياه المحطة (B)

	30/10/2000	19/12/2000	8/2/2001	28/3/2001	21/5/2001	9/7/2001	3/9/2001	20/10/2001	15/12/2001	Max.	Min.	Mean
C12	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd			
C13	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd			
C14	29.8	27.7	25.2	21.9	27.1	26.8	28.1	29.5	28.2	21.9	29.8	26.9
C15	44.1	41.1	37.1	32.5	42.4	40.2	41.5	43.7	41.5	32.4	44.1	40.4
C16	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd			
C17	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd			
Pristane	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd			
n-octadecene	38.2	35.3	31.9	27.9	33.9	32.2	35.8	37.7	35.4	27.9	38.1	34.2
Phytane	12.7	11.8	10.6	9.33	11.5	8.88	11.9	12.6	11.1	9.33	12.7	11.2
C19	47.8	44.4	40.1	37.7	45.9	43.5	44.9	43.7	43.1	37.7	47.8	43.2
C20	13.5	12.5	18.8	17.4	20.2	17.5	16.1	13.4	12.6	12.5	13.4	15.7
∑AHCs	85.95	73.18	153.7	148.8	180.7	169	178.4	180.4	171.9	141.8	5.96	171.8
CPI												

الجدول (4) تراكيز مركبات الـ (AHCs ng/l dry wt.) في مياه المحطة (st A)

	30/10/2000	19/12/2000	8/2/2001	28/3/2001	21/5/2001	9/7/2001	3/9/2001	20/10/2001	15/12/2001	Max.	Min.	Mean
C12	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd
C13	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd
C14	22.4	20.8	17.5	16.3	21.5	20.38	29.8	22.2	21.05	22.4	16.2	20.1
C15	35.9	33.6	28.2	25.9	34.46	28.99	28.4	35.5	33.46	35.9	25.9	31.6
C16	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd
C17	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd
Pristane	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd
octadece	30.2	27.5	21.9	22.5	28.9	27.5	29.6	28.1	28.2	30.2	22.5	24.6
Phytane	Nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd
C19	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd
C20	10.2	9.92	7.83	8.33	9.79	9.1	9.6	10.2	9.48	10.2	7.8	9.37
∑AHCs	98.7	91.97	75.4	73.04	64.65	85.94	88.23	95.98	92.19	98.7	72.57	85.67
CPI												

تراوحت التراكيز المسجلة في سمك الغريبة *Siganus sp.* بين 69.1 – 117.1 ng/g ، في حين كانت التراكيز المسجلة في سمك البوري *Chelon labrousus* والمنوري *Oblada sp.* والاسفنج *Balistes sp.* والزليق *Sparisoma sp.* و النايلون *Sargocentron sp.* هي 44.57,57.57,50.59,63.13,101.77 على الترتيب الجدولين (5) و (6) .
لقد اختبرت العلاقة التالية :

$$CPI = \frac{2(C_{27} + C_{29})}{C_{26} + 2 C_{28} + C_{30}}$$

للتمييز بين المصادر البترولية والحيوية للملوثات [13] ، إضافة إلى اعتماد النسبة pristane/phytane (pri./phyt.) التي تشير عندما تكون أكبر من الواحد إلى مصادر بترولية حديثة [14-15] .

الجدول (5) تراكيز مركبات الـ (AHCs ng/l dry wt.) في سمك الغريبة *Siganus sp.*

	30/10/2000 (n=1)	18/2/2001 (n=1)	28/3/2001 (n=1)	21/5/2001 (n=1)	9/7/2001 (n=1)	3/9/2001 (n=1)	Max.	Min.	Mean
C12	nd	nd	nd	nd	nd	nd	-	-	-
C13	nd	nd	nd	nd	nd	nd	-	-	-
C14	nd	nd	nd	nd	nd	nd	-	-	-
C15	5.9	nd	6.94	7.85	9.44	4.89	5.8	9.44	4.89
C16	7.34	nd	8.03	9.7	10.7	6.1	6.98	10.7	6.1
C17	8.25	nd	9.1	10.9	12.1	6.82	7.86	12.1	6.82

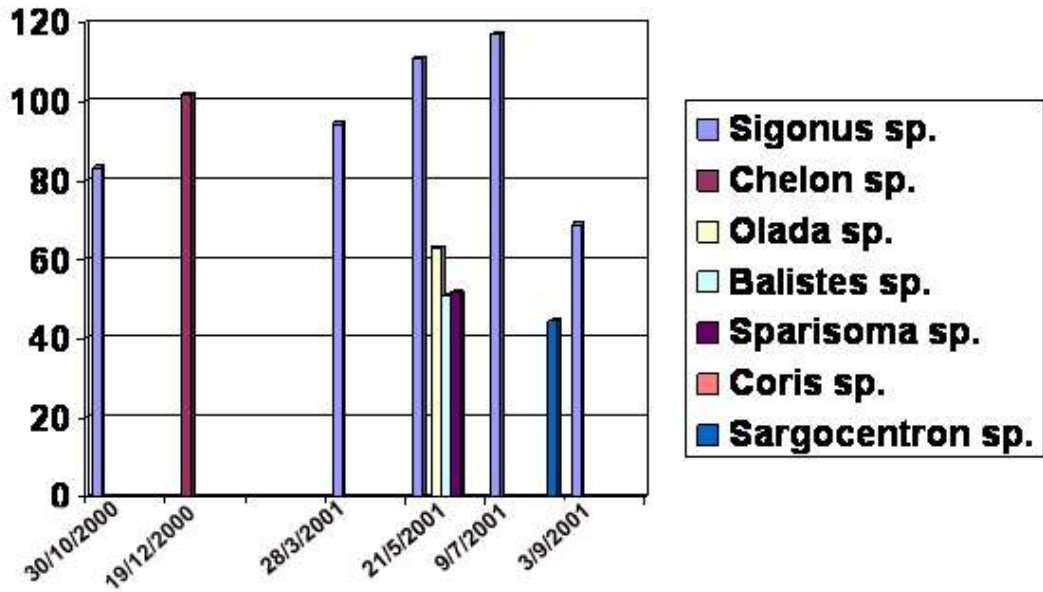
Pristine	4.1	nd	4.51	5.45	5.98	3.4	3.9	5.98	3.4
n-octadece	4.14	nd	5.32	6.43	7.1	4.01	4.61	7.1	4.01
Phytane	3.6	nd	3.08	3.9	4.1	2.32	2.67	4.1	2.32
C19	11.28	nd	12.4	15.1	16.4	9.36	10.76	16.4	9.36
C20	10.6	nd	11.66	14.1	15.5	8.79	10.1	15.5	8.79
C21	4.97	nd	5.46	6.61	7.25	4.12	4.73	7.25	4.12
C22	2.8	nd	3.11	3.72	4.2	2.22	2.67	4.1	2.32
C23	2.4	nd	2.64	3.16	3.5	1.99	2.28	3.5	1.99
C24	1.8	nd	1.98	2.39	2.88	1.49	1.75	2.88	1.49
C25	2.95	nd	3.24	3.92	4.3	2.44	2.8	4.3	2.44
C26	3.64	nd	4.23	4.84	5.31	3.02	3.5	5.31	3.02
C27	2.1	nd	2.2	2.79	3.11	1.94	2.02	3.11	1.94
Squalane	2.9	nd	3.19	3.85	4.23	2.4	2.76	4.23	2.4
C28	2.57	nd	2.82	3.41	3.76	2.13	2.44	3.76	2.13
C29	2.2	nd	2.42	2.91	3.21	1.92	2.11	3.21	1.92
C30	nd	nd	nd	nd	nd	nd	-	-	-
C31	nd	nd	nd	nd	nd	nd	-	-	-
C32	nd	nd	nd	nd	nd	nd	-	-	-
C33	nd	nd	nd	nd	nd	nd	-	-	-
C34	nd	nd	nd	nd	nd	nd	-	-	-
∑AHCs	83.7	nd	94.33	110.92	117.1	69.1	79.74	116.96	69.16
CPI	0.97	nd	0.93	0.97	0.98	1.06	-	-	-
Pri./Phyt.	1.13	nd	1.47	1.39	1.45	1.46	-	-	-

الجدول (6) تراكيز مركبات الـ (AHCs ng/l dry wt.) بوري *Chelon labrousus*، منوري *Oblada sp.*، إسفنج *Balistes sp.*، زليق *Sparisoma sp.*، عروسة البحر *Coris julis*، نايلون *Sargocentron sp.*

	19/12/2000	21/5/2001			9/7/2001	
	Chelon sp. (n=1)	Oblada sp. (n=1)	Balistes sp. (n=1)	Sparisoma sp. (n=1)	Coris julis (n=1)	Sargocentron sp. (n=1)
C12	nd	nd	nd	nd	nd	nd
C13	3.24	2.56	nd	nd	nd	nd
C14	2.47	1.95	nd	nd	nd	nd
C15	5.6	4.42	Nd	nd	nd	3.3
C16	6.97	nd	4.18	nd	nd	4.1
C17	9.9	nd	5.94	8.21	nd	5.84
Pristane	4.92	3.1	3.36	2.57	nd	2.9
n-octadece	5.8	4.58	3.48	4.81	nd	3.42
Phytane	3.1	1.44	2.95	1.67	nd	1.82
C19	13.35	10.68	8.11	11.22	nd	7.98

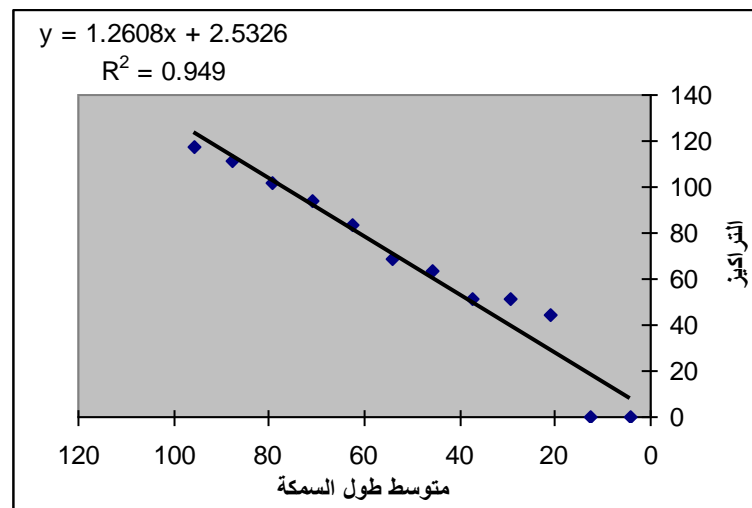
C20	11.66	7.11	6.99	8.1	nd	6.87
C21	6.46	5.1	3.87	5.26	nd	3.81
C22	2.66	2.1	nd	nd	nd	1.56
C23	2.04	1.61	nd	nd	nd	2.97
C24	1.76	1.39	1.05	nd	nd	nd
C25	3.54	2.79	2.12	2.93	nd	nd
C26	4.1	3.23	2.46	3.4	nd	nd
C27	2.93	2.15	1.83	2.61	nd	nd
Squalane	3.19	2.52	nd	2.64	nd	nd
C28	2.84	2.83	2.15	2.97	nd	nd
C29	1.87	2.1	1.68	2.69	nd	nd
C30	nd	1.47	1.12	1.55	nd	nd
∑AHCs	101.77	63.13	50.99	57.57	nd	44.57
CPI	0.93	0.82	0.89	0.97	-	-
Pri. /hyt.	1.58	2.15	1.18	1.53	-	1.59

من المعروف أن قيمة CPI تكون قريبة من الواحد في حالة التلوث بالمشتقات النفطية مثل الديزل Diesel وزيوت المحركات وغيرها نظراً لتعادل تراكيز الأقران من الفحوم الهيدروجينية [16-19] ، في حين تكون أغلب الألكانات المتواجدة في الشموع النباتية والطحالب والنباتات المائية وغبار الطلع هي سلاسل ذات عدد فردي من ذرات الكربون [20] وبالتالي فإن وجودها في الأسماك المدروسة سيؤدي إلى رفع قيمة قرائن CPI لترتفع أكثر عن الواحد، لهذا يمكن لقرائن CPI أن تكون مؤشراً يدل على المساهمة النسبية لنظامي الألكانات من المصادر الحيوية بالمقارنة مع المصادر الصناعية. من خلال النتائج التجريبية التي حصلنا عليها الجداول (5 و 6) نرى أن قيم CPI قريبة من الواحد في الأسماك المدروسة باستثناء سمك عروسة البحر *Coris sp.* الذي كانت التراكيز فيه دون عتبة الكشف، مما يدل على مساهمة المصادر البشرية في تكوين الفحوم الهيدروجينية الأليفاتية في الأسماك المدروسة، كما كانت النسبة (pri./phyt.) أكبر من الواحد ، الأمر الذي يشير إلى وجود مساهمة للمصادر البترولية. يوضح الشكل (7) توزع الـ AHCs في الأسماك المدروسة.



الشكل (7) توزيع الـ AHCs في الأسماك المدروسة.

من خلال استعراض النتائج التي حصلنا عليها الجدول (7) نجد أن النوعين غريبة *Siganus sp.* والبوري *Chelon labrousus* أكثر الأنواع تجميعاً للـ AHCs في أنسجتها وبالتالي يمكن عدّها ملائمة لرصد عمليات التلوث بهذه المركبات وكشف تأثيرها واعتمادها كمؤشرات حيوية *Biologica Indicators*. من الجدير بالذكر أن ظروف الإعتيان لم تسمح بجمع كل الأنواع السمكية المطلوبة خلال فترة الدراسة، لذلك سنقتصر في دراسة علاقة ارتباط طول الفرد مع تراكيز الـ AHCs على النوع *Siganus sp.* الذي كان متوفراً على الشاطئ الصخري خلال أوقات الإعتيان المختلفة، يظهر الشكل (8) علاقة الارتباط الإيجابية الواضحة إذ بلغت قيم معاملات الارتباط الخطي ($r^2 = 0.949$) مع طول الفرد.

الشكل (8) منحنى الارتباط الخطي بين تراكيز الـ AHCs (ng/g) وطول الفرد عند النوع *Siganus sp.* في منطقة البحث خلال فترة الدراسة

تشير قيمة معامل الارتباط هذه إلى وجود عوامل أخرى، التي 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. يوضح الجدول (7) عدد العينات السمكية التي تم أخذها من الصيادين بعد اصطيادها مباشرة ويبين وزن و طول السمكة و التراكيز الكلية للـ AHCs (ng/l dry wt.) في الأسماك المدروسة. الجدول (7) تاريخ الاعتيان، الأنواع السمكية المدروسة، وزن السمكة (g wet wt.) ، طول السمكة (cm) ، تراكيز الـ AHCs (ng/gdry wt.) .

Date	اسم النوع	وزن السمكة (g)	طول السمكة (cm)	تراكيز الـ AHCs ng/g dry wt.
30/10/2000	Siganus sp.	64.509	14.00	83.4
19/12/2000	Chelon labrousus	82.542	15.5	101.77
08/02/2001	Siganus sp.	35.389	9.00	nd
28/03/2001	Siganus sp.	33.36	8.5	94.33
21/05/2001	Siganus sp.	4.61	13.7	110.92
	Oblada sp.	28.574	9.5	63.13
	Balistes sp.	35.128	10.00	50.99
	Sparisoma sp.	36.399	11.00	51.57
09/07/2001	Coris julis	29.83	12.5	nd
	Sargocentron sp.	56.168	12.5	44.57
	Siganus sp.	33.23	11.5	117.1
15/12/2001	Siganus sp.	9.414	8.00	69.1

بمقارنة هذه النتائج مع تراكيز الفحوم الهيدروجينية الأليفاتية في مياه مناطق أخرى من حوض المتوسط وبعض الأسماك المدروسة في مناطق أخرى نجد بان التراكيز المسجلة في هذه الدراسة أخفض من التراكيز المسجلة على شاطئ مدينة بانياس وفي الأسماك التي تم جمعها على الجزء الغربي من شاطئ الاسكندرية في مصر الجدول (8).

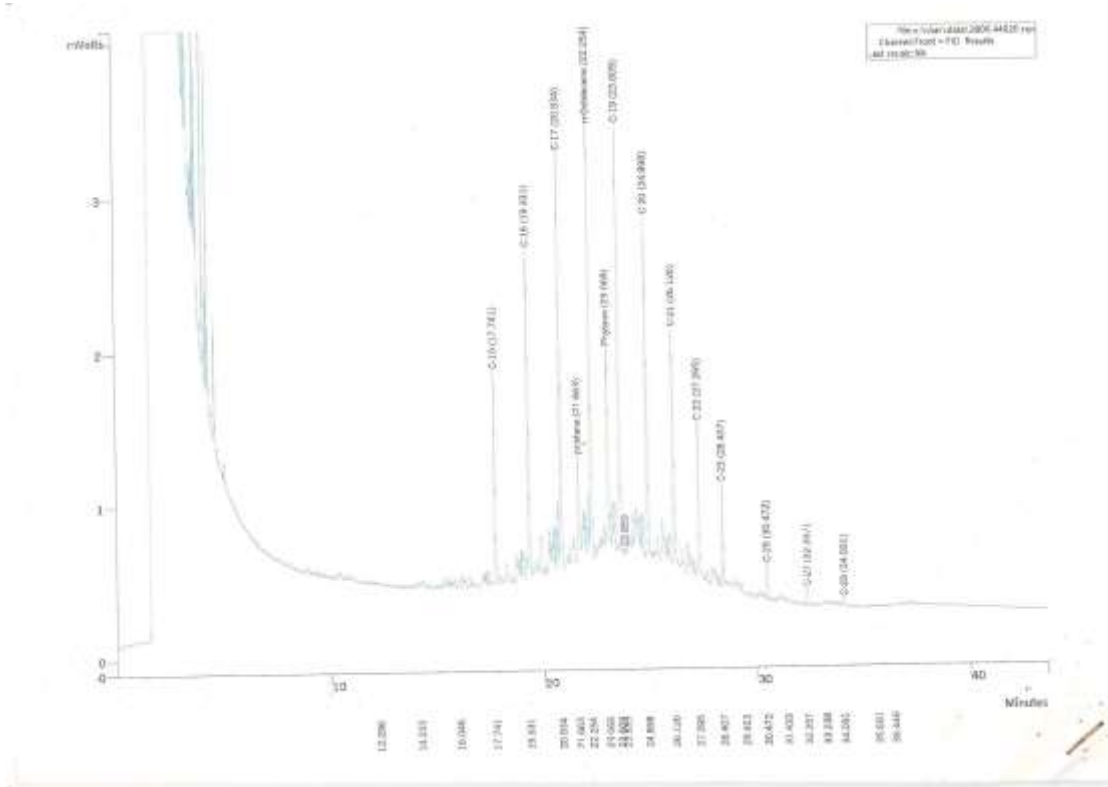
الجدول (8) تراكيز مركبات الـ AHCs (ng/l) و (AHCs ng/g dry wt.) في مياه و أسماك بعض مناطق حوض المتوسط

المنطقة	الموقع	تراكيز (AHCs ng/g dry wt.) في بعض الأسماك	تراكيز (AHCs ng/l) في العينات المائية	المرجع
---------	--------	--	--	--------

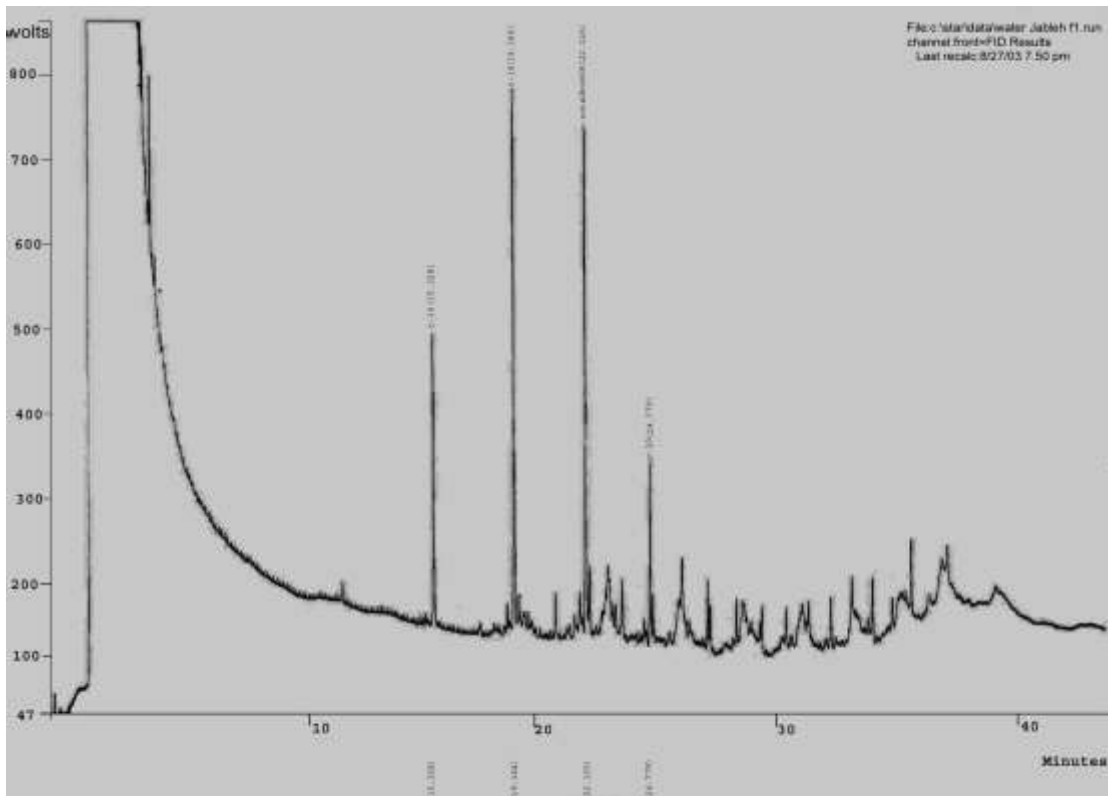
[21]					Euthynnus alleeferatus	4808	على الجزء الغربي من شاطئ الإسكندرية	مصر
					Scomberomorus commerson	253.5		
					Sphyaena Sphyaena	891		
					Diplodus vulgaris	5302		
					Alepes djedaba	11232		
[22]	مخرج تبريد مياه المحطة الحرارية St(4)	القيات St(3)	مصفاة بانياس St(2)				شاطئ مدينة بانياس	سوريا
	9656 - 26223	8191 - 27381	21945 - 63839					

الاستنتاجات والتوصيات:

- 1- نلاحظ من خلال النتائج التي تم التوصل إليها أن تراكيز الفحوم الهيدروجينية الأليفاتية في مياه المحطة المقابلة لمصب الصرف الصحي لمنطقة الفيض والمنطقة الصناعية أعلى من التراكيز المسجلة في مياه المحطة الواقعة شمال مرفأ الصيد والمحطة المقابلة لمصب نهر الشراشير ، نظراً لكونها عرضة لمؤثرات خارجية متمثلة بمياه الصرف الصحي لقسم كبير من مدينة جبلة ترفد مياه تلك المحطة.
- 2- سجلت أعلى التراكيز من الـ AHCs بشكل رئيس في مياه المحطة المقابلة لمصب الصرف الصحي لمنطقة الفيض والمنطقة الصناعية التي تحتوي كمية عالية من المادة العضوية المستخلصة (E.O.M).
- 3- لإعطاء صورة أولية عن المصادر المحتملة للتلوث بمركبات (AHCs) في شاطئ مدينة جبلة تمت الاستعانة بقرينة الكربون المفضل CPI وبالقرينة Phyt. / Pri. وبعض الأدلة المستخدمة في المراجع لاسيما فيما يتعلق بتركز التراكيز العالية لهذه المركبات حول C₁₈ وتبين أن هذه المركبات تعود بمصدرها إلى مصادر بترولية (الأمر الذي يشير إلى مساهمة النشاط البشري بشكل رئيس) .
- 4- بمقارنة هذه النتائج مع تراكيز الفحوم الهيدروجينية الأليفاتية في مياه مناطق أخرى من حوض المتوسط الشرقي وفي بعض الأسماك التي تم جمعها من الجزء الغربي لشاطئ الإسكندرية نجد بان التراكيز المسجلة في هذه الدراسة أخفض بكثير من التراكيز المسجلة في شاطئ مدينة بانياس وفي أسماك تم جمعها على شاطئ الإسكندرية.



الشكل (9) كروماتوغرام يوضح الفحوم الهيدروجينية الأليفاتية لعينة غريبة



الشكل (10) كروماتوغرام يوضح الفحوم الهيدروجينية الأليفاتية لعينة من مياه جبلة

المراجع

- 1- MALINS, D. C. ; *Effects of petroleum on Arctic and Subarctic marine environments and organisms*. Academic press, 1977.
- 2-SINDERMAN, C. J. ; *pollution associated diseases and abnormalities of fish and shellfreh: a review*. Fish. Bull. 76 , 1978, 717-748.
- 3-PONAT, A.; *Effects of soluble crude oil fractions on cirral beat frequency in Balanus balanoides*. Bull. Environ. Contan. Toxicol. 41, 1988, 759-764.
- 4-DAKER,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-MIDDLEDITCH,B. S.;BASILE,B., *Alkanes in benthic organisms from the Buccaneer oil field*. Bulletin of Enviromental Contamination and Toxicology, 24, 1980,945-952
- 6- Munoz, M., Filano, M.; *"Long term Evaluation of petroleum Biomarkers in mangrove soil"*. *Marine pollution Bulletin Vol. (34),No(11)*, 1992, 868-874.
- 7- UNEP (OCA) MED/G, *A regional site specific temporal trend monitoring programme* , 1997 , 9.
- 8-UNESCO. *Manual for monitoring oil and dissolved/dispersed petroleum hydrocarbons in marine water and beaches*, № 13, 1984, 1-9.
- 9-IAEA-MEL/MESL. *Traning course on the measurements organochlorines and petroleum hydrocarbons in the environmental samples*. 1995, 117-121.
- 10- طعمة، نبيل ، المؤشرات الحيوية من الفحوم الهيدروجينية الأليفاتية في رسوبيات الحوض المائي لنهر سانت جونز فلوريدا، بتقانة C-FID و GC-MS. مجلة جامعة دمشق للعلوم الأساسية، 2001 ، المجلد 17 ، العدد الثاني، 47-62.
- 11-CLARK, R.C. ; Jr. and J.S. FINLEY, *Techniques for analysis of paraffin hydrocarbons and for interpretation of data to assess oil spill effects in aquatic organisms. Proceeding, Joint Conference on Prevention and control of Oil Spills*. American Petroleum Institute. Washington. DC, USA. Marsh 13-15, 1973, 161-172.
- 12- TRAN, K. ; Yu C.C. ;and Zeng, E.Y., *Organic pollutants in the coastal environment off San Diego, California, 2. Petrogenic and biogenic sources of Aliphatic hydrocarbons*. Environ. Toxicol. Chem. 16, 1997, 2473-2483.
- 13- LEE,W. S. ; ANDERSON, J. W. ; BLAYBLACK, J. F. and BARWELL-CLARKE, J. ,*Fate of polycyclic aromatic hydrocarbons in controlled ecosystem enclosures*. Environ. Sci. ,17, 1978, 282-286.
- 14- READMAN, J. W.; FILLMANN, G. ; TOLOSA, I.; BARTOCCIM, J. ;VILLENEUVE, UJ. P. ; CATINNI, C. ;MEE, L. D.; *Petroeum and PAH contamination of the Black sea*.Mar. Pollu. Bull, 44 ,2002, 48-62.
- 15- 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; comparison of concentration in 1973/1974 and 1988/1989*. The science of the total environment, 237 (238), 1999, 57-67.
- 16- UNEP, *Determination of petroleum hydrocarbons in sediments* . Ref. meth. , Mar. pollut. Stud. № 20 , Nairobi , Kenya, 1992.
- 17- COLOMBO, J. C. ; PELLETIER, E. ; BROCHU, C. ; and KHALIL, M. , *Determination of hydrocarbon sources using n-alkanes and polyaromatic*

- hydrocarbon distribution indices*. Case study: Rio de la Plata Estuary, Argentina. Environ. Sci. Technol., 23 , 1989, 888-894.
- 18- KENNISH, M.J. , *Ecology of Estuarines : Anthropogenic Effects*. CRC, Boca Raton. FL. USA, 1992.
- 19- LYTLE, J.S, ; LYTL, T.F. ; GEARING, G.M. and GEARING, P.J., *Hydrocarbons on benthic algae from the eastern Gulf of Mexico*. Mar. Biol.,51 ,1979 , 279-288.
- 20- KOLATTUKUDY, P.E. ; Ed. In. "*Chemistry and biochemistry of natural waxes* " ,Elsevier , Amsterdam, 1976 , 418.
- 21-*International Workshop-cum-training course on costal Ecosystem: Hazards management and Rehabilitation*, Purwokerto, Indonesia 8-17 August, 2006, 8-23.
- 22- محمد، عصام ؛ علاء الدين، فاتن ؛ محفوض، هند ، مساهمة في دراسة توزع المركبات الهيدروكربونية الأليفاتية (AHs) في رسوبيات ومياه شاطئ مدينة بانباس. مجلة جامعة تشرين للدراسات والبحوث العلمية-سلسلة العلوم الاساسية، 2003 ، المجلد 25 ، العدد 14 ، 91-114.

