

Pollution of *Diplodus Vulgris* fish with Hydrocarbons on the shores of the Gulf of Ain El-Ghazala, Eastern of Libya

Sultana Moemen Hussein ^{1*}, Salma Fiasl Shallof ², Hawa Mohammed El-Mesmary ³

¹ Department of Food Science and Technology, Faculty of Agriculture, Omar Al-Mukhtar University, Al-Bayda, Libya.

² Agricultural and Animal Research Center, Al Bayda, Libya

³ Department of Environmental Sciences, Faculty of Resources, Omar Al-Mukhtar University, Al-Bayda, Libya

sultana.moemen@omu.edu.ly

تلوث أسماك القراقوز *Diplodusvulgris* بالهيدروكربونات في شاطئ خليج منطقة عين الغزالة شرق ليبيا

سلطنة مؤمن حسين^{1*}، سلمى فيصل شلوف²، حواء محمد المسماري³

¹ قسم علوم وتقنية الأغذية، كلية الزراعة، جامعة عمر المختار، البيضاء، ليبيا.

² مركز البحوث الزراعية والحيوانية، البيضاء، ليبيا

³ قسم علوم البيئة، كلية الموارد، جامعة عمر المختار، البيضاء، ليبيا

تاريخ النشر: 2025-07-13

تاريخ القبول: 2025-07-02

تاريخ الاستلام: 2025-05-25

Abstract:

The study was conducted to determine the extent of contamination of *Diplodus vulgris* fish with some hydrocarbon compounds (aromatic and aliphatic), in the waters of Ain Ghazala Bay. These fish were obtained from this site, and transferred from fishing sites in special boxes "Iceboxes" to the laboratory in the central laboratory of the Department of Food Science and Technology / Alexandria University / Shatby - Arab Republic of Egypt, where initial treatments and chemical analyses were carried out, then the concentration of hydrocarbon compounds was identified using the GC/Mass device. The concentration of these compounds in the fish was identified, as the results obtained showed that the percentage of hydrocarbon compounds in these fish was (0.68% and 32%) for aromatic and aliphatic compounds, respectively. Which poses a threat to human health.

Keywords: Hydrocarbons, squid, aliphatic compounds, aromatics, GC/Mass.

الملخص:

أجريت الدراسة بهدف معرفة مدى تلوث أسماك القراقوز *Diplodusvulgris* ببعض المركبات الهيدروكربونية (الاروماتية والاليفاتية)، في مياه خليج عين الغزالة. من هذا الموقع تم الحصول على هذه الاسماك، تما نقلها من مواقع الصيد في صناديق خاصة " Iceboxes " إلى المختبر في المعمل المركزي بقسم علوم وتقنية الأغذية / بجامعة الإسكندرية / الشاطبي - جمهورية مصر العربية وأجريت عليها المعاملات الأولية والتحليل الكيميائية، ثم التعرف على تركيز المركبات الهيدروكربونية باستخدام جهاز GC/Mass أمكن التعرف على تركيز هذه المركبات في الأسماك حيث أوضحت النتائج المتحصل عليها ان نسبة المركبات الهيدروكربونية في هذه الاسماك كانت (0.68% و 32 %). للمركبات الاروماتية والاليفاتية على التوالي. مما يشكل خطرا على صحة الانسان.

المقدمة:

تعد مشكلة تلوث المياه خطر يهدد حياة الإنسان والكائنات الحية الأخرى، برزت هذه المشكلة نتيجة التقدم الصناعي والتقني بجانب الزيادة السكانية، وأصبحت من المشاكل العالمية ، ونتج عن ذلك تلوث للبيئة البحرية التي تعتبر جزء من النظام البيئي العالمي ، والتي تتكون من البحار والمحيطات والبحيرات وما تحتويه من كائنات حية " نباتية أو حيوانية " كما تضم موارد أخرى مثل المعادن بمختلف أنواعها ، تعتمد هذه الكائنات كلاً منها على الأخرى وتتفاعل مع بعضها في علاقة متزنة ويختل التوازن عند الاضرار بالمواصفات الفيزيائية والكيميائية للبيئة البحرية.(يونس، والخفاجي، 2016 نقلا عن Zietz et al, 2003). وحظيت الهيدروكربونات متعددة الحلقات (PAHs) باهتمام كبير بسبب تأثيرها السلبي على صحة الإنسان وعلى البيئة المحيطة (Mitra وآخرون، 2019). وقد كتب (Xu وآخرون، 2021) بان وجود الهيدروكربونات العطرية متعددة الحلقات (PAHs) في البيئة أو الكائنات البحرية يعتبر مثير للقلق بسبب انها تشكل تهديد خطير لصحة الانسان بالإضافة الى انها تسبب ضررا مباشرا وغير مباشر للكائنات المائية .

تعتبر الأنشطة الصناعية والتقنية والأنشطة البشرية احد الأسباب الرئيسة للتلوث البيئي وخاصة البيئة المائية المتمثلة في مياه البحار والمحيطات كنتيجة لحركات السفن الضخمة ومحطات البترول المائية من المسببات الرئيسي للتلوث المائي ونتيجة لتلوث البحار والمحيطات بالمركبات النفطية ومشتقاتها ، فقد كان لها تأثيرا مباشرا وواضحا على الكائنات الحية البحرية وخاصة الأسماك التي تمثل احد المصادر الغذائية المهمة للإنسان . (الاسطى وآخرون، 2024).

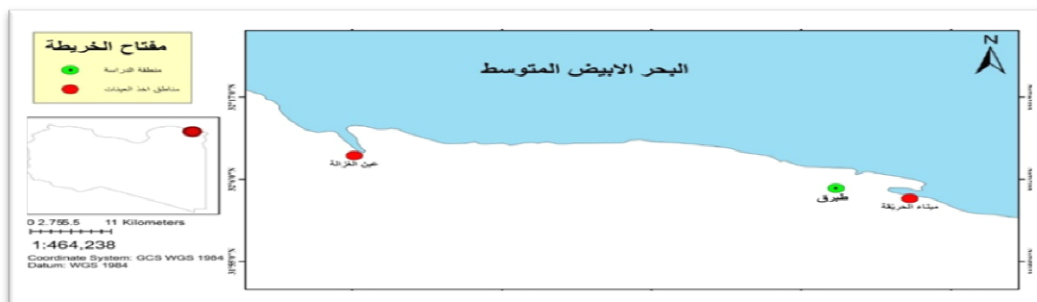
تتعرض العديد من دول العالم لخطر التلوث بالنفط ومشتقاته ويعتبر البحر المتوسط أحد الامثلة على تلوث البحار نتيجة لأنشطة الإنسان المختلفة وتأثيرها على صحة الإنسان، وهذا التلوث له الكثير من المخاطر على الاحياء البحرية وذلك لاحتواء النفط المتسرب على العديد من المركبات الكيميائية المختلفة. وتحتل المركبات الهيدروكربونات العطرية (PAHs) في البيئة البحرية اهتماماً كبيراً نظراً لأن هذه المركبات قد تكون سامة ومسرطنة وتعرض الاحياء البحرية للتلوث بالهيدروكربونات نتيجة للتسرب النفطي أو الصرف الصحي أو الأنشطة الصناعية المختلفة. ازداد استهلاك الإنسان للأحياء البحرية بشكل عام والأسماك بشكل خاص نظراً لمحتواها من البروتينات عالية القيمة الغذائية والأحماض الدهنية عديدة عدم التشبع والفيتامينات ، وتعد الأسماك مصدراً غذائياً مهماً للإنسان لما تؤمنه من عناصر غذائية أساسية كالبروتينات سهلة الهضم التي تحتوي على جميع الأحماض الامينية الأساسية الضرورية للإنسان. إلا ان تناول الأسماك قد يؤدي إلى مخاطر صحية جراء التلوث الناتج من البيئة التي تعيش فيها الأسماك مثل التلوث النفطي ومياه المجاري أو التلوث الثانوي نتيجة الصيد والتجهيز والتداول للأسماك (Berner وآخرون، 2009). وفي هذا السياق، كتب حسن وحسن، (2024)، ان مصطلح الهيدروكربونات الكلية يشير الى مجموعة كبيرة من المركبات الكيميائية ، التي يعود اصلها الى البترول الخام، وهو اختصار لمصطلح الهيدروكربونات النفطية Total Petroleum Hydrogen (TPH).

أسماك القراقوز *Diplodus vulgaris* من أسماك العائلة المراجانية ، والتي تنتشر في المياه الدافئة المعتدلة وتعتبر من أكثر أنواع الأسماك تواجدا في البحر المتوسط يوجد منها 25 نوعا ومنها 22 على امتداد السواحل والشواطئ الليبية ، وعلى أعماق (5-70) متر وتفضل القيعان الصخرية والموحلة المغطاة بالنباتات البحرية (المر وابو غرارة ، 2012). ونظراً لأن ليبيا تتمتع بساحل طويل على البحر المتوسط، فإن هذا الساحل يتعرض للتلوث بهذه المركبات من مصادر مختلفة مما يؤدي إلى تلوث الاسماك والاحياء البحرية الأخرى، وهذا التلوث يصل للإنسان في السلسلة الغذائية. لذلك أجريت الدراسة لهدف دراسة تلوث الأسماك ومياه البحر بهذه المركبات الليفاتية والعطرية (الاروماتية)، تم اختيار موقع حوض خليج عين الغزالة ومن هذا الموقع تم الحصول على الأسماك والتي شملت " القراقوز *Diplodus vulgaris* من مواقع الصيد.

2. مواد وطرائق البحث

أجريت الدراسة في شرق ليبيا، في موقع خليج قرية عين الغزالة، بحيث جمعت عينات أسماك القراقوز في شهر يونيو /2016، تقع غرب مدينة طبرق بحوالي "60" كم بخط عرض 32.13 شمالاً وخط طول 23.32 شرقاً. - كما هو موضح في الشكل

(1).



شكل(1): موقع الدراسة (خليج قرية عين الغزالة).

أسماك القراقوز *Diplodus Vulgaris* من فصيلة السباريدي (المرجانيات) *Sparidae* وهي من الأسماك التي تعيش وتنتشر في البحار الدافئة والمعتدلة ، وتم الحصول عليها من الصيادين مباشرة. وهي من الأسماك المرجانية التي تعيش في القاع بالمناطق الصخرية والرملية عند أعماق تتراوح بين 15 - 70 متر وتتغذى على القشريات ويرقات الأسماك الأخرى ، وتكثر خلال الفترة من أكتوبر حتى يناير وتتراوح أطوالها من "15-40" سم . كما هو موضح في الشكل (2).



شكل(2): اسماك القراقوز.

1.2. جمع وتحضير العينات:

تم الحصول على عينات الأسماك الطازجة من خليج عين الغزالة عن طريق الصيادين بمعدل وزن في المتوسط من "3-5" كجم من كل موقع. نقلت عينات الأسماك مباشرة بعد الصيد باستخدام حافظات ثلجية Ice Boxes 80*30*40 cm إلى مختبر قسم علوم وتقنية الأغذية بكلية الزراعة – جامعة الإسكندرية، وحفظت عند درجة حرارة "18-°م" . في المختبر تم تنظيف الأسماك وغسلها بالماء للتخلص من الرمل والغبار والطين اللاصق بجسم الأسماك،

وأجريت المعاملات الأولية كقياس الأطوال وتراوح أطوال عينات الأسماك في المدى من "6 – 17" سم، كذلك تم وزنها باستخدام ميزان دقيق وتتراوح وزن العينات في المدى "30 – 120" جم . أجريت هذه المعاملات على جميع العينات حيث تم نزع الجلد والعظم والتخلص من الاجزاء الغير مأكولة، وتم إجراء عملية الفرغ للعينات باستخدام آلة فرم كهربائي نوع "Moulinox" لغرض الحصول على عينات متجانسة ثم حفظت العينات في أكياس من البولي إيثيلين Polyethylene bags وحفظت في الثلاجة عند درجة حرارة "18-°م" ، بحيث أصبحت جاهزة لإجراء التحاليل الكيميائية اللازمة عليها .

أجريت عليها التحاليل المتعلقة بالخواص الكيميائية حسب الطرق القياسية المتبعة (AOAC,1997). والتي شملت تقدير الرطوبة والتي تم تقديرها بطريقة التجفيف في الفرن عند درجة حرارة 105°م⁰ وقياس الوزن عدة مرات حتى ثبات الوزن كذلك تم تقدير والبروتين الخام باستخدام طريقة كلداهل لتقدير النيتروجين والهضم الرطب بحامض الكبريتيك المركز وتم حساب النسبة المئوية للبروتين حسب المعادلة التالية: % للبروتين = % للنيتروجين × 6.25 ونسبة الدهن حيث تم تقدير الليبيدات الكلية حسب الطريقة الواردة عن Folch et al,1957 والرماد الكلي بطريقة الترميد الجاف بحرق عينة معلومة الوزن في بوتقة في فرن الترميد عند درجة حرارة 550°م⁰ والكربوهيدرات الكلية والتي تم حسابها نظريا حسب المعادلة التالية: % للكربوهيدرات = 100 - (% للرطوبة + % للبروتين + % لليبيدات + % للرماد الكلي) .

2.2. الفصل الكروماتوجرافي بالطبقة الرقيقة " TLC "

تم فصل الهيدروكربونات وتقديرها في العينات باستخدام تقنية GC-Mass في المعمل المركزي بكلية الزراعة – جامعة الإسكندرية – مصر . استخدمت ألواح زجاجية نظيفة ذات أبعاد متساوية "20 × 20" سم وأعد معلق "السليكا جل Silica gel G Type 60" بخلطه مع كمية من الماء بنسبة 2:1 (v/w) للحصول على مزيج خالي من الهواء "الفقاعات الهوائية" . يتم فرد المعلق الناتج على الألواح الزجاجية بسلك "0.5" مل بواسطة جهاز يمكن ان نحدد فيه سمك الطبقة التي يُراد فردها "0.5" مل Applicator. تترك الألواح لتجف على درجة حرارة الغرفة ، ثم توضع في فرن على درجة حرارة "110°م" لمدة "30" دقيقة للتجفيف والتخلص من الرطوبة وتحفظ في مجفف لحين الاستخدام .. تم فصل الدهون الكلية إلى عدة أقسام وفقاً لـ

(Malins ,Mangold,1960) بتنشيط الواح الطبقة الرقيقة التحضيرية "المعدة مسبقاً" في الفرن على درجة حرارة 110°م لمدة ساعة ، ثم يحدد خط البداية والنهاية عليها ثم توضع العينات في صورة نقط "Spots" نقاط مركزة على الواح السليكا جل "Silica gel" ونقلت على وعاء زجاجي يحتوي على خليط المذيبات المستخدمة في فصل الدهون " الاثير البترولي والاثير ثنائي الايثيل بنسب 10 : 90 "V/V" وتترك الاالواح للسريان حتى وصول المذيب إلى خط النهاية المحددة وبعدها ترفع من إناء الفصل وتترك لتجف من بقايا المذيب على درجة حرارة الغرفة ، واستخدمت ابخرة اليود لإظهار المكونات المفصولة بعد ان تم تحديد المركبات الهيدروكربونية ، يتم كشط طبقة Silica gel الحاملة لها ويتم استخلاص الهيدروكربونات من الـSilica باستخدام "Petroleum ether" والترشيح في وجود كبريتات الصوديوم اللامائية Anhydrous Sodium Sulfate للحصول على الراشح الخالي من الرطوبة والمحتوي على الهيدروكربونات ، وتم تركيز المستخلص بغاز النيتروجين والحقن في جهاز GC-Mass للفصل والتقدير.

3.2. استخلاص المياه

تم إجراء الاستخلاص لعينات المياه المأخوذة من مناطق الدراسة وفقاً لطريقة (US.EPA 418.1) حيث تم استخلاص الهيدروكربونات الكلية من عينات المياه باستخدام مذيب n-Hexan، وذلك بوضع (100 مل) من العينة في قمع فصل مزود بمحبسين وسداة زجاجية ؛ حجم (250 مل) ثم أضيف (10 مل) من المذيب n-Hexan مع الرج لمدة 5 دقائق ، وسُمح للطبقتين بالتكون ، ثم رشحت طبقة المذيب السفلى بواسطة كبريتات الصوديوم اللامائية Anhydrous Sodium Sulfate، وتم التخلص من المذيب ؛ وتمت إعادة الاستخلاص مرة أخرى باستخدام (1مل) من بتروليوم ايثر Petreleom ether قبل الحقن في خلية جهاز (GC Mass) ، لتقدير الهيدروكربونات الكلية .

4.2. التقدير بتقنية GC-Mass

تم تقدير الهيدروكربونات في عينات الأسماك تبعاً لطريقة (USEPA , 1996) و (Chenug وآخرون، 2007) بواسطة جهاز GC/Mass نوع "thermo ISQ single Quadrupole"، وتم إجراء التحليل بالمعمل المركزي – كلية الزراعة – جامعة الإسكندرية .

3. النتائج والمناقشة

1.3. تقدير بعض الخواص الفيزيائية والكيميائية لأسماك القراقوز في مياه خليج عين الغزاله:

تم دراسة بعض الخواص الفيزيائية والكيميائية لأسماك القراقوز المتحصل عليها من "شاطئ عين الغزاله وشملت هذه الخواص (الطول، الوزن) ، ودونت النتائج في الجدول (1) وأشارت ان طول الأسماك في المتوسط "11.30 سم على التوالي بمتوسط عام 13.56 سم، بينما وزن الأسماك في المتوسط "69.0" جرام"، بينما كانت قيم الخواص الكيميائية (76.190 % ، 19.20 % ، 2.53 % ، 0.65 % ، 1.42 %) لكل من الرطوبة والبروتين والرماد والدهن والكربوهيدرات على التوالي.

جدول (1): الخواص الفيزيائية والكيميائية لأسماك القراقوز في مياه خليج عين الغزاله.

الصفة	الطول	الوزن	الرطوبة	البروتين	الرماد	الدهن	الكربوهيدرات
الوحدة	سم	جرام	%	%	%	%	%
القيمة	11.30	69.0	76.190	19.200	2.53	0.65	1.42

النتائج في الجدول (1) تشير ان الاسماك ذات محتوى عالي من البروتين (19.91%) وقد ذكر (على،2006) ان محتوى الاسماك من البروتين يتراوح في المدى (15-25%) وتعتبر من الاسماك غير الدهنية لان نسبة الدهن فيها (0.82%) وذلك لان الاسماك دهنية تكون نسبة الدهن فيها أعلى من 2.5 %، (الاسود، 2003) ، وتتأثر طبيعة و نسبة دهون الاسماك بالعوامل الوراثية والفسولوجية وعوامل بيئية أخرى تعتمد على ظروف الحياة المحيطة بالأسماك وخاصة ظروف التغذية، وبشكل الرماد ما نسبته 2.24 % وهو يشير الى محتوى الاسماك من الاملاح المعدنية وبالطبع تختلف الاسماك في ذلك باختلاف النوع والجنس وموسم الصيد والظروف البيئية المحيطة (Mansour, 2018c).

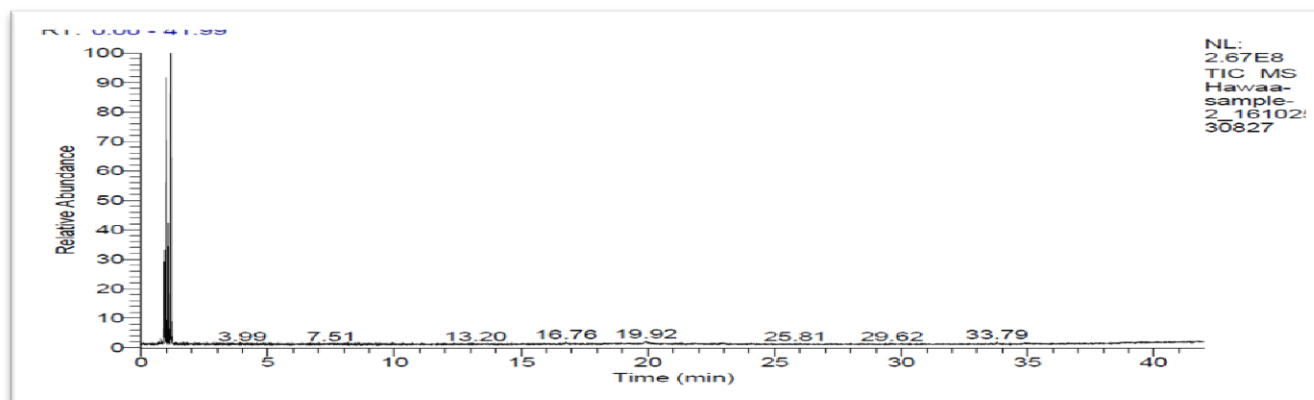
في هذا السياق كتب Boran و Karacam (2012)، في دراسة عن التغيرات في التركيب الكيميائي للأسماك ، بأن الأسماك تعتبر من الوجبات الرئيسية والمهمة في غذاء الإنسان ولصحته وذلك لأنها تحتوي على الأحماض الدهنية المهمة والأحماض الامينية وبعض الفيتامينات الأساسية والمعادن بكميات مناسبة للحفاظ على حياة صحية وبالإضافة إلى ذلك فإن المكونات الغذائية للأسماك لها دور وتأثير على صحة الإنسان، ومثال على ذلك، فإن زيت الأسماك يعتبر مصدر مهم جداً للأحماض الدهنية غير المشبعة "PUFA" مثل "EPA و DHA" والتي لها تأثيرات ايجابية على صحة الإنسان ، بجانب انه يعتبر مصدر غني للفيتامينات مثل "K,E,D,A" والتي تذوب في الزيت وينصح بتناولها بانتظام . (Kinsell,1987)، Saoud وآخرون، 2008). وفي العموم الأسماك البحرية لها اختلافات موسمية في التركيب الكيميائي وبشكل خاص من

الأحماض الدهنية، وهذه الاختلافات في التركيب الكيميائي بين الأسماك مرتبط بالعوامل البيئية المحيطة بالأسماك مثل درجة الحرارة والملوحة للمياه ومكونات الغذاء الذي تتغذى عليه الأسماك، بالإضافة إلى النشاطات الأخرى مثل التكاثر والهجرة وحجم الأسماك. (Askman, 1982). تختلف هذه المكونات باختلاف أنواع الأسماك تبعاً للعمر والجنس والحالة الفسيولوجية والصنف والموسم والتغذية. (يسر وآخرون، 2015).

2.3. التعرف على المركبات الهيدروكربونية الاليفاتية في أسماك القراقوز:

تعد مشكلة تلوث المياه خطراً يهدد حياة الإنسان والكائنات الحية الأخرى، ظهرت هذه المشكلة نتيجة التقدم الصناعي والزيادة السكانية على مر السنين وأصبحت المشاكل العالمية الكبيرة التي نتجت عن سوء التخطيط والاستعمال غير المنظم لموارد البيئة. Ziets وآخرون، 2003) و (Al.Saad وآخرون، 1998). وتصل الملوثات الهيدروكربونية إلى البيئة المائية من مصادر مختلفة سواء كانت مباشرة أو غير مباشرة.

تم التعرف على المركبات الهيدروكربونية الاليفاتية في أسماك القراقوز، باستخدام تقنية GC/MS، حيث أمكن التعرف على خمسة عشر مركب من المركبات الهيدروكربونية الاليفاتية كما هو موضح في الجدول (1)، والشكل (3، 4) وقد تراوح تركيز هذه المركبات في أسماك " القراقوز " في المدى " 2.60 – 217.93 " ميكروجرام / جرام، لكل من المركب الهيدروكربوني الاليفاتي Acetamido-2-deoxyd-mannolacto- 2، والمركب الاليفاتي methyl Cyclopentane على التوالي. وأوضحت النتائج في الجدول ان المركب methyl cis-، Oxiraneundecanoicacid, 3-pentylester, methyl كان المركب ذو الترتيب الثاني من حيث التركيز في المركبات الهيدروكربونية الاليفاتية بعد المركب methyl Cyclopentane ، حيث كان تركيزه " 12.02 " جزء في المليون . كذلك اوضحت النتائج في الجدول ان المركب " methyl Cyclopentane " كان المركب الأقل في الوزن الجزيئي، حيث كان وزنه الجزيئي " 84.0 " بينما كان المركب الهيدروكربوني Stearic acid, 3-(octadecyloxy) propyl ester المركب الأعلى في وزنه الجزيئي مقارنة بالمركبات الهيدروكربونية الاليفاتية الأخرى، حيث كان وزنه الجزيئي " 594.0 ". وأوضحت النتائج المدونة في الجدول ان التركيز الكلي للمركبات الهيدروكربونية الاليفاتية كان " 288.35 " ميكروجرام / جرام، بحيث بلغت نسبة المركبات الهيدروكربونية الاليفاتية " 32.0 % من المركبات الهيدروكربونية الكلية كما هو موضح في الشكل (5).

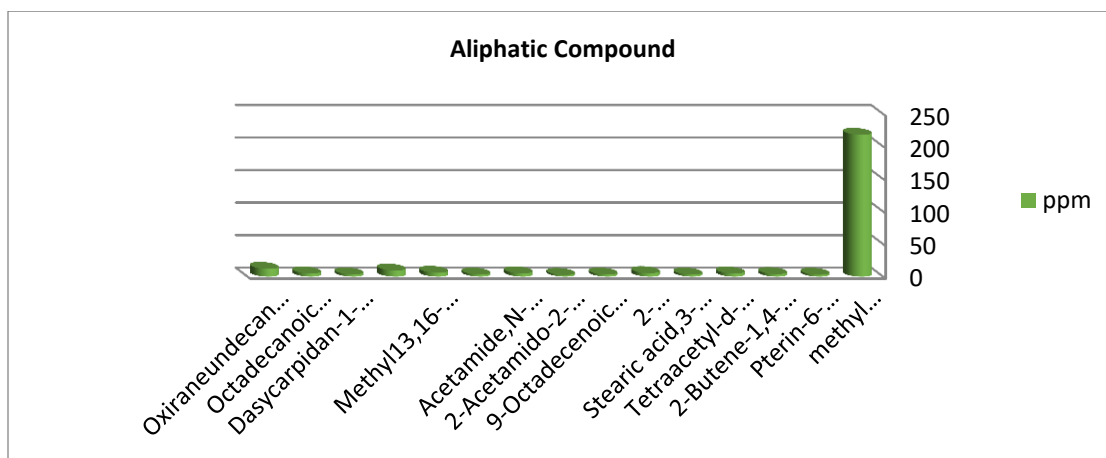


شكل (3): تركيز المركبات الهيدروكربونية الكلية في أسماك القراقوز في مياه خليج عين الغزالة.

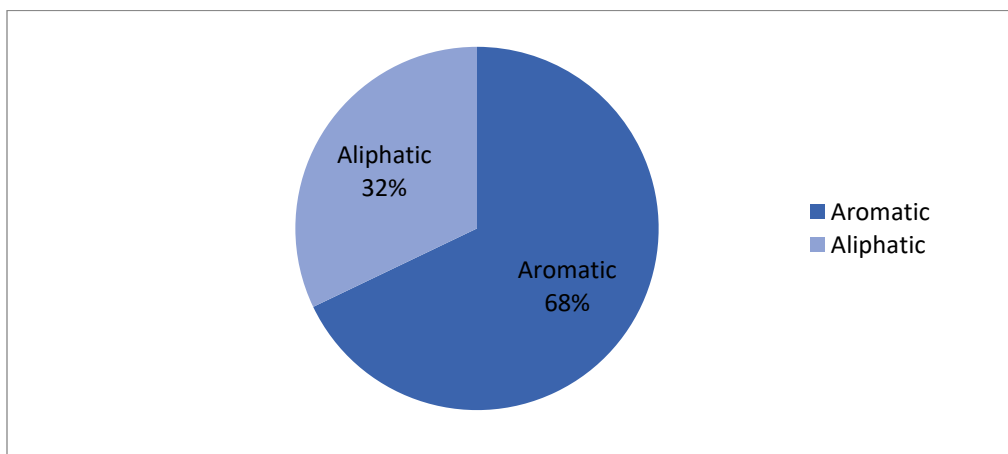
جدول (2): المركبات الهيدروكربونية الاليفاتية في أسماك القراقوز .

NO	compound name	Area %	M.W	RT	Proba	µg/g
1	methyl Cyclopentane	17.58	84	1.08	72.58	217.93
2	Pterin-6-carboxylicacid	0.24	207	2.17	25.88	2.98
3	2-Butene-1,4-diol, diacetate	0.32	172	2.45	11.83	3.97
4	Tetraacetyl-d-xylonic nitrile	0.39	343	2.79	6.92	4.83
5	Stearic acid, 3-(octadecyloxy) propyl ester	0.26	594	12.83	16.84	3.22
6	2-Myristynoyl pantetheine	0.44	484	15.10	13.58	5.45
7	9-Octadecenoic acid(Z)-, tetradecyl ester	0.26	478	17.02	4.72	3.22

8	2-Acetamido-2-deoxyd-mannolacto	0.21	217	18.93	31.44	2.60
9	Acetamide,N-methyl-N-[4-(3-hydroxypyrrolidinyl)-2butynyl]-	0.41	210	20.65	20.33	5.08
10	1,3,5-trimethyl-octadecylcyclohexane	0.26	378	21.24	6.30	3.22
11	Methyl13,16-docosadienoate	0.48	350	21.86	0.48	5.95
12	3-ethyl-5-(2-ethylbutyl)octadecane	0.76	366	22.92	11.54	9.42
13	Dasycarpidan-1-methanol, acetate (ester)	0.28	326	26.72	4.60	3.47
14	Octadecanoic acid,4-hydroxy-methylester	0.40	314	28.52	6.51	4.96
15	Oxiraneundecanoicacid, 3-pentyl-, methylester, cis	0.97	312	33.79	6.07	12.02
Total						288.35



شكل (4): أهم المركبات الهيدروكربونية الأليفاتية في أسماك القراقوز .



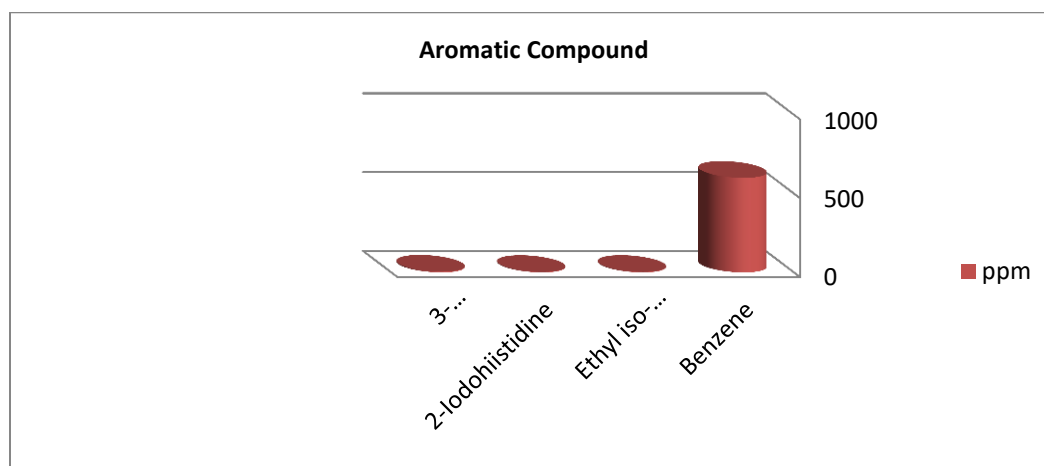
شكل (5) : نسبة المركبات الهيدروكربونية الأليفاتية إلى المركبات الأروماتية في أسماك القراقوز ..

2.3. التعرف على المركبات الهيدروكربونية العطرية "الأروماتية" في أسماك " القراقوز "

باستخدام تقنية "GC / MS" أمكن التعرف على المركبات الهيدروكربونية العطرية "الاروماتية"، كما هو موضح في الجدول (3) والشكل (6) حيث أمكن التعرف على " اربع مركبات من المركبات الهيدروكربونية العطرية " الاروماتية " والتي كان تركيزها يتراوح في المدى " 2.60 – 599.63 " جزء في المليون ، لكل من المركب " 2-Iodohistidine " والمركب " Benzene " على التوالي . ويأتي المركب 3- Dimethylamino-2-(4-chlorophenyl) - thioacrylic acid في الترتيب الثاني من حيث التركيز ، والذي كان تركيزه " 4.46 " ميكروجرام / جرام ، كذلك أوضحت النتائج في الجدول ان المركب الهيدروكربوني الاروماتي " Benzene " كان المركب العطري الاقل في الوزن الجزيئي حيث كان " 78.0 " ، بينما المركب الهيدروكربوني العطري Ethyl iso-allocholate كان المركب الاعلى في وزنه الجزيئي والذي كان " 436.0 " مقارنة بالمركبات الهيدروكربونية العطرية الاخرى ، وان التركيز الكلي للمركبات الهيدروكربونية العطرية في أسماك القراقوز بلغ " 609.67 " ميكروجرام / جرام ، وتشكل هذه المركبات الهيدروكربونية العطرية نسبة 68.0 % من المركبات الهيدروكربونية الكلية . كما هو موضح في الشكل (5) .

جدول (3): المركبات الهيدروكربونية الاروماتية في أسماك القراقوز .

NO	compound name	Area %	M.W	RT	Proba	µg/g
1	Benzene	48.37	78	1.17	66.27	599.63
2	Ethyl iso-allocholate	0.24	436	14.56	9.82	2.98
3	2-Iodohistidine	0.21	281	17.89	11.69	2.60
	3-Dimethylamino-2-(4-chlorophenyl)-thioacrylic acid,	0.36	326	18.28	13.75	4.46
Total						609.67



شكل (6): أهم المركبات الهيدروكربونية الاروماتية في اسماك القراقوز.

3.3. التأثير التراكمي للهيدروكربونات على البيئة وصحة الانسان:

قد تتواجد الهيدروكربونات في التربة والماء والهواء ، نتيجة للتسربات النفطية او الانشطة الصناعية المختلفة التي ينتج عنها تلوث للأغذية البحرية (الاسماك)، تنتقل الهيدروكربونات عبر السلسلة الغذائية الى الانسان ، عن طريق عدة مسارات منها استهلاك النبات والاعذية البحرية (الاسماك) وترتبط بعض الهيدروكربونات العطرية بمخاطر صحية ، وخاصة سرطان الرئة وبعض التشوهات الخلقية ، ويمكن ان يؤدي التعرض الى الهيدروكربونات النفطية الى مشاكل صحية مثل تهيج الجلد والجهاز التنفسي وتلف الكبد والكلية. وفي هذا السياق كتب Kim وآخرون ، (2013) ، ان العديد من المركبات الهيدروكربونية العطرية متعددة الحلقات تتميز بخواص سامة او مسرطنة وهذه المركبات قليلة الذوبان في الدهون بشكل كبير وبالتالي يتم امتصاصها بسهولة في الجهاز الهضمي ، ان اهم تأثير صحي وهو خطر الاطابة بمرض سرطان الرئة. كذلك ذكر Abdel-Shafy .

(2016). Mansour. and في دراسة عن الهيدروكربونات متعددة الحلقات وتراكمها وتأثيرها على صحة الانسان ، حيث اشاروا الى ان عدد 17 مركب هيدروكربوني عطري (متعدد الحلقات) تعتبر الأكثر قلقا من حيث التأثيرات السلبية الصحية على البشر، وأشاروا الى ان الوكالة الدولية لأبحاث السرطان صنفت بعض الهيدروكربونات العطرية متعددة الحلقات على انها معروفة او ربما مسرطنة للبشر، حيث بعضها تحدث تشوهات خلقية وتشكل تهديدا خطيرا على صحة الانسان ومنها على سبيل المثال البنزو (a) والنفثالين والانثراسين والبنزو (k).

ومن خلال النتائج فان المركب السائد في المركبات الهيدروكربونية الالفاتية في هذه الاسماك كان " Methyl cyclopentane " حيث كان تركيزه الاعلى مقارنة بالمركبات الهيدروكربونية الاخرى في أسماك القراقوز ويشكل ما نسبته 75.57 % من التركيز الكلي للمركبات الهيدروكربونية الالفاتية والاقل في الوزن الجزيئي "84" مقارنة بالمركبات الهيدروكربونية الاخرى ، وهو مركب عضوي صيغته الكيميائية "C₆H₁₂" من المركبات العضوية المتطايرة ، ومن المركبات الهيدروكربونية المشبعة أحادية الحلقة وعند استنشاقه يمكن أن يؤدي إلى تهيج الجلد وحرقة ، وبخاره يمكن أن يسبب في تهيج العيون والانف. وفي العموم اغلب المركبات الهيدروكربونية الالفاتية في هذه الاسماك من المركبات ذات الوزن الجزيئي العالي وهي المركبات التي غالباً عدد ذرات الكربون فيها أكثر من "23" ذرة كربون ، وفي هذا المجال ذكر **Itods وآخرون (2020)** ، ان المركبات ذات الوزن الجزيئي المنخفض تحتوي على "2 إلى 3" حلقات بنزين بينما المركبات ذات الوزن الجزيئي المرتفع أو العالي تحتوي على عدد "4 إلى 6" حلقات وأن اغلب المركبات ذات الوزن الجزيئي المرتفع تعتبر مواد مسرطنة ، ومن خلال معرفة الوزن الجزيئي للمركبات الهيدروكربونية يمكن معرفة مصدر هذه المركبات. وأضاف **Itods وآخرون (2020)** ان الهيدروكربونات تُصنف من حيث المصدر " Petrogenic or Pyrogenic " وأشار ان العديد من الدارسين في هذا المجال استخدموا نسبة المركبات ذات الوزن الجزيئي المنخفض إلى المركبات ذات الوزن الجزيئي المرتفع حسب المعادلة التالية : $\frac{LMWt}{HMWt}$ " عندما تكون النسبة أكبر من "1" يدل ذلك ان مصدر هذه المركبات " Pyrogenic " بينما اذا كانت النسبة أقل من "1" يدل ذلك على ان مصدر هذه المركبات " Petrogenic " . والمركب السائد في المركبات الهيدروكربونية العطرية مركب " Benzene " حيث كان تركيزه الاعلى وصل تركيزه إلى "599.63" ميكروجرام / جرام ، بالإضافة إلى ان المركبات السائدة في هذه الاسماك هي مركبات البنزين ومشتقاته . والبنزين " Benzene " يحمل الصيغة الكيميائية " C₆H₆ " وهو الاساسي في المركبات الحلقية، من المركبات القابلة للاشتعال ويتبخر بسرعه عند تعرضه للهواء ، وأوضحت العديد من الدراسات انه مسبب رئيسي في السرطان وخاصة سرطان الدم ، وان البنزين " Benzene " يسبب تغيرات كروموسومية في خلايا نخاع العظم وأشارت وكالة حماية البيئة الأمريكية " EPA " انه مادة مسرطنة ويسبب التعرض له مشاكل صحية طويلة الاجل وقصيرة الاجل . ومن الجداول تبين ان مركب " Benzene " المركب ذو الوزن الجزيئي الاقل حيث كان وزنه الجزيئي "78" مقارنة بأغلب مركبات البنزين التي أمكن التعرف عليها ، وان المركب Ethyl iso-allocholeate كان الاعلى في الوزن الجزيئي مقارنة بالمركبات الاخرى ، وبمعرفة نسبة المركبات الاقل وزن جزيئي إلى المركبات ذات الوزن الجزيئي الاعلى ان هذه النسبة كانت تساوي "0.177" وذلك يعني انها أقل من "1" مما يشير إلى ان مصدر هذه المركبات " petrogenic " .

كتب **ابوالغيث وزعيط (2020)**، تعد الهيدروكربونات النفطية لا سيما الاروماتية منها " Aromatic hydrocarbons " من الملوثات البيئية الخطيرة من خلال انتقالها في السلسلة الغذائية فضلاً عن سميتهما للأحياء وفعلها المسرطن " Carcinogenic " وصفاتها الكيميائية والفيزيائية المعقدة التي تجعل منها صعبة التحليل.

تنوزع المركبات الهيدروكربونية متعددة الحلقات " PAHs " بشكل واسع في البيئة البحرية وتحدث بعض هذه المركبات " PAHs " الطفرات الوراثية المسببة لظهور بعض انواع السرطان عند الكائنات الحية ، ولذلك حظيت باهتمام عالي على المستوى العالمي خلال القرن الماضي وبداية القرن الحالي . (**مجد وآخرون، 2004**). ويمكن لهذه المركبات " PAHs " ان تنتج في الطبيعة بشكل غير مباشر بواسطة بعض الكائنات الحية الدقيقة . الا ان تراكيزها تبقى صغيرة جداً اذا ما قورنت بتلك الناتجة عن النشاط البشري . (**Zitko، 1971 ، Zobeff، 1975**) وتحلل هذه المركبات " PAHs " في المياه ضعيف جداً ، وينخفض تحللها مع زيادة الوزن الجزيئي ولذلك تأثير تراكيزها في مياه البحر يكون ضئيلاً جداً . الا انه يمكن لهذه المركبات " PAHs " ان تدمص على الجسيمات المادية العالقة في الماء أو الطافية على الماء ، وتحت تأثير ثقلها يمكن أن تصل إلى الرسوبيات البحرية (**Readman وآخرون، 1984**) ، وتتراكم هذه المركبات " PAHs " الموجودة في الرسوبيات البحرية في أجسام الكائنات الحية لتصل عبر السلسلة الغذائية للإنسان المستهلك النهائي لها ، لذلك من الأهمية معرفة واقع هذه الملوثات في المياه والرسوبيات البحرية . (**Malins وآخرون، 1988 ، Lipiatou و Saliot، 1991**). في هذا السياق ايضا ، اشار (**Dinar and Picauy، 2023**) في دراسة لهم لتقييم مستوى الهيدروكربونات الكلية في انواع مختلفة من الاسماك ، ان الهيدروكربونات الكلية وتسربها الى مياه البحار تشكل مصدر قلق متزايد ، حيث يمكن ان تتراكم في الاسماك مما يشكل خطر على التنوع البيولوجي البحري وصحة الانسان، وفي نفس السياق اكدت دراسة اجريت في سرت لـ (**Elabbar., et al., (2023)**، عن تلوث بالهيدروكربونات في الاسماك المجمدة في السوق المحلي في سرت.

الاستنتاجات والتوصيات:

من خلال النتائج المتحصل عليه في الدراسة يمكن الوصول الى الاستنتاجات التالية:

. وجود تلوث بالمركبات الهيدروكربونية الاليفاتية والعطرية في الأسماك والذي يعود غالبا الى تلوث مياه البحر.

. المركب السائد من المركبات الاليفاتية كان *Methyl Cyclopentane* والذي نسبته 75.59 % من المركبات الهيدروكربونية الاليفاتية. بينما يعتبر البنزين *Benzen* المركب السائد في المركبات العطرية.

. اغلب المركبات الاليفاتية كانت ذات وزن جزئي عالي وتعتبر بذلك مواد مسرطنة وتشكل خطر على الصحة.

من خلال النتائج يتوجب اجراء الفحص الدوري لبعض عينات الأسماك ومياه البحر للتأكد من تلوثها ومعالجة التلوث.

المراجع:

- الاسود ، ماجد بشير.(2006). علم وتكنولوجيا اللحوم، الطبعة الثالثة دار الكتب للطباعة والنشر.جامعة الموصل.ص466
- المر، محمد السيد و ابو غرارة ،على.(2012).عادات الاغتذاء لأسماك القراقوز،(Linnaeus,1758) *Diplodus surgus* على سواحل مدينة بنغازى- ليبيا. مجلة المختار للعلوم.. العدد السابع والعشرون. (01): 30-40.
- الاسطى، زينب إبراهيم وبعيو، امنة عبدالسلام والاحجل، سندس منصور والصغير، زينب على.(2024). تقدير تراكيز بعض العناصر الثقيلة في بعض أنواع الأسماك المتوفرة في الأسواق المحلية لمدينة مصراتة ليبيا.المجلة العلمية لكلية التربية، جامعة مصراتة. السنة العاشرة. المجلد الأول. العدد الرابع والعشرون.
- أبو الغيث، سعاد محمد و زعيط، احلام القمودي . (2020) عزل وتعريف واختبار كفاءة بعض الفطريات في تحليل الهيدروكربون من التربة الملوثة بالنفط . مجلة العلوم التطبيقية 4: -78-90 .
- حسن، رويدة مفتاح وحسن ، طارق مفتاح.(2024). تلوث المياه الجوفية في مدين صبراتة بالهيدروكربونات الناتجة عن تشغيل محطات الوقود.
- على، فليحة حسن حسين.(2006). تأثير الخزن المجمد على التركيب الكيميائي والصفات النوعية لإسماك الصبور والبياح الذهبى. رسالة ماجستير – كلية الزراعة جامعة البصرة- العراق.
- محمد ، عصام و حويجة ، عماد و أغبورلي: احمد .(2004) مساهمة في دراسة واقع المركبات الهيدروكربونية متعددة النوى العطرية في رسوبيات شاطئ مدينة اللاذقية . مجلة جامعة تشرين للدراسات والبحوث العلمية –سلسلة العلوم الاساسية 26 (3) :- 89 – 91 .
- يسر، عبدالكريم طاهر والحمداني ،قصي حامد والشمري، احمد جاسب ويعقوب ، أمل خضير. (2015) . دراسة التركيب الكيميائي وتشخيص بروتينات أسماك بنت النوخة المصادرة من شمال غرب الخليج العربي. المجلد (41) – العدد (3 B) (ص 23 – 33) .
- يونس، بثينة مهدى و الخفاجي، باسم يوسف.(2016). تركيز الهيدروكربونات النفطية في المياه الجوفية للآبار القريبة من مصافى الجنوب في منطقة الشعبية قضا الزبير البصرة العراق. *University of Thi-Qar Journal of Science*, 6(1), 39-45.

References

- Abdel-Shafy .H.,I .,and Mansour.,S.M.(2016).** A review on polycyclic aromatic hydrocarbons: Source, environmental impact, effect on human health and remediation. *Egyptian Journal of Petroleum* :25, 107–123.
- Ackman ,R.G., (1982).** Fatty acid composition of fish oil In : Nutritional evaluation of long-chain fatty acids in fish oils. (S.M Barlow , M.E.stansby London Academic press Ltd . pp -25-88.
- Al- Saad, H. T., Sham shoom, S.M. ,Abayachi, J. K.(1998).** Seasonal distribution of dissolved and particulate hydrocarbons in Shatt Al- Arab Estuary and North west Arabian Gulf. *Mar.*
- A.O.A.C.(1997).** Official methods of analysis 16th.Ed.Association of Official Analysis Chemistry. Washington. D.C.USA.
- Atwater .A .C.(1980).** Nutritive qualities and biochemical composition various kind of fish trans . *Am .Soc .* 9: 44 – 57 .
- Bener,A., Al-Ali, and Hoffman,G.F.(2009).** Vitamin D deficiency I healthy children in a sunny country; Associated factors . *International Journal of food science* ,60: S5. 60-70.

- Boran**,G and H.Karacam.(2012).Seasonal changes in proximate composition of some fish species from the Black sea. Turkish Journal of fisheries and aquatic science.11: 0.1 – 05.
- Cheung**,K.C., Leung,.H.M., Kong,.K.L., and Wong.M.H.(2007).Residual levels of DDTs and PAHs in fresh water and marine fish from Hong Kong markets and their health risk assessment .Chemosphere.66:460-468.
- Dinar**.H.,A and Picauly.I.(2023). Evaluation of total hydrocarbon levels in various fish species. International Journal of Fisheries and Aquatic Studies 2023; 11(6): 119-121.
- Elabbar**,F.A., Bader,N.R., Awin,T.M., El-denali .A.Y., and Buzgaia.(2023). The Occurrence and Levels of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (PAHs)in Frozen Fishes from the Local Market. Sirte University Scientific Journal Vol. 13, No. 2 (2023) 47-52
- Folsh**,J.,Lees,M.,and Stanley.G.H.S.(1957).A simple methods for the isolation and purification of total lipids from animal tissues. J.Bio.Chemist.226: 497 -50*.
- Itodo**.A.U., V.O.Nnodim., S.Ande., H.U.Itodo., and O.Ofegbu.(2020). Levels of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons(PAHs) IN Fish Samples From Different Processing Methods.Journal of Chem.Soc.Nigeria.45 (6): 995-1003.
- Kim** K, S.A. Jahan, E. Kabir, R.J.C. Brown (2013), A review of airborne polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) and their human health effects. Environ Int 60 ; 71–80.
- Kinsella** ,J.E.(1987).Sea food and fish oils in human health and disease . Marcel Dekker Inc. . New York , 231 – 236 .
- Lipiatou**.E . and Saliot .A .(1991).Fluxes and transport of anthropogenic and natural polycyclic aromatic hydrocarbons in the western Mediterranean Sea. Marine Chemistry. Vol.32, Issue 1, P. 51-71.
- Malins**,D.C.and Mangold,H.K.(1960).Analysis of complex lipids mixture by thin- layer chromatography and complementary methods. J.Amer. Oil Chem. Soc.37: pp-576 -578.
- Malins**, D.C.,Landahi,J.T., Myars,M.S., Krahn.M.M. Brown , D.W, Chem . S .L., and Roubal .W.T. (1988). Neoplastic and other diseases in fish in relation to toxic chemicals: an overviewAquatic Toxicology. 11: 43- 67 .
- Mansour**,A.J.(2018c). A comparative study of the chemical composition and nutritional value of muscles in different zones in the body of two species of teleosts. Journal of global pharma technology,10(10):347-352.
- Readman** .J.W., Mantoura , R .F.C ,Rhead.M.M.(1984) .The physico-chemical speciation of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAH) in aquatic systems. Fres .Z . Anal .Chemie 319 - :- 126- 131.
- Saoud** ,I.P., Batal ,M., Ghanawi , J., and lebbos,N.(2008).Seasonal evaluation of nutritional benefits of two fish species in the eastern Mediterranean Sea .Inter .Food .Sci .and Technol.43(3) :- 538 – 542 .
- United** States Environmental Protection Agency (USEPA) (1996). Method 3050B: Acid Digestion of Sludges, Sediments, and Soils, Revision 2. Washington DC.
- Zietz** BP, Dieter HH, Lakomek M, Schneider H, Kessier-Gaedtke B, Dunkelberg H (2003). Epidemiological investigation on chronic copper toxicity to children exposed via the public drinking water supply. Sci Total Environ 302:127-144.
- Zitko**., V, (1975) .Aromatic hydrocarbons in aquatic fauna. Bull Environ Contam Toxicol. 14(5) : 621 – 631 .
- Zobeff**., E .C.(1971).Sources and biodegradation of Carcinogenic hydrocarbons International Oil Spill Conference Proceedings (1): 441–451.