وزارة التعليم العالي والبحث العلمي

جامعة القادسية / كلية العلوم

قسم الكيمياء

تقدير المركبات الهيدروكاربونية العطرية متعددة الحلقات في نماذج مختلفة من العسل

بحث مقدم الى مجلس قسم علوم الكيمياء / كلية العلوم

وهو من متطلبات نيل شهادة بكالوريوس / علوم الكيمياء

اعداد الطالبتان

حنين جبار محمد

حنين رزاق هادي

بأشراف

أ.م.د.فائق فتح الله كرم

م 2018 1439ه

الاهداء

-الى المعلم الاول ورسول الانسانية النبي محمد(ص) والائمة الاطهار(عليهم السلام)

-الى من جرع الكأس فارغا ليسقيني قطرة حب

الى من كلت انامله ليقدم لي لحظة سعادة

الى من حصد الاشواك عن دربي ليمهد لي طريق العلم

الى القلب الكبير (ابي العزيز)

-الى من ارضعتني الحب

الى من عانت الصعاب لاصل الى ما انا فيه الان

الى رمز الحنان وبلسم الشفاء

الى القلب الناصع بالبياض (امي الحبيبة)

-الى الذين مهدو لنا طريق العلم والمعرفة

الى الذين قضينا معهم اعوام في رحاب الجامعة (الاساتذة الافاضل)

-الى القلوب الطاهرة الرقيقة والنفوس البريئة

الى من كانو يضيئون لي الطريق ويساندوني

الى رياحين حياتي(اخوتي)

الى الروح التي فقدتها وسكنت المقابر من اجل الوطن

والى من كان ابتسامتي الدائمة الشهيد(رفيقي)

الى من ساندني ودعا لي رفيق دربي (خطيبي)

الى من علمني حرفا اهدي هذا البحث راجيا من الله عز وجل ان ينال القبول والنجاح

الشكر والتقدير

بعد رحلة بحث واجتهاد تكللت بأنجاز هذا البحث ,أحمد الله عز وجل على نعمته التي من بها علي فهو العلي القدير

كما اتقدم بالشكر الجزيل لأساتذة كلية العلوم وبالأخص السيد رئيس القسم المحترم"الدكتور مقداد ارحيم كاظم"لروحة الابوية ودعمه المستمر طيلة فترة الدراسة والبحث

كما لايسعني ألا ان اخص بأسمى عبارات الشكر والتقدير الى "أ.م.د فائق فتح الله" لما قدمه من جهد ونصح ومعرفة طيلة فترة انجاز هذا البحث

كما اتقدم بالشكر الجزيل لكل من اسهم بتقديم يد العون لي واخص بالذكر اصدقائي وزملائي.

الفصل الاول

الجزء النظري

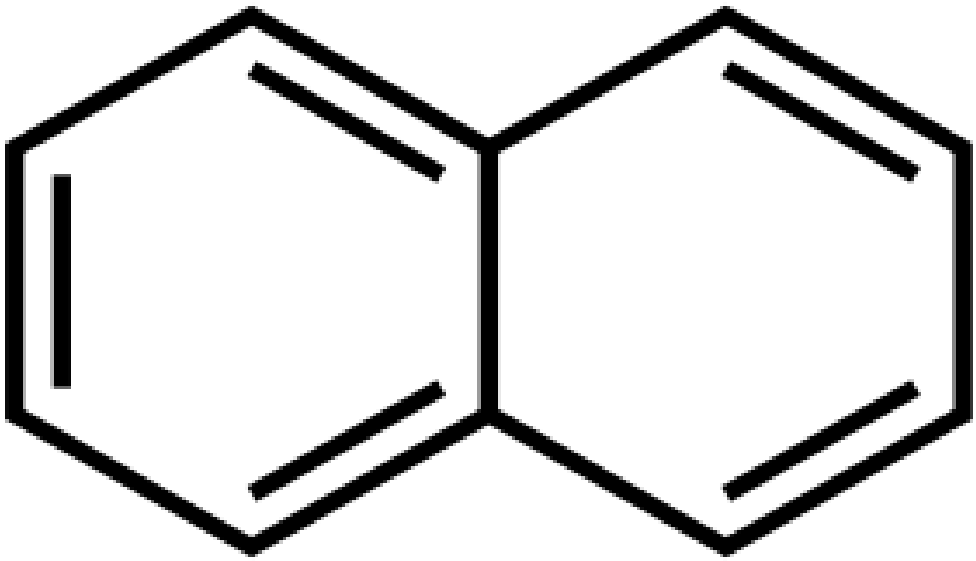
الخلاصة

تقوم مستعمرات النحل بجمع الرحيق والمنسوجات والمواد الراتنجية وحبوب اللقاح والمياه من البيئة لاحتياجاتهم الخاصة .منتجات النحل هي ذات صلة كبيرة في السلسة الغذائية وتحتوي على العديد من المعادن النزره الضرورية للصحة.لاكن النحل في بحثه عن الطعام يمكن ان يحمل مع الرحيق من النباتات المزهرة يحمل عديد من الملوثات التي تترسب على الزهور مثل الهيدروكربونات العطرية متعددة الحلقات. [1]

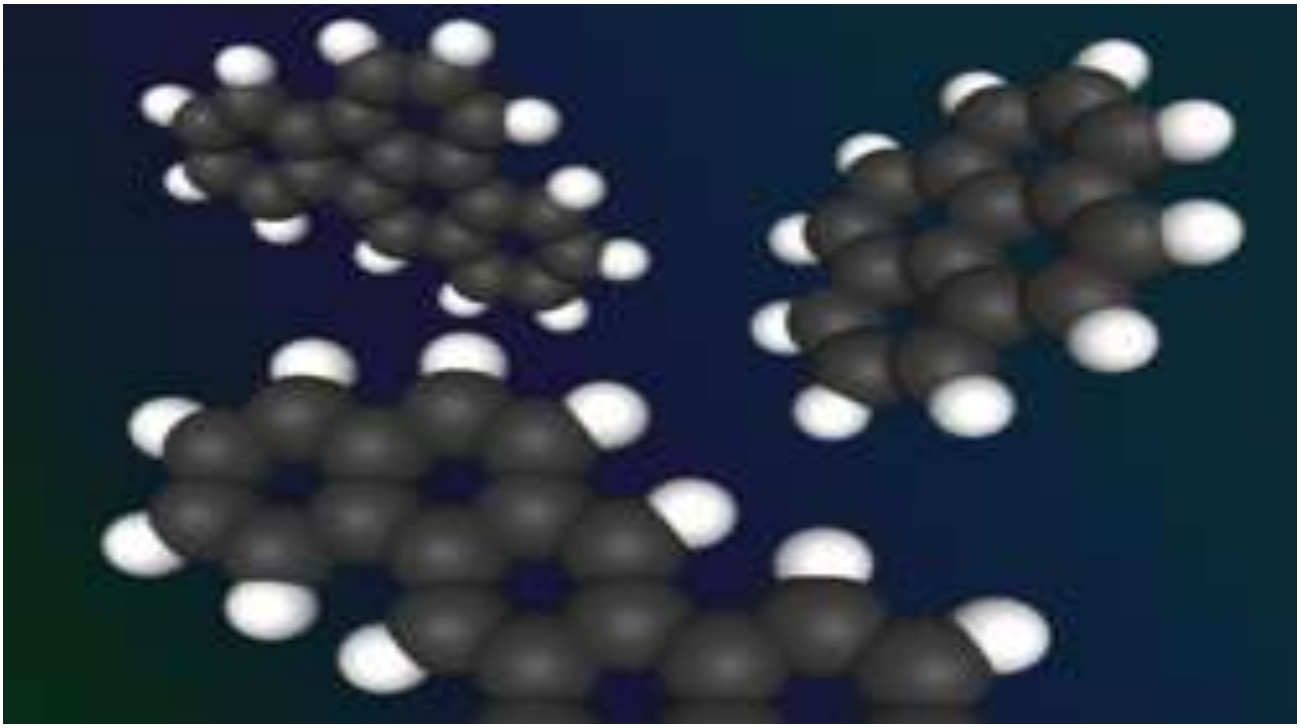
المقدمة

PAHs هي الملوثات البيئية الهامة التي تشكلت خلال الاحتراق غير المكتمل او الانحلال الحراري للمواد العضوية.خلال العمليات الصناعية والأنشطة البشرية الاخرى
والهيدروكربونات الأروماتيةم تعددة ألحلقات(PAHs) هي مركبات كيميائية تتكون من حلقات أروماتية مندمجة ولا تحتوي على ذرات غير متجانسة ولا يوجد بها مستبدلات. والعديد من هذه المركبات يعرف عنها أنها مسرطنة. وتنتج من احتراق غير كامل للوقود المحتوى على كربون مثل الخشب, الفحم,الديزل, الشحوم, التبغ وأبسط أنواع
الهيدروكربونات الأروماتية المتعددة الحلقات هو بنزو سيكلوبيوتين (C_8H_6).[2]
الهيدروكربونات الأروماتية متعددة الحلقات المتكونة من حلقات سداسية فقط تسمي بنزينويد. وتم اشتقاق الاسم من البنزين, وهي الهيدروكربونات الأروماتية التي لها حلقة سداسية وحيدة. وتتنسب مجموعة الهيدرو كربونات الأروماتية متعددة الحلقات البنزونيدية لمجموعة تسمى البولي هيكسات وهى عبارة عن أشكال مستوية تتكون من اشكال سداسية مترافقة بنفس المقاس.[3]

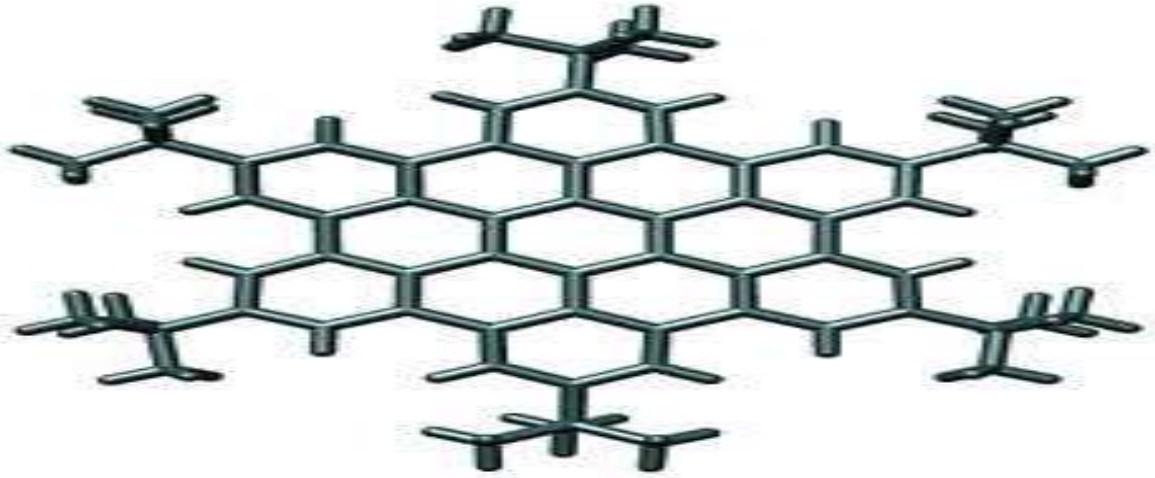
ساهمت PAHs بشكل كبير في فهمنا للآثار الصحية الضارة الناجمة عن التعرض للملوثات البيئية[4] ، بما في ذلك التسرطن الكيميائي . في عام 1775 ،لاحظ بيرسيفال بوت ، وهو جراح في مستشفى سانت بارثولوميو في لندن ، أن سرطان الصفن كان شائعا بشكل غير معتاد في مكانس المداخن واقترح السبب في التعرض المهني للسخام . بعد قرن ، ريتشارد فون فولكم انأبلغت عن زيادة سرطانات الجلد لدى العاملين في صناعة قطران الفحم في ألمانيا ، وبحلول أوائل القرن العشرين ، كانت معدلات الإصابة بالسرطان من التعرض للسخام وقار الفحم مقبولة على نطاق واسع. في عام 1915 ، كان ياميغاوا وإيتشيكاوا أول من قام بتجربة سرطانات تجريبية ، خاصة بالجلد ، من خلال تطبيق قار الفحم على آذان الأرانب.[5]
في عام 1922، أرنست كيناواي قرر أن عنصر مسرطن من خليط قطران الفحم كان مركب عضوي يتكون من الوحيد C و H. هذا العنصر ارتبط في وقت لاحق إلى نمط الفلورسنت ظمميزة التي كانت مشابهة كنها ليست متطابقة إلى بنز [على] الأنثراسين ، والهيئة العامة للإسكان التي ثبت لاحقا أنها تسبب الأورام. ثم ربط كوك ، هيويت وهايغر الشكل الفلوري الطيفي المحدد للبنزين إلى عنصر السرطنة في قطران الفحم ، في المرة الأولى التي كان فيها مركب معين من خليط بيئي (قطران الفحم) أثبتت أن تكون مسببة للسرطان.
في ثلاثينيات القرن العشرين وما بعدها ، أفاد علماء الأوبئة من اليابان وإنجلترا والولايات المتحدة ، بما في ذلك ريتشارد دول ومختلف غيرهم ، بمعدلات وفيات أعلى من سرطان الرئة بعد التعرض المهني للبيئات الغنية بالتهاب الهايدروكربونات الصوديوم (PAH) بين العاملين في أفران فحم الكوك وكربنة الفحم وعمليات التحويل إلى غاز.[6]



النفثالين أبسط الهيدروكربونات العطرية متعددة الحلقات

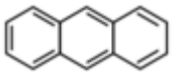
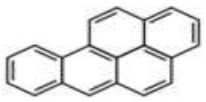
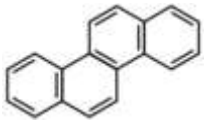
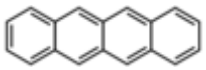
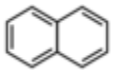
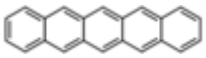
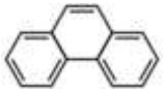
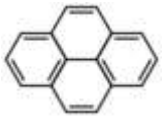
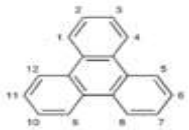
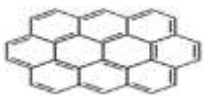


مثال توضيحي للهيدروكربونات العطرية التقليدية المتعددة الحلقات. اتجاه عقارب الساعة من أعلى اليسار: بنز acephenanthrylene، بيرين وdibenz الأنثراسين



التركيب البلوري لسداسي - تي - بيوتيل مشتق من hexa-peri-hexabenzo [bc] ، ef، hi، kl، no، coronene ، هذا المركب قابلاً للذوبان في المذيبات الشائعة مثل الهكسين ، حيث يكون الـ PAH غير المستبدل غير قابل للذوبان

مركبات PAH [7]

المركب الكيماوي		المركب الكيماوي	
Anthracene		Benzo[a]pyrene	
Chrysene		Coronene	
Corannulene		Naphthacene	
Naphthalene		Pentacene	
Phenanthrene		Pyrene	
Triphenylene		Ovalene	

مصادر وتوزيع الهيدروكربونات العطرية متعددة الحلقات

توجد الهيدروكربونات العطرية متعددة الحلقات بشكل أساسي في المصادر الطبيعية مثل كريوسوت. يمكن أن ينتج عن الاحتراق غير الكامل للمواد ألعضوية. وهذه الحلقات يمكن أيضا أن تنتج جيولوجيا عندما تتحول الرواسب العضوية الكيميائية إلى الوقود الأحفوري مثل النفط و ألفحم. تعتبر PAHs موجودة في كل مكان في البيئة ويمكن أن تتكون من مصادر احتراق طبيعية أو من صنع ألإنسان إن المصادر المهيمنة للهيدروكربونات العطرية PAHs في البيئة هي بالتالي ناتجة من النشاط البشري:وقد ساهم حرق الخشب واحتراق أنواع الوقود الحيوي الأخرى مثل الروث أو مخلفات المحاصيل بأكثر من نصف انبعاثات الهيدروكربونات (PAH) السنوية ، خاصة بسبب استخدام الوقود الحيوي في الهند والصين اعتبارًا من عام 2004 ، شكلت العمليات الصناعية واستخراج الوقود الأحفوري واستخدامه أكثر بقليل من ربع انبعاثات PAH العالمية ، حيث كانت تهيمن على المخرجات في الدول الصناعية مثل الولايات ألمتحدة وتعتبر الحرائق البرية مصدرًا بارزًا أخر تم قياس تراكيز PAH في الهواء الطلق والتربة والماء وكان أعلى بشكل كبير في آسيا وأفريقيا وأمريكا اللاتينية مقارنة بأوروبا وأستراليا والولايات المتحدة / كندا

عادة ما توجد PAHs على شكل خلائط معقدة الاحتراق في درجات الحرارة المنخفضة ، مثل تدخين التبغ أو ألأخشاب، يميل العمليات الصناعية ذات درجات الحرارة الواطئة إلى توليد PAHs منخفضة الوزن الجزيئي ، في حين أن العمليات الصناعية ذات درجة الحرارة العالية تولد عادةً PAHs ذات أوزان جزيئية أعلى. [8]

وجود الهيدروكربونات العطرية متعددة الحلقات في الماء

معظم PAHs غير قابلة للذوبان في الماء ، مما يحد من حركتها في البيئة. تقل قابلية ذوبان PAHs المائي تقريبًا لوغاريتميًا مع زيادة الكتلة الجزيئية .

وتذوب مركبات PAHs ذات الحلقتين و PAHs ذات الحلقات الثلاثة والاقل من ذلك في الماء ، مما يجعلها متاحة أكثر للاستيعاب البيولوجي والتدهور . علاوة على ذلك ، تتطاير PAHs ذات الحلقتين إلى أربع حلقات بما يكفي للظهور في الغلاف الجوي بالشكل الغازي ، على الرغم من أن الحالة الفيزيائية PAHs ذات الاربع حلقات يمكن أن تعتمد على درجة الحرارة. في المقابل ، المركبات ذات خمسة حلقات أو أكثر لها قابلية منخفضة للذوبان في الماء وتقلبات منخفضة ؛ وبالتالي فهي في الغالب في حالة صلبة ، منظمة إلى جسيمات تلوث الهواء ، والتربة ، أو الرواسب . في الحالة الصلبة ، تكون هذه المركبات أقل قابلية للامتصاص البيولوجي أو التدهور ، مما يزيد من ثباتها في البيئة.[9]

تعرض البشر للهيدروكربونات العطرية متعددة الحلقات

يختلف تعرض البشر لهذه المواد باختلاف المناطق والبلدان ويعتمد على عوامل مثل معدلات التدخين وأنواع الوقود في الطهي ومراقبة التلوث في محطات الطاقة والعمليات الصناعية والمركبات.[11-13] وضعت الدول المتقدمة ضوابط صارمة على تلوث الهواء والماء ، ومصادر أكثر نظافة للطهي (مثل الغاز والكهرباء مقابل الفحم أو الوقود الحيوي) ، وحالات حظر التدخين العام التي تميل إلى انخفاض مستويات التعرض للـ PAH ، بينما تميل البلدان النامية والمتقدمة إلى أن يكون لديها مستويات أعلى.

موقد طهي بالخشب في الهواء الطلق. الدخان الناتج عن الوقود الصلب مثل الخشب هو مصدر كبير من PAHs على مستوى العالم.

يعد حرق الوقود الصلب مثل الفحم والوقود الحيوي في المنزل لأغراض الطهي والتدفئة مصدرًا عالميًا رئيسيا لانبعاثات PAH التي تؤدي في البلدان النامية إلى تعرض جسم الانسان مستويات عالية من الهواء الملوث الذي يحتوي على الهيدروكربونات ، خاصة بالنسبة للنساء والأطفال الذين يقضون وقتًا أطول في المنزل أو الطبخ. [14,12]

في البلدان الصناعية ، الأشخاص الذين يدخنون منتجات التبغ ، أو الذين يتعرضون للتدخين غير المباشر ، هم من بين أكثر المجموعات تعرضا للتلوث او لهذه المواد. يدخل دخان التبغ في 90٪ من PAH في منازل المدخنين. بالنسبة إلى عامة السكان في البلدان المتقدمة ، فإن النظام الغذائي هو المصدر المهيمن على التعرض للـ PAH ، خاصةً من التدخين أو شوي اللحم أو استهلاك PAHs المودعة على الأغذية النباتية ، خاصة الخضار ذات الأوراق العريضة ، أثناء النمو.[16,15] PAHs عادة تكون في تركيزات منخفضة في مياه الشرب.[13]

الضباب الدخاني

يعد تلوث الهواء بالجسيمات ، بما في ذلك الضباب الدخاني ، سبب رئيسي للتعرض البشري للهيدروكربونات العطرية متعددة الحلقات.

يمكن أن تكون الانبعاثات من المركبات مثل السيارات والشاحنات مصدراً للهيدروكربونات العطرية والتي تسبب تلوث في هواء.[12,11] من المتوقع أن تقلل المحولات التحفيزية من انبعاثات PAH من المركبات التي تعمل بالبنزين بنسبة 25 ضعفًا. [17]

يمكن أيضًا أن يتعرض الأشخاص للخطر أثناء العمل الذي يتضمن الوقود الأحفوري أو مشتقاته أو حرق الخشب أو أقطاب الكربون أو التعرض لعوادم الديزل .[19,18] النشاطات الصناعي التي يمكن أن تنتج وتتوزع تشمل حلقات الألومنيوم ، الحديد ، ،استخراج نفط الصخر الزيتي . إنتاج فحم الكوك ، كريوزوت ، الكاربون الاسود ، وكربيد الكالسيوم . رصف الطرق وتصنيع الأسفلت ؛ مطاط انتاج الاطارات تصنيع أو استخدام سوائل تشغيل المعادن ؛ ونشاط محطات توليد الكهرباء بالفحم أو الغاز الطبيعي . [11,18,19]

التوزيع البيئي والتحلل للهيدروكربونات العطرية متعددة الحلقات

النفط على الشاطئ بعد تسرب النفط ٢٠٠٧ في كوريا

عادة ما تختلف نسب الهيدروكربونات العطرية متعددة الحلقات بين الريف والمدينة ،بسبب الصرف الصحي ، و دوران الغلاف الجوي والترسب اللاحق لملوثات الهواء.[20] يمكن أن تكون رواسب التربة والنهرالقريبة من المواقع الصناعية مثل منشآت تصنيع كريوسوت ملوثة للغاية بمركبات PAHs.[11] كما يمكن أن يوزع الانسكابات النفطية والكريوسوت وغبار تعدين الفحم وغير ذلك من مصادر الوقود الأحفوري الهيدروكربونات العطرية متعددة الحلقات في البيئة[11,21].

يمكن أن تتحلل PAHs ثنائية وثلاثية الحلقات على نطاق واسع أثناء إذابتها في الماء أو كغازات في الغلاف الجوي ، في حين أن PAHs ذات الأوزان الجزيئية الأعلى يمكن أن تتشتت ملتصقة بالجسيمات المعلقة في الهواء أو الماء حتى تصل الجسيمات أو تستقر من عمود الماء. [11] الحلقات لها صلة قوية لل كربون العضوي ، والرواسب في الأنهار ، البحيرات ، و المحيط يمكن أن يكون بالوعة كبيرة للحلقات.[17]

إن الطحالب وبعض اللافقاريات مثل الأوليات ، والرخويات ، والكثير من ال pol لها قدرة محدودة على استقلاب PAHs وتراكم أحيائي غير متناسب من تركيزات PAHs في أنسجتها. ومع ذلك ، يمكن أن تتغير أيضا PAH بشكل كبير عبر الأنواع اللافقارية. [22,20] تقوم معظم الفقاريات بتمثيل وإفراز PAHs بسرعة نسبية لا تزيد تركيزات PAHs النسيجية (التضخيم الأحيائي) من المستويات الأدنى إلى الأعلى من سلاسل الغذاء.

PAHs تتحول ببطء إلى مجموعة واسعة من اسباب التدهور. إن التدهور البيولوجي من قبل الجراثيم .[24,23] تقوم اللافقاريات التي تستهلك التربة مثل ديدان الأرض بتسريع تدهور PAH ، إما عن طريق الأيض المباشر أو عن طريق تحسين ظروف التحولات الميكروبية. يمكن أن يؤدي تدهور اللاأحيائية في الغلاف الجوي والطبقات العليا من المياه السطحية إلى PAHs النيتروجينية والهالوجينية والهيدروكسيلية والأوكسجين ؛ وبعض هذه المركبات يمكن أن تكون أكثر سمية .[26,20,25]

الهيئة العامة في التربة الصخرية للهيدروكربونات العطرية متعددة الحلقات

ذكر المسح الجيولوجي البريطانية كمية وتوزيع مركبات PAH بما في ذلك أشكال الألكيلية في التربة الصخرية في 76 موقعا في لندن الكبرى والمملكة المتحدة .أوضحت الدراسة أن محتوى (PAH16) تراوح بين 4 و 67 مجم / كجم (تربة بالوزن الجاف) ومتوسط تركيز 18 PAH ملغم / كغم (تربة بالوزن الجاف) في حين أن محتوى PAH الكلي (PAH33) تراوحت بين 6 و 88 مغ / كغ وفلورانثين وبيرين كانت عموما الأكثر وفرة. يعتبر البنزينو [أ] بيرين (BaP) الأكثر سمية من PAH الأم على نطاق واسع ؛ كان تركيز الطبيعي لـ BaP في المواقع الحضرية بلندن 6.9 مجم / كجم (تربة بالوزن الجاف). احتوت تربة لندن على حلقة PAH أكثر استقرارًا 4-6 والتي كانت تشير إلى مصادر الاحتراق / الانحلال الحراري مثل حرق الفحم / النفط. ومع ذلك ، اقترح التوزيع الكلي أيضاً أن PAHs في تربة لندن قد تعرضت للتجويف وتم تعديله بواسطة مجموعة متنوعة من عمليات ما قبل وما بعد التراكم ، مثل التطويروالتحلل الحيوي الجزئي .[10]

للهيدروكربونات العطرية متعددة الحلقات في الأنهار ، و مصبات الأنهار والرسوبيات الساحلية

تتفاوت تركيزات PAH في رواسب الأنهار والمصبات تبعا لمجموعة متنوعة من العوامل بما في ذلك القرب من نقاط التفريغ البلدية والصناعية واتجاه الرياح والمسافة من الطرق الرئيسية في المدن ، وكذلك نظام المد والجزر الذي يتحكم في التأثير المخفف للرواسب البحرية الأنظف بشكل عام نسبة إلى تفريغ المياه العذبة. ونتيجة لذلك ، تميل تركيزات الملوثات في مصبات الأنهار إلى الانخفاض عند فم النهر. يعتبر فهم الرواسب التي تستضيف PAH في مصبات الأنهار مهمًا لحماية مصائد الأسماك التجارية (مثل بلح البحر) والحفاظ على البيئة العامة لأن PAH يمكن أن يؤثر على صحة المعلق وتغذية الرواسب. تميل الرواسب السطحية للنهر في المصب في المملكة المتحدة إلى أن يكون محتوى PAH أقل من الرسوبيات المدفونة من 10 إلى 60 سم من السطح مما يعكس نشاطًا صناعيًا حاليًا منخفضًا مع التحسن في التشريعات البيئية لـ PAH. وتتراوح تركيزات PAH النموذجية في مصبات الأنهار في المملكة المتحدة من حوالي 19 إلى 16163 ميكروغرام / كغ (رواسب الوزن الجاف) في نهر كلايد و 626 إلى 3766 ميكروغرام / كغ في نهر ميرسي. بشكل عام ، تميل رواسب مصبات الأنهار مع

محتوى الكربون العضوي الكلي العالي (TOC) إلى تراكم PAH بسبب القدرة العالية على الامتصاص للمواد العضوية. كما لوحظ وجود تطابق مماثل بين PAH و TOC في رسوبيات أشجار المانغروف الاستوائية الواقعة على ساحل جنوب الصين

المصادر الصغرى الانفجارات البركانية قد تصدر كما يمكن توليد بعض PAHs مثل perylene في الرواسب اللاهوائية من المواد العضوية الموجودة ، على الرغم من أنه لا يزال غير محدد ما إذا كانت العمليات اللاأحيائية أو الميكروبية تقود إنتاجها. [10]

للهيدروكربونات العطرية متعددة الحلقات تاثير على صحة البشر

يعتبر السرطان من المخاطر الصحية الرئيسية على الصحة من خلال التعرض لمركبات PAHs. كما تم ربط التعرض ل PAHs مع أمراض القلب والأوعية الدموية وضعف نمو الجنين.[27]

السرطان

وقد تم دراسة ثاتير PAHsعلى الجلد ، الرئة ، المثانة ، الكبد ، وسرطان المعدة في الدراسات نموذج حيواني . [36] تم تحديد مركبات معينة مصنفة من قبل وكالات مختلفة على أنها محتملة أو مسرطنة بشرية محتملة في قسم " التنظيم والرقابة " [27]

الية التسرطن

ان تركيبة PAHs تؤثر على ان المركب اذا كان مسرطن ام لا بعضPAHs المسببه للسرطان لها سمية وراثية وتحفز الطفرات والتي تتسب في بداية التسرطن.[28,27] والبعض الاخر ليس له سمية وراثية وبدلا من ذلك يؤثرعلى تعزيز السرطان وتقدمه.[29,27]عادتا ما يتم اولا تعديل الPAHsالتي تؤثر على بدء التسرطن الكيميائي عن طريق انزيمات التي تتفاعل مع الحامض النووي مما يودي الى حدوث الطفرات .عندما يتفير تسلسل الحامض النووي في الجينات التي تنضم تضاعف الخلايا .يمكن ان يؤدي هذا الى التسرطن .تحتوي مركبات الPAHsمثل البنزو (a)على اربع حلقات اروماتية او اكثر بالاضافة الى منطقة الخليج (وهو جيب بنيوي يزيد من تفاعل الجزيء مع الانزيمات الايضية[30] تشمل نواتج الطفرة من الPAHs(diol epoxides) و(quinoues) وكايتونات الPAHالراديكالية. [30-32]

هذه الانواع من الايض يمكن ان يرتبط بالحامض النووي في مواقع معينة.

وتشكل معقدات ضخمة تسمى توزيعات الDNAيمكن ان تكون مستقرة او غير مستقرة . [33,5]

قد تؤدي المعالجات المستقرة الى اخطاء في نسخ او تكرار DNAفي حيث ان التفاعلات غير المستقرة تتفاعل مع خيط DNA.وتزيل قاعدة البيورين (اما الادنين او الكوانين) مثل هده

الطفرات اذا لم يتم اصلاحها يمكنها تحويل الجينات التي يتم ترميزها للبروتينات المشارة للخلية الطبيعية الى مسببات السرطان المسببه للتسرطن .[28]

الانزيمات في اسرة (CYP1B1,CYP1A2,CYP1A1)(cytochrome)تستقلب PAHsالى diol epxides [34]

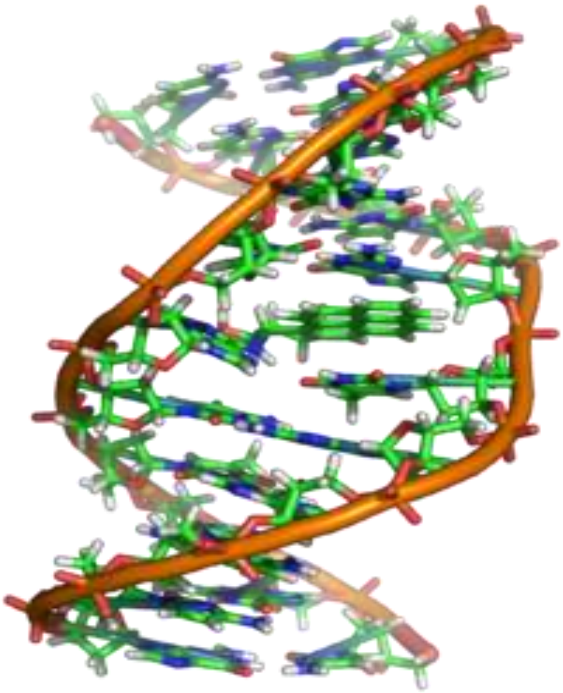
يمكن ان يزيد التعرض للPAHمن انتاج انزيمات Cytchromeممايسمح للنزيمات بتحويل الPAHsالى طفرة diol epoxide بمعدلات اكبر

في هذا المسار ترتبط جزيئات الهيدروكربونات الهيدروجينية بمستقبلات (Arylhydrocabou)(AHB)وتنشيطها كعامل النسخ الذي يزيد من انتاج انزيمات Cytchrome.

قد يعمل نشاط هذه الانزيمات فغي بعض الاحيان على الحماية ضد سمية الهيدروكربونات العطرية الغير معالجة (PAH)

ان الPAHsذات الوزن الجزئي المنخفض (2-4)حلقات هيروكربونية عطرية تكون اكثر فعالية كمواد مسرطنة خلال مرحلة انتشار السرطان .

ان الPAHs ذات الوزن الجزيئي المنخفض هي السلئدة في البيئة وبتالي تشكل خطر كبير على صحة الانسان في مراحل انتشار السرطان .



الفصل الثاني

الجزء العملي

اسم المنتج	بلد المنشأ	سنة الصنع	الرمز
Amazon	استراليا	2017\1\7	H_1
Langnese	المانيا	2016\10\25	H_2
Granja San Francisc	اسبانيا	2016\12\16	H_3
رويال طلالي(عسل خوانسار)	ايران	2018\1\16	H_4

طريقة العمل:

1-يوزن 1gm من العسل ويضاف له 100ml ماء مقطر ويوضع في بيكر زجاجي .

2-يضاف له 25ml من مذيب ن-هكسان ويوضع المزيج في قمع الفصل

3-تجري عملية الفصل باستخدام قمع الفصل وتنقل الطبقة العضوية (الحاوية على مركبات PAHs) في بيكر زجاجي ويوضع عليه علامة (H1)

4-يضاف الى البيكر الزجاجي الحاوي على النموذج مثل (H1) (2gm) من كبريتات الصوديوم اللامائية لمدة (10)دقائق ثم يرشح باستخدام ورقة الترشيح

5-يؤخذ الراشح ويوضع في جهاز المبخر الدوار Rotary Evapoator ويختزل حجم العينة الى(1ml)

6-توضع العينة في حاوية عطر زجاجية مكتوب عليها رقم العينة وتوضع في الثلاجة.

النتائج والحسابات

المركب	التركيز µg/L			
	النموذج(1)	النموذج(2)	النموذج(3)	النموذج(4)
Naphthalene	-	-	-	-
Acenaphthene	**0.265**	**-**	**0.265**	**-**
Fluorene	**-**	**0.178**	**-**	**-**
phenanthrene	**-**	**-**	**-**	**-**
Acenaphthyene	**-**	**-**	**-**	**-**
Fluoranthene	**-**	**-**	**-**	**-**
Pyrene	**-**	**-**	**-**	**-**
Benzo(a)anthracene	**10.360**	**0.211**	**0.205**	**0.262**
chrysene	**-**	**-**	**-**	**-**
Benzo(k)fluornthene	**-**	**-**	**-**	**-**
Benzo(a)pyrene	**-**	**-**	**-**	**-**
Dibenzo(a,h)anthracene	**-**	**-**	**-**	**-**
Benzo(g,h,i)perylene	**-**	**-**	**-**	**-**
Indeno(1,2,3-cd)pyrene	**-**	**-**	**-**	**-**
Anthracene	**-**	**-**	**-**	**-**
Benzo(b)fluoranthene	**5.307**	**0.375**	**0.423**	**0.229**

المناقشة

وجد ان النفثالين الذي يتكون من حلقتين سداسية ليس له تركيز في جميع عينات العسل وذلك لانه مركب سهل التطاير ويترك متبقيات سامة في العسل وصنفت الوكالة الدولية لابحاث السرطان ان النفثالين كمسرطن محتمل للبشر.كذلك مركب اسينافثايلن الذي يتكون من النفثالين والاثلين مرتبط جسريا ايضا ليس له تركيز في جميع عينات العسل لانه غير قابل للذوبان في الماء اما مركب اسينافثين الذي يتكون من حلقتين سداسيه مع حلقة خماسية وجد تركيزه في العينة الاولى والثالثة 0.265 اما العينة الثانية والرابعة لايضهر فيه أي تركيز وذلك لانه قابل للذوبان في الماء ويكون معقدات تناسقية اما مركب الفلورين الذي يتكون من الصيغة $C_{13}H_{10}$ يوجد في العينة الثانية بتركيز 0.178 اما في العينات الاخرى ليس له تركيز لانه صلب غير منحل عمليا في الماء اما مركب فينانثرين الذي يتكون من ثلاث حلقات سداسية ليس له تركيز في جميع العينات وذلك لانه صعب الانحلال في الماء وكثافته 1.18 اما مركب الانثراسين الذي يكون نفس صيغة الفيناثرين ليس له تركيز في جميع عينات العسل لانه غير منحل في الماء وكثافته 1.28 اما مركب فلورانثين ايضا ليس له تركيز في جميع عينات العسل لانه ينحل عمليا في الماء ولان وكالة حماية البيئة الامريكية صنفته مركب ملوث أي مسرطن للبشر [35] اما البيرين الذي يتكون من اربع حلقات سداسية ليس له تراكيز في جميع العينات لانه انحلاليته ضعيفه جدا في الماء اما مركب بنزو(a)انثراسين الذي صيغته $C_{18}H_{12}$يوجد في جميع عينات العسل وخاصه في العينة الاولى بتركيز عالي وذلك لان كتلتة المولية كبيرة جدا 228.2879 اما مركب الكرايسين له صيغه$C_{18}H12$ لايوجد في جميع عينات العسل لانه غير منحل في الماءا اما مركب بنزو(b) فلورانثين الذي صيغته $C_{20}H_{12}$ يوجد في جميع عينات العسل بسبب كتلة المولية الكبيرة جدا 252.3093 اما مركب بنزو(k)فلوراثين صيغته$C_{20}H_{12}$ لايضهر في جميع عينات العسل بسبب تركيبة اما بنزو(a)بيرين لايضر في جميع عينات العسل لانه ضيعف الانحلال في الماء اما مركب داي بنزو(a,h)انثراسين الذي يمتلك الصيغة $C_{22}H_{14}$ايضا لايوجد في عينات العسل لانه يكون ثابت مستقر ضعيف الانحلال في الماء اما المركب بنزو(g,h,i)بيريلين لايضهر في عينات العسل وايضا يكون ثابت مستقر وغير منحل في الماء اما المركب اندينو (1,2,3-cd) بايرين لايضهر في عينات العسل بسبب كتلته العالية ويكون مسرطن للانسان .

يوضح الجدول مستويات PAH المكتشفة في عينات العسل . ان Acenaphthenen والفلورين تعد من اكثر المركبات وفرة .ثلاثة وتسعون في المئة من العينات كانت ملوثة بفلورانثين بمستويات من2.0 الى 55.0 نانوغرام /غرام و80% من عينات مع acenaphthlene عند مستويات من 0.9 الى 32.0 نانوغرام /غرام .

تم اكتشاف النفثالين والفينونثرين في 66% من العينات وعلى اعلى تركيز (انظرجدول 4).
ان مجوعة تسعة عينات كانت ملوثة مع anthracene وpyrene في النطاق من 2.0الى 653.0 نانوغرام /غرام .تم اكتشاف Benzoperylene في ست عينات في تراكيزتتراوح من 0.5 الى 30.0 نانوغرام/غرام .قامت وكالة حماية البيئة بتصنيف سبعة(B{a}An -cd) Py) as human possible,h},dB{a},B{a}Py,Chry,B{K}fl,PAHs 1,2,3) المواد المسببة للسرطان .تم الكشف عن Chrysene في جميع العينات وتم الكشف عن benzoanthracene فقد في عينتين :العسل المنتج من اشجار الزيزفون(6.0 نانوغرام/غرام).
Benzofluoranthene والبنزوبيرين في كثير من الاحيان هي الاكثر للكشف عن PAHs ان العينات الملوثة عند المستويات التي تتراوح من 0.5 الى 155.0 نانوغرام /غرام .
(dibenzoanthracene and indenopyrene) تعتبر مسرطنات اخرى لل.PAHs تم اكتشافها في تراكيز من (0.4-32.0) نانوغرام /غرام .
ان ادنى التركيزات التي تم تسجيلها لل PAHs التي تعتبر مسرطنة في العسل تنتج من غابات شجر الصنوبر والزهور الجبلية وجراد الاشجار ,اشجار الزيزوفون من باباداغ(المنطقة الريفية)وmultifloral من Pecineaga(المنطقة الريفية).ان التركيزات من PAHs الستة التي تم استقصائها هي اعلى بكثير في المناطق الحضرية .
ويمكن ملاحضة ذلك من مستويات كشف الPAHs في العسل المنتج من غابةشجرة الصنوبر (منطقة الريف)ومن الصنوبريات (منطقة الحضرية).
لتحديد ما اذا كانت الاختلافات بين العينات من كل المناطق الحضرية والريفية كبيرة,من بينو مختلف العناصر ,تم اجراء اختبارt .ان مكونة التباين لتقديرات عينات العسل من المناطق الحضرية والريفية تم حسابها وفقا لاختبار الزوج تي (Chirila ودوبريناس,1999).بالاضافة الى ذلك ,للتحقق مما اذا كان هناك تقلب بين عينات العسل من اصول نباتية مختلفة (الريفية والحضارية).
جميع التحليلات الاحصائية نفذت في مستوى 95%.بالنسبة الى هذا الاختبار ,تم العثورعلى فروق ذات دلالة احصائية بين العينات من المناطق الحضرية والريفية ,على التوالي,بين عينات العسل داخل كل مصدر من الازهار .وهكذا, تشير النتائج التحليلية الى انتاج العسل من المناطق الريفية والجبلية الاقل تلوثا من العسل المنتج في المناطق الحضرية ,بسبب عوادم السيارات (وهو مصدرالانبعاث الرئيسي لPAHs في الغلاف الجوي),وغبار الطريق والجسيمات المحمولة جوا.علاوة على ذلك ,ينتج العسل من المنطقة بابداج (الريف)ويكون اقل تلوثا من العسل المنتج في منطقة باغاديرو(الريف).هذا يبين ان التوزيع PAHs هو مقيد بالاشجار(لان هناك منطقة غابات كبيرة في منطقة باباداج).واخيرا ,كانت مستوياتPAHs اقل بكثير للعسل المنتج من منطقة تيميس من كونستانتا(المنطقة الحضرية).

توضح الجداول من3الى5ان PAHsبدورها مسببات للسرطان حيث تم الكشف عن خصائصة في تركيزات اعلى في المناطق الحضرية من المناطق الريفية .لذلك ,يمكننا ان نستنتسج جميع العسل من مناطق الريف والجبل الاقل تلوث مع PAHs من العينات التي جمعت من المناطق الحضرية.

اضهرت ANOVN لنتائج PAH ان متوسط القيم تختلف اختلافا كثيرا (po0 0.01)
(انظر الجدولان 4و5).

ان الخلاصة من هذا الدراسة هي التحقيق من امكانية تطبيق تقنية LLE في استخراج PHAs في العسل.

النتائج التحليلية التي تم الحصول عليها في تجاربنا تظهر مستويات اعلى بكثير من PAHsان محتويات في المواقع الحضرية في الجبال والمواقع الريفية . PAHs في العسل قد تنشأ من الغلاف الجوي او من التربة التي تنمو فيها النباتات (النحلة تجمع مستعمرات لاحتياجاتهم انتجت الرحيق بطبيعة الحال من قبل المصنع)

الاستنتاج

استنتج من هذه الدراسة التحقيق من امكانية تطبيق تقنية LLE في استخراج PHAs في العسل.

النتائج التحليلية التي تم الحصول عليها في تجاربنا تظهر مستويات اعى بكثير منPAHsفي المواقع الحضرية في الجبال والمواقع الريفية .ان محتويات PAHsفي العسل قد تنشأ من الغلاف الجوي او من التربة التي تنمو فيها النباتات (النحلة تجمع مستعمرات لاحتياجاتهم انتجت الرحيق بطبيعة الحال من قبل المصنع).على الرغم من انه تم استخدام مواقع اخذ العينات محدودة فقط لهذه الدراسة وقد لاتكون النتائج التحليلية ممثل للمناطق الاخرى ,يمكننا ان نستنتج ان مستويات PAHsالمكتشفة في العسل لاتشكل أي قلق خطير للانسان بصحته .

Reference

1-(2001 Antonescu and mateescu)

2-(2005 Garcia Falcon et al.HPLC)

3-ANja Sorensen and Bodo wichert"Asphalt and Bitumen" in Ullmann's Encylopedia of Industrial Chemistry Wiley-VCH,Weinheim,2009.doi:10.1002/14356007.a03_169.pub2http:// WWW.grpoil.com/site/?bitumen

4-^Loeb,L.A.;Harris,C.C(2008)."Advances in Chemical Carcinogenesis:A Historical Review and Prospective".Cancer Research.68(17):6863-6872.doi:10.1158/00008-5472.CAN-08-2852.ISSN 0008-5472.PMC 2582449.PMID 18757397.

5-^ a b c d e Dipple,A.(1985)."Polycyclic Aromatic Hydrocarbon Carcinogenesis".Polycyclic Hydrocarbons and Carcinogenesis.ACS Symposium Series.**283**.American Chemical Society.pp.1-17. ISBN 0-8412-0924-3.

6-^ International Agency for Research on Cancer(1984).Polynuclear Aromatic Compounds,Part 3,Industrial Exposures in Aluminium Production, Coal Gasification, Coke Production, and Iron Steel Founding (Report).IARC Monographs on the Evaluation of Carcinogenic Risks to Humans. Lyon, France:World Health Organization.pp.89-92,118-124.Retrieved 2016-02-13.

7-^Harvey,R.G.(1998)."Environmental Cgemistry of PAHs".PAHs and Related Compounds: Chemistry.The Handbook of Environmentai Chemistry.Springer.pp.1-54.ISBN 9783540496977.

8-Tobiszewski,M;Namiesnik,J(2012)."PAH diagnostication of pollution emission sources".Environmental Pollution.162:110-119.ISSN 0269-7491.PMID 22243885.doi:10.1016/j.envpol.2011.10.025.Retrieved 2015-05-12.

9-Choi,H.;Harrison,R.;Komulainen,H.;Delgado Sabrit,J.(2010)."Polycyclic aromatic hydrocarbons".WHO

Guidelines for indoor Air Quality:Selected pollutants.Geneva:World Health Organization.
10-Johnsen,Anders R.;Wick,Lukas Y.;Harms,Hauke (2005)."Principles of microbial PAH-degradation in soil".Environmental Pollution.133(1):71-84.ISSN 0269-7491.PMID 15327858.doi:10.1016\j.envvpol.2004.04
11-^[a b c d e f g h i l j k] Ravindra,k;Sokhi,R;Van Grieken,R(2008)."Atmospheric poiycyclic aromatic hydrocarbons:source attribution,emission factors and regulation".Atmospheric Environment.42(13):2895-2921.Bibcode 2008 AtmEn..42.2895R .doi:10.1016/j.atmosenv.2007.12.010.ISSN 1352-2310.Retrieved 2014-08-12.
12-^[a b c d e f g h] Ramesh,A:,Archibong,A:,Hood, D.B:,Guo,Z:,Loganathan,B.G.(2011)."Globalenviromnental distribution and human health effects of polycyclic aromatic hydrocarbons".

13-^[ab]Haritash,A.K.;Kaushik,C.P.(2009)."Biodegradation aspects of polycyclic aromatic hydrocarbons(PAHs):A review"Journal of Hazardous Materials.169(1-3):1-15.doi:10.1016/j.jhazmat.2009.03.137.ISSN 0304-3894.PMID 19442441.Reteieved 2014-08-20.
14-^Kim,K-H;Jahan,S A; Kabir, E(2011)."A review of diseases associated with household air pollution due to the use of biomass fuels ".Journal of Hazardous Materiasl.192(2):425-431. Dio:10.1016/j.jhazmat.2011.05.087.ISSN 0304-3894.PMID 21705140.Retrieved 2015-12-11.
15-^Phillips, D H(1999)."Polycyclic aromatic hydrocarbons in the diet".Mutation Research/Genetic Toxicology and Environmental Mutagenesis.443(1-2):139-147.dio:10.1016/S1383-5742(99)00016-2.ISSN 1383-5718.Retrieved 2015-02-05.

16-^ab Boffwtta, P;Jourenkova,Gustavsson,P(1997)."Cancer risk from occupational and environmental exposure to polycyclic aromatic hydrocarbons".Cancer Causes&Control.8(3):444-472.ISSN 1573-7225.dio:10.1023/A:1018465507029.Retrieved 2014-12-03.
17-^ab Srogi,K.(2007)."Monitoring of environmental exposure to polycycilic aromatic hydrocarbons: a review".Environmental Chemistry Letters.5(4):169-195.dio:10.1007/s10311-007-0095-0.ISSN 1610-3661.Rrtieved 2014-08-20.
18-^ab Boffetta,P;Jourenkova,N;Gustavsson, p(1997)."Cancer risk from occupational and environmental exposure to polycyclic aromatic hydrocarbons".Cancer Causes&Control.8 (8):444-472.dio:10.1023/A:1018465507029. ISSN 1573-7225.Retrieved 2014-12-03.
19-^ab Eagner,M;Bolm-Audorff,U; Hegewald, J; Fishta, A; Schlattmann, P; Schmitt, J; Seidler, A (2015)."Occupational polycyclic aromatic hydrocarbon exposure and risk of laryx cancer:a systematic review and meta-analysis".Occupational and Environmental Medicine.72(3):226-233.dio:10.1136/oemed-2014-102317. ISSN 1470-7926.PMID 25398415. Retrieved 2015-04-13.
20-^abcdeHylland, K (2006). "Polycyclic aromatic hydrocarbon (PAH) ecotoxicology in marine ecosystems".Journal of Toxicology and Environmental Health,Part A.69 (1-2):109-123. dio:10.1080/15287390500259327. ISSN 1528-7394.PMID 16291565. Retrieved 2015-04-02.
21- Achten, C.; Hofmann, T. (2009). "Native polycyclic aromatic hydrocarbons (PAH) in coals – A hardly recognized source of environmental contamination". Science of the Total Environment. 407 (8): 2461–2473. Bibcode:2009ScTEn.407.2461A. doi:10.1016/j.scitotenv.2008.12.008. ISSN 0048-9697. PMID 19195680. Retrieved 2015-04-09.

22-B.; Rasmussen, L J; .Jørgensen, A; Giessing, A M Biotransformation of polycyclic " .(٢٠٠٨)Andersen, O aromatic hydrocarbons in marine polychaetes". Marine .١٨٦–١٧١ :(٢) ٦٥Environmental Research. .١١٣٦-٠١٤١ISSN .٢٠٠٧,١٠,٠٠١j.marenvres./١٠,١٠١٦doi:

.٢٢-٠١-٢٠١٦Retrieved .١٨٠٢٣٤٧٣PMID

23-Biodegradation " .(٢٠٠٩)Haritash, A. K.; Kaushik, C. P. aspects of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs): A .١٥–١ :(٣–١) ١٦٩review". Journal of Hazardous Materials. PMID .٣٨٩٤-٠٣٠٤ISSN .٢٠٠٩,٠٣,١٣٧j.jhazmat./١٠,١٠١٦doi: ٢٠-٠٨-٢٠١٤Retrieved .١٩٤٤٢٤٤١

24- .(٢٠٠٥)Johnsen, A. R.; Wick, L. Y.; Harms, H. degradation in soil". -Principles of microbial PAH" .٨٤–٧١ :(١) ١٣٣Environmental Pollution. PMID .٧٤٩١-٠٢٦٩ISSN .٢٠٠٤,٠٤,٠١٥j.envpol./١٠,١٠١٦doi: .٠٧-٠٥-٢٠١٥Retrieved .١٥٣٢٧٨٥٨

25-White, P. A.; Lemieux, C. L.; Lynes, K. ;.Lundstedt, S D.; Lambert, I. B.; Öberg, L.; Haglund, P.; Tysklind, M. Sources, fate, and toxic hazards of oxygenated " .(٢٠٠٧) -polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) at PAH contaminated sites". AMBIO: A Journal of the Human -٠٠٤٤/١٠,١٥٧٩doi: .٤٨٥–٤٧٥ :(٦) ٣٦ronment. Envi .٧٤٤٧-٠٠٤٤ISSN .٢CO;.٢,٠SFATHO]:٤٧٥]٣٦(٢٠٠٧)٧٤٤٧ .٠٩-٠٤-٢٠١٥Retrieved

26-Phototoxicity " .(٢٠١٢)Fu, P. P.; Xia, Q; Sun, X; Yu, H and Environmental Transformation of Polycyclic Aromatic Induced Reactive Oxygen -Light—Hydrocarbons (PAHs) Species, Lipid Peroxidation, and DNA Damage". Journal of .٤١–١ :(١) ٣٠Environmental Science and Health, Part C.

PMID .٠٥٠١-١٠٥٩ISSN .١٠٥٩٠٥٠١,٢٠١٢,٦٥٣٨٨٧/١٠,١٠٨٠doi:
.١١-١٢-٢٠١٥Retrieved .٢٢٤٥٨٨٥٥

27-Hanberg, A.; Jernstrom, B.; ;.E.; Gerde, P-Bostrom, C. Johansson, C.; Kyrklund, T.; Rannug, A.; Tornqvist, M.; Cancer risk " .(٢٠٠٢)Victorin, K.; Westerholm, R. assessment, indicators, and guidelines for polycyclic aromatic hydrocarbons in the ambient air". Environmental .٤٨٨–٤٥١ :(٣Suppl) ١١٠pectives. Health Pers PMC .٦٧٦٥-٠٠٩١ISSN .٣٤٥١s٠٢١١٠ehp./١٠,١٢٨٩doi:
.١٢٠٦٠٨٤٣Freely accessible. PMID ١٢٤١١٩٧

28- ١)Baird, W. M.; Hooven, L. A.; Mahadevan, B. Carcinogenic polycyclic aromatic " .(٢٠١٥February anism of action". DNA adducts and mech-hydrocarbon –١٠٦ :(٣–٢) ٤٥Environmental and Molecular Mutagenesis. PMID .٢٢٨٠-١٠٩٨ISSN .٢٠٠٩٥em./١٠,١٠٠٢doi: .١١٤
.٢٠١٧October ١Retrieved .١٥٦٨٨٣٦٥

29-Multistage skin :٧Chapter " .(١٩٨٤)Slaga, T.J. the carcinogenesis: A useful model for the study of chemoprevention of cancer". Acta Pharmacologica et -١٦٠٠j./١٠,١١١١doi: .١٢٤–١٠٧ :(٢S) ٥٥Toxicologica. -٠٥-٢٠١٥Retrieved .٠٧٧٣-١٦٠٠x. ISSN .٠٢٤٨٥tb.٠٧٧٣,١٩٨٤
.٠٦

30-Metabolic activation of " .(٢٠٠٥)Xue, W; Warshawsky, D matic hydrocarbons and polycyclic and heterocyclic aro DNA damage: A review". Toxicology and Applied .٩٣–٧٣ :(١) ٢٠٦Pharmacology.
X. PMID ٠٠٨-٠٠٤١ISSN .٢٠٠٤,١١,٠٠٦j.taap./١٠,١٠١٦doi:
٢٠-٠٨-٢٠١٤Retrieved .١٥٩٦٣٣٤٦

31-Metabolic " .(٠١-٠١-٢٠٠٤)Kuriyama, Y -Shimada, T; Fujii polycyclic aromatic hydrocarbons to activation of

Cancer ."١B١and ١A١ ٤٥٠carcinogens by cytochromes P -١٣٤٩j./١٠,١١١١doi: .٦–١ :(١) ٩٥Science. .١٤٧٢٠٣١٩PMID .٧٠٠٦-١٣٤٩x. ISSN .٠٣١٦٢tb.٧٠٠٦,٢٠٠٤ .٢٤-١٠-٢٠١٤Retrieved

32-s, Androutsopoulos, V.P.; Tsatsakis, A.M.; Spandido wider roles in :١A١CYP ٤٥٠Cytochrome P" .(٢٠٠٩)D.A. :(١) ٩cancer progression and prevention". BMC Cancer. PMC .٢٤٠٧-١٤٧١ISSN .١٨٧-٩-٢٤٠٧-١٤٧١/١٠,١١٨٦doi: .١٨٧ Retrieved .١٩٥٣١٢٤١Freely accessible. PMID ٢٧٠٣٦٥١ .٢٠-٠٥-٢٠١٥

33- .(٢٠١٢)K; Luch, Andreas ,Henkler, F; Stolpmann Exposure to Polycyclic Aromatic Hydrocarbons: Bulky " DNA Adducts and Cellular Responses". In A. Luch (ed.). Molecular, Clinical and Environmental Toxicology. .١٣١–١٠٧Experientia Supplementum. Springer Basel. pp. ٤-٨٣٤٠-٧٦٤٣-٣-٩٧٨ISBN

34-Nebert, D. W.; Dalton, T. P.; Okey, A. B.; Gonzalez, F. mediated -Role of Aryl Hydrocarbon Receptor" .(٢٠٠٤)J. Enzymes in Environmental Toxicity ١Induction of the CYP :(٢٣) ٢٧٩and Cancer". Journal of Biological Chemistry. -١٠٨٣ISSN .٤٠٠٠٠٤٢٠٠jbc.R/١٠,١٠٧٤doi: .٢٣٨٥٠–٢٣٨٤٧ .٢٠-٠٨-٢٠١٤Retrieved .١٥٠٢٨٧٢٠X. PMID ٣٥١