

Study of the Effect of Various Human Activities on the Distribution of some Organophosphorus Pesticides in the Marine Waters of the Coast of Lattakia city

Dr. Hussam eddin Laika*

(Received 2 / 6 / 2023. Accepted 10 / 7 / 2023)

□ ABSTRACT □

This research focused on the determination of the concentrations of some organophosphorus pesticides in five different areas of the coast of Latakia city (northern estuary of Nahr al-Kabir, port, Afamia, Sports City and Sakiet Moussa) using gas chromatography technology related to spectrometry gas chromatography/MS (GC/MS). The results showed that the total concentrations of organophosphorus pesticides were significantly higher in the marine waters of the port site (111.115 $\mu\text{g/l}$) and the northern mouth of the Kabir River (39.899 $\mu\text{g/l}$), with the lowest values recorded at the Sports City site (1.158 $\mu\text{g/l}$). Diazinon recorded the highest values in the harbor area (71.802 $\mu\text{g/l}$), and Dimethoat in the northern estuary of the Kabir (26.592 $\mu\text{g/l}$). It was noted that the Sports City area is the least studied area of concentrations of these pollutants compared to various other studied sites, while the diversity is great in the number of vehicles.

Keywords: Organophosphorous pesticides, the Jableh coast, marine water pollution, GC/MS

Copyright



:Tishreen University journal-Syria, The authors retain the copyright under a CC BY-NC-SA 04

* Associate Professor - Department of Marine Chemistry - Higher Institute of Marine Research - Tishreen University- Lattakia- Syria. Hussameddinlaika@gmail.com

دراسة تأثير الأنشطة البشرية المختلفة على انتشار بعض المبيدات العضوية الفوسفورية في المياه البحرية لشاطئ مدينة اللاذقية

د. حسام الدين كريم لايقة*

(تاريخ الإيداع 2 / 6 / 2023. قَبْلُ للنشر في 10 / 7 / 2023)

□ ملخص □

ركز هذا البحث على تحديد تراكيز بعض المبيدات الفوسفورية العضوية في خمس مناطق مختلفة من شاطئ مدينة اللاذقية (مصب نهر الكبير الشمالي، المرفأ، أفاميا، المدينة الرياضية وساقية موسى) باستخدام تقانة الكروماتوغرافيا الغازية المتصلة بمطيافية الكتلة Spectrometry Gas Chromatography/ MS (GC/MS). أظهرت النتائج ارتفاع التراكيز الإجمالية للمبيدات الفوسفورية العضوية بشكل كبير في المياه البحرية لموقع المرفأ (111.115µg/l) ومصب نهر الكبير الشمالي (39.899µg/l) ، وأقل القيم سجلت في موقع المدينة الرياضية (1.158µg/l). سجل مركب Diazinon اعلى القيم في منطقة المرفأ (71.802µg/l) ، ومركب Dimethoat في مصب نهر الكبير الشمالي (26.592µg/l). لوحظ أن منطقة المدينة الرياضية هي أقل المناطق المدروسة لتراكيز هذه الملوثات مقارنة مع المواقع المختلفة المدروسة الأخرى، في حين أن التنوع في عدد المركبات كان أكثر.

الكلمات المفتاحية: المبيدات العضوية الفوسفورية، الساحل السوري، تلوث المياه البحرية، GC/MS

حقوق النشر : مجلة جامعة تشرين- سورية، يحتفظ المؤلفون بحقوق النشر بموجب الترخيص



CC BY-NC-SA 04

* استاذ مساعد - قسم الكيمياء البحرية - المعهد العالي للبحوث البحرية - جامعة تشرين - اللاذقية - سورية.

Hussameddinlaika@gmail.com

مقدمة:

أدت المبيدات الحشرية دوراً هاماً في الزراعة وتربية وفي معالجة الآفات الصحية، وعلى الرغم من أن استخدامها قد جلب فوائد اقتصادية كبيرة وتقدماً اجتماعياً ملحوظاً، إلا أن إساءة استخدامها أصبحت مشكلة ذات نتائج خطيرة على النظم البيئية المختلفة (Ccanccapa *et al.*, 2016; Ahmed *et al.*, 2018)، لأن وصول بقايا هذه المبيدات الحشرية إلى الماء والتربة يجعلها تنتشر على طول السلسلة الغذائية (Michael *et al.*, 2001 ; Jayaraj *et al.*, 2015; Sabra and El-Deeb Mehana, 2016)، مما يعرض صحة الإنسان والكائنات الحية للخطر، وقد أثارت هذه الخطورة قلقاً واسعاً في أوساط المجتمع العلمي من هذه المبيدات الفوسفورية العضوية التي استخدمت بشكل واسع وعشوائي في وقتنا الحاضر (Qiau *et al.*, 2020; Abd Al megid *et al.*, 2020; Liu *et al.*, 2020; Boneva *et al.*, 2021; Shao *et al.*, 2023).

تعد المركبات الفوسفورية العضوية من أكثر المبيدات انتشاراً، وتعتمد سميتها على زمرة الكبريت الموجودة فيها بالإضافة إلى تكافؤ الفوسفور (Chen *et al.*, 2021). تعد مبيدات الآفات الفوسفورية العضوية ثابتة في البيئة في الظروف الحمضية، توفر مواد عضوية عالية في التربة، ضوء منخفض، ودرجة حرارة منخفضة (Bose *et al.*, 2021). على الرغم من أن الفوسفور موجود دائماً في مبيدات الفوسفور العضوي مشكلاً الرابطة (P = S) مع الكبريت في معظمها، إلا أن البعض منها يحل فيه الأكسجين مكان الكبريت مثل مبيد أوكسون (Oxon) الذي يحتوي على رابطة (P = O) بدلاً من (P = S) مثل parathion الذي يتحول إلى paraoxon (Murphy , 1986; Fulton and Key, 2001; Ajiboye *et al.*, 2022). يعود سبب إتساع إستعمالها كونها أقل تلويثاً من مركبات الكلور العضوية، فهي أكثر قابلية للذوبان في الماء لذلك لا تتجمع في الأنسجة الدهنية فيسهل على الكائن الحي التخلص منها. تمتلك هذه المبيدات تنوع كبير في مواصفاتها فمنها مبيدات سريعة التحلل مثل Tetra ethyl pyrophosphate، ومنها أخرى متوسطة التحلل مثل Diazinon (مبيد له فعالية ضد الحشرات الماصة والقارضة)، ومنها المتخصص Schradan الذي يؤثر على الحشرات الماصة، ومنها غير المتخصص مثل Parathion والذي يؤثر على مجموعة واسعة من الحشرات، هذا بالإضافة إلى مركب Malathion والمستعمل بشكل كبير للقضاء على المن والذباب الأبيض، ومركب Dichlorovos المستخدم في مكافحة الذباب والبعوض في المنازل.

يمكن أن تنتقل هذه المبيدات مع الرياح وعبر الجريان السطحي كمياه الصرف الزراعي والصناعي وعبر الأنهار إلى البحار كما حدث في منطقة بحر الصين الشرقي في دراسات محلية على شاطئ جيلة لمصببات الأنهار Xiao *et al.* (2022; Darwish, 2022; ; Montuori *et al.*, 2022; al., 2021)، حيث تسبب المبيدات العضوية الفوسفورية **OPPs** (Organophosphorus pesticides) سمية تجاه بعض أنواع الأسماك مسببة اختلالاً في وظائف الغدد الصماء وكذلك تثبيطاً للمناعة، وتغيرات سلوكية، إضافة لأذية بعض الأعضاء كالكلب والكلبي (Zainuddin *et al.*, 2020)، هذا بالإضافة إلى إمكانية التراكم عبر السلسلة الغذائية وما تسببه من خطر على الصحة البشرية (Gilden *et al.*, 2010; Kiljanek *et al.*, 2011; Colovi *et al.*, 2013).

أهمية البحث وأهدافه:

يهدف هذا البحث إلى:

1. تحديد تراكيز بعض المبيدات العضوية الفوسفورية في المياه البحرية لشاطئ مدينة اللاذقية .
 2. دراسة التغيرات المكانية وتأثير الأنشطة البشرية على تراكيز المبيدات في المناطق المدروسة.
- تكمن أهمية هذا البحث في تحديد تراكيز بعض المبيدات الفوسفورية العضوية، ودراسة مدى انتشارها في المياه البحرية لشاطئ مدينة اللاذقية، فضلاً عن دراسة هذه المخلفات وأثرها على واقع المنطقة، تساهم عملية تقصي تراكيز الملوثات وتطوير الطرق المختلفة للكشف عنها وتحديدتها للوقوف عند الأثر البيئي السلبي الناتج عنها ووضع الحلول المناسبة للحد من تأثيرها، الأمر الذي يدفع الباحثين إلى إجراء الدراسات والأبحاث بشكل مستمر لتقييم تراكيزها وتحديد جودة النظام البيئي البحري (Islam and Tanaka, 2004; ; Tijjani *et al.*, 2016).

طرائق البحث ومواده:

مواقع الإعتيان:

تم جمع ثلاث عينات من المياه البحرية اللازمة لهذا البحث من كل مواقع من المواقع المدروسة المنتشرة على شاطئ مدينة اللاذقية في شتاء 2023 كما هو مبين في الجدول (1)، حيث تم توزيع مواقع الدراسة على خمس مناطق هي (الشكل 1):

مصب نهر الكبير الشمالي: يعد من الأنهار الطويلة ومياهه متأثرة بمخلفات الصرف الصحي والصناعي والنشاط الزراعي والتي تنتقل إلى مياه مباشرة دون معالجة تذكر وما يترتب على ذلك من أثار سلبية على نوعية المياه وجودتها.

مرفاً اللاذقية: منطقة مفتوحة عرضة للتيارات البحرية وذات نشاط بشري كثيف متمثل بحركة السفن وعمليات الشحن والتفريغ، هذا بالإضافة إلى عمليات تنظيف المستودعات.

منطقة افاميا: منطقة شبه مفتوحة عرضة للتيارات البحرية ذات طابع صخري عميق ومتأثرة بمصب صرف صحي.

منطقة المدينة الرياضية: شاطئ مفتوح يمتاز بأنه صخري على شكل مصاطب وتتناوب معه مساحات شاطئية رملية.

منطقة ساقية موسى: يعد رأس ابن هاني أكثر رؤوس الساحل السوري بروزاً، بذراعين رمليين بينهما منطقة ميناء صغير يستخدم لأعمال الصيد البحري، وفيه تصب قناة صرف صحي تدعى ساقية موسى (قناة صرف صحي منزلي)

جدول (1): مواقع أخذ العينات ورموز محطات المواقع من شاطئ مدينة اللاذقية

مواقع الإعتيان	رمز الموقع	Latitude N	longitude E
مصب نهر الكبير الشمالي	St1	35.443	35.825
مرفاً اللاذقية	St2	35.513	35.771
أفاميا	St3	35.62	35.733
المدينة الرياضية	St4	35.718	35.785
مصب ساقية موسى	St5	35.97	35.911



الشكل (1): يمثل مواقع الدراسة من شاطئ مدينة اللاذقية

الأجهزة و الأدوات الزجاجية :

- جهاز سكسوليه.
- فرن للتجفيف.
- جهاز مبخر دوار نوع BUCHI.
- سحاحة سعة 50 mL.
- دوارق وحجلات زجاجية سعة 500 mL.
- محاقن نوع Hamilton بسعة 20µL ميكرو لتر.
- تقانة الكروماتوغرافيا الغازية المتصلة بمطيافية الكتلة (GC-MS) من نوع Hewlett Packard - موديل 6890 المرتبط بمكشاف مطيافية الكتلة Hp 5970.

المذيبات والمواد الكيميائية المستخدمة:

- أسيتون Acetone نقاوة 99.9% إنتاج شركة Merck.
- ن- هكسان n-Hexane نقاوة 99.9% إنتاج شركة Merck.
- ميثانول Methanol نقاوة 99.9% إنتاج شركة Eurolab.
- كبريتات الصوديوم اللامائية Sodium Sulfate anhydrate إنتاج شركة Merck.
- فلوريسيل: Floricil (100/ 60 mesh) إنتاج شركة Merck.
- محاليل عيارية Stock solution للمبيدات الفوسفورية ونقاوة 99.9% من إنتاج شركة SIGAMA ALDRICH للمبيدات التالية: Azinphosmethyl, Chlorpyrifos, Chlorthion, Coumaphos, Diazinon, Dichlorvos, Ethion, Malathion, Naled, Disulfon, Methylparathion.

استخلاص المبيدات:

- تم استخلاص المبيدات الفوسفورية العضوية من المياه البحرية بالاعتماد على طريقة الاستخلاص حسب الطرق العالمية المتبعة في مخابر الوكالة الدولية لهئية الطاقة الذرية (IAEA, 1997) كما يلي:
- أخذ 11 من العينة المائية ووضعت في قمع الفصل، ثم أضيف إليها 80mL من نظامي الهكسان. تم عملية هز وتحريك بهدف فصل جيد، ثم تم أخذ الخلاصة العضوية.
 - تم تبخير الخلاصة باستخدام جهاز المبخر الدوار عند درجة حرارة 30°C حتى الحجم 15ml ، ثم رُكزت الخلاصة حتى الحجم 5ml بواسطة تيار لطيف من الأتوت العالي النقاوة.

تنقية العينات

تمت تنقية وفصل المبيدات الفوسفورية في العينات باستخدام عمود كروماتوغرافي تقليدي معبأ بـ 15g (60-100 mesh) من الفلوريسيل المنشط بدرجة حرارة 130°C لمدة 12h والمخل بحوالي 5% ماء مقطر منزوع الشوارد، حيث وُضِع على سطح الطبقة العلوية للعمود 1g من كبريتات الصوديوم اللامائية لمنع تشوه سطح العمود، يمرر 1ml من العينة عبر العمود وباستخدام مزيج هكسان: إيثيل أسيتات (25:75) بحجم 30mL كطور متحرك تضم كل من المبيدات الآتية:

Azinphosmethyl, Chlorpyrifos, Chlorthion, Coumaphos, Diazinon, Dichlorvos, Ethion, Malathion, Naled, Disulfon, Methylparathion.

يتم تبخير الخلاصة حتى حجم 1ml باستخدام المبخر الدوار أولاً، ثم تيار لطيف من الآزوت عالي النقاوة، بعدها العينات في المجمدة حتى إجراء التحليل بتقانة GC/MS (Kathryn *et al.*, 2000) الشروط التحليلية: تحديد مركبات الخلاصة المُحضرة بواسطة GC/MS:

تم التحليل الكيفي والكمي للخلاصات النهائية للعينات المدروسة باستخدام تقانة الكروماتوغرافيا الغازية المتصلة بمطيافية الكتلة (GC-MS) من نوع Packard Hewlett - موديل 6890 المرتبط بمكشاف مطيافية الكتلة Hp 5970، ويعمل بنظام درجة حرارة ثابتة، ونظام البرمجة الحرارية. تمَّ استخدام عمود شعري من الزيوت السيليكونية من نوع (DB-5) الطور الساكن 5% فينيل ميثيل السليكون، أبعاده 30 m × 0.32 mm. i. d. وتبلغ سماكة الطور الساكن 0.25µm. استخدم غاز الهيليوم الحامل نقاوته 99.99% بسرعة تدفق قدرها 2ml/min، وأجريت عملية الفصل وفق البرنامج الحراري الآتي:

70 C° $\xrightarrow{4\text{ }^{\circ}\text{C/min}}$ 280°C Iso thermal (20min)

حقنت العينات بتقانة split وبلغت درجة حرارة الحاقن 250 °C ، حجم الحقن مقداره 1µl من مستخلص كل عينة باستخدام حاقن آلي ميكروي بهدف التحليل. وحددت تراكيز المبيدات الفوسفورية وفق العلاقة:

$$C(\text{ng/l}) = \frac{R_f \cdot A \cdot V_{\text{ext}}}{V \cdot V_{\text{inj}}}$$

Rf: عامل الاستجابة للمركب العياري
V_{inj}: حجم العينة المحقونة (µL)
V_{ext}: حجم الخلاصة (µL)
V: حجم العينة المائية (L)
A: مساحة قمة المبيد

النتائج والمناقشة:

تم كشف وتحديد مزيج من المبيدات الفوسفورية العضوية في العينات المأخوذة من المناطق من المواقع الخمسة المنتشرة على شاطئ مدينة اللاذقية في شتاء 2021.

• المنطقة الأولى مصب نهر الكبير الشمالي:

أظهرت النتائج تنوع في عدد المركبات المبيدات الفوسفورية العضوية في المياه البحرية لمصب نهر الكبير الشمالي (جدول 2)، حيث سجل مركب Dimethoate أعلى التراكيز (26.592µg/l)، يليه كل من المركبات Diazinon, Movinophose و Malathion Azenophose- Methyl (3.634µg/l, 5.523µg/l, 3.562µg/l) على التوالي، في حين كانت التراكيز دون عتبة الكشف (Not Detected :ND) لكل من المركبات التالية: Ethion, Naled, Disulfaton و Methyl-Parathion. بلغت التراكيز الاجمالية للمبيدات الفوسفورية في هذه المنطقة (39.899 µg/l).

الجدول (2): تراكيز المبيدات الفوسفورية العضوية ($\mu\text{g/l}$) في منطقة مصب نهر الكبير الشمالي.

Compound	Concentration ($\mu\text{g/l}$)
Naled	ND
Ethion	ND
Dimethoate	26.592
Disulfaton	ND
Azenophose- Methyl	3.562
Dichlorovose	ND
Movinophose	3.634
Diazinon	5.523
Methyl-Parathion	ND
Malathion	0.588
Total pesticides	39.899

ND : Not Detected (أقل من حدود الكشف)

ساهم استخدام المبيدات الفوسفورية في الأنشطة البشرية المختلفة بشكل عام والأنشطة الزراعية المنتشرة على جانبي النهر بشكل خاص، هذا بالإضافة إلى الأنشطة الصناعية المنتشرة على طول النهر والتي تستخدم مثل هذه المركبات فيها في انتقال هذه المبيدات إلى المياه النهرية نتيجة عمليات السقاية ومن مخلفات مياه الصرف إلى النهر، هذا بالإضافة إلى مياه الأمطار وما تنقله من هذه المبيدات إلى النهر ومن ثم إلى المستقر النهائي وهو البيئة البحرية.

• المنطقة الثانية مرفأ اللاذقية:

بشكل عام، لوحظ ارتفاع تراكيز المبيدات الفوسفورية التي رصدت في هذه المنطقة (جدول 3)، حيث بلغت التراكيز الإجمالية قيمة مرتفعة ($111.115 \mu\text{g/l}$) مقارنة مع منطقة مصب نهر الكبير الشمالي سجل مركب Diazinon أعلى التراكيز ($71.302 \mu\text{g/l}$)، يليه بالمرتبة الأقل كل من المركبات Movinophose و Dimethoate ($16.413 \mu\text{g/l}$ و $11.313 \mu\text{g/l}$ على التوالي)، في حين سجلت أقل القيم للمركبات التالية : Malathion , Azenophose- Methyl و Disulfaton ($5.512 \mu\text{g/l}$, $5.473 \mu\text{g/l}$ و $1.102 \mu\text{g/l}$ على التوالي) ، في حين كانت التراكيز لكل من المركبات التالية: Ethion , Naled و Methyl-Parathion و Dichlorovose. دون عتبة الكشف (Not Detected :ND).

الجدول (3) تراكيز المبيدات الفوسفورية العضوية ($\mu\text{g/l}$) في منطقة مرفأ اللاذقية.

Compound	Concentration ($\mu\text{g/l}$)
Naled	ND
Ethion	ND
Dimethoate	11.313
Disulfaton	1.102
Azenophose- Methyl	5.473
Dichlorovose	ND
Movinophose	16.413
Diazinon	71.302

Methyl-Parathion	ND
Malathion	5.512
Total pesticides	111.115

أظهرت النتائج بشكل واضح تنوع المركبات في المياه البحرية لموقع المرفأ، مما يؤكد على أن هذه المبيدات ممكن أن تصل إلى البنية البحرية من الأنشطة البشرية المختلفة في هذا الموقع من عمليات الشحن والتعبئة و تكييف المستودعات وبقايا التفريغ للبواخر وما تحمله من مواد ومضادات للآفات الصحية ومن مياه الصرف الصحي من جهة، هذا بالإضافة إلى حركة الكتل المائية البحرية وما تحمله من هذه الملوثات من جهة أخرى.

• **منطقة الثالثة أفاميا:**

أظهرت النتائج تنوع في مركبات المبيدات في المياه البحرية لمنطقة أفاميا مع تسجيل قيم منخفضة (جدول 4) مقارنة مع المحطات السابقة (مصب نهر الكبير الشمالي والمرفأ)، هذا بالإضافة إلى أن القيم الإجمالية للمركبات (4.457µg/l) صغير، مما يؤكد أن مصادر هذه المركبات في هذا الموقع محدودة (مياه الصرف الصحي وما تحمله التيارات البحرية).

سجل مركب Naled و Dichlorovose أعلى القيم (2.224µg/l و 1.602 µg/l على التوالي)، وتليها المركبات Diazinon، Azenophose- Methyl و Disulfaton (0.377µg/l ، 0.161µg/l و 0.093µg/l على التوالي)، في حين كانت تراكيز باقي المركبات دون حد الكشف.

الجدول (4) تراكيز المبيدات الفوسفورية العضوية (µg/l) في منطقة أفاميا.

Compound	Concentration (µg/l)
Naled	2.224
Ethion	ND
Dimethoate	ND
Disulfaton	0.093
Azenophose- Methyl	0.161
Dichlorovose	1.602
Movinophose	ND
Diazinon	0.377
Methyl-Parathion	ND
Malathion	ND
Total pesticides	4.457

منطقة المدينة الرياضية:

بينت النتائج تنوع كبير في عدد المركبات التي تم تحديد تراكيزها في المياه البحرية لهذا الموقع (جدول 5)، على الرغم من هذا الموقع بعيد نسبياً عن مصادر التلوث المباشر، الأمر الذي يشير إلى إمكانية انتشار هذه الملوثات مع حركة التيارات البحرية وحركة الكتل المائية إلى هذه المنطقة. تمثل غالبية الرياح السائدة في الساحل جنوبية غربية،

الأمر الذي يساهم في انتقال الملوثات بشكل عام بما فيها المبيدات الفوسفورية العضوية من المواقع الملوثة باتجاه المواقع الأخرى وهذا ما يفسر الانخفاض في تراكيز المركبات بشكل عام والتراكيز الإجمالية بشكل خاص. لوحظ أن مركب Naled سجل أعلى التراكيز (0.753µg/l)، مقارنة ببقية المركبات، Movinophose, Disulfaton, Azenophose- Methyl, Diazinon, و Ethion, (0.074µg/l, 0.064µg/l و 0.063µg/l 0.051µg/l و 0.011µg/l على التوالي)، في حين كانت بقية المركبات دون عتبة الكشف.

الجدول (5) تراكيز المبيدات الفوسفورية العضوية (µg/l) في منطقة المدينة الرياضية.

Compound	Concentration (µg/l)
Naled	0.753
Ethion	0.011
Dimethoate	ND
Disulfaton	0.063
Azenophose- Methyl	0.051
Dichlorovose	0.142
Movinophose	0.064
Diazinon	0.074
Methyl-Parathion	ND
Malathion	ND
Total pesticides	1.158

مصّب ساقية موسى:

تتأثر المياه البحرية في منطقة مصّب ساقية موسى بقناة صرف صحي (منزلي وصناعي زراعي)، هذا بالإضافة إلى التأثير بالنشاط الزراعي المنتشر في المنطقة التي يمر بها هذا المجرى، كل هذه العوامل ساهمت في التنوع الكبير لمركبات المبيدات الفوسفورية العضوية في هذا الموقع (جدول 6). لوحظ أن مركبات Dimethoate, Methyl-Parathion و Malathion كانت دون حد الكشف، في حين ارتفع تركيز مركب Naled و Dichlorovose (1.582µg/l و 0.591 µg/l على التوالي)، في حين كانت تراكيز بقية المركبات متقاربة إلى أعلى من التراكيز التي سجلت في منطقة المدينة الرياضية بالنسبة للمركبات Diazinon, Movinophose, Disulfaton, و Ethion, (0.223µg/l, 0.205µg/l و 0.0058µg/l 0.043µg/l و 0.012µg/l على التوالي).

الجدول (6) تراكيز المبيدات الفوسفورية العضوية (µg/l) في منطقة المدينة الرياضية.

Compound	Concentration (µg/l)
Naled	1.582
Ethion	0.012
Dimethoate	ND
Disulfaton	0.043
Azenophose- Methyl	0.058
Dichlorovose	0.591

Movinophose	0.205
Diazinon	0.223
Methyl-Parathion	ND
Malathion	ND
Total pesticides	2.714

أظهرت النتائج أن أكثر المواقع ارتفاعاً للتراكيز الإجمالية للمبيدات الفوسفورية العضوية في المياه البحرية كانت في موقعي مصب نهر الكبير الشمالي والمرفاً الأمر الذي يؤكد على الدور الكبير الذي تلعبه الأنشطة الزراعية بوصول مثل هذه المركبات إلى البيئة البحرية عبر مجرى النهر في الموقع الأول من جهة، وإلى المساهمة الكبيرة لمياه الصرف الصحي (المنزلي والصناعي) والأنشطة البشرية المختلفة في كلا الموقعين من جهة أخرى. لوحظ تنوع في المركبات المبيدات في المياه البحرية لموقعي مصب ساقية موسى وأفاميا المتأثرتين بشكل كبير بمياه الصرف الصحي والنشاط الزراعي للموقع الأول وبمياه الصرف الصحي فقط للموقع الثاني. سجلت أقل القيم للمبيدات في المياه البحرية لموقع المدينة الرياضية البعيدة نسبياً عن مصادر التلوث المباشر، الأمر الذي يؤكد على الدور الذي تلعبه التيارات البحرية في انتقال الملوثات.

الاستنتاجات والتوصيات:

- أظهرت النتائج أن منطقتي مصب نهر الكبير الشمالي ومنطقة مرفاً اللاذقية هي أكثر المناطق المدروسة ارتفاعاً لتراكيز هذه الملوثات الأمر الذي يشير إلى تأثير هذه المنطقة بقنوات الصرف الصحي (المنزلي والصناعي) التي تصب بشكل مباشر فيها بالإضافة للنشاط الزراعي في المناطق المحيطة.
- بشكل عام لوحظ أن مركب Diazinon هو الأكثر تواجداً في المياه البحرية للمواقع المدروسة من بين المبيدات الفوسفورية العضوية الأخرى.
- سجلت أعلى التراكيز لمركب Dimethoat في المياه البحرية لمصب نهر الكبير الشمالي، ولمركب Diazinon في منطقة المرفاً.
- لوحظ أن منطقة المدينة الرياضية هي أقل المناطق المدروسة تراكيز لهذه الملوثات نتيجة انخفاض النشاط الزراعي في المناطق المحيطة بها، في حين سجلت أعلى القيم في منطقة مصب نهر الكبير الشمالي والمرفاً.
- ضرورة الاستمرار في برامج المراقبة البيئية لمناطق أخرى من الشواطئ السورية ذات الأنشطة البشرية المختلفة للوقوف على واقع جودة البيئة البحرية من جهة، والعمل الجاد على التخفيف من التلوث عن طريق اقتراح وإيجاد الطرق المثلى للتخفيف من هذه الملوثات من جهة أخرى.

References:

1. ABD AL MEGID, A.; MEGID, E.; ABD, M.E.; FATAH, A.; EL, A.; EL, Y.; MOUSTAFA, M.M.A. and DAWOOD, M.A.O. Ecotoxicology and environmental safety impact of pyrethroids and organochlorine pesticides residue on IGF-1 and CYP1A genes expression and muscle protein patterns of cultured Mugil capit, *Ecotoxicol. Environ. Saf.*, 2020, 188. 109876
2. AHMED, K.; RASHID, H.; PEETERS, E.T.H.M.; BOSMA, R.H. and VAN DEN BRINK, P.J. Chemosphere Environmental monitoring and risk assessment of organophosphate pesticides in aquatic ecosystems of north-west Bangladesh, *Chemosphere* 2018, 206, pp: 92-100.
3. AJIBOYE, O. T., ; OLADOYE, O. P., ; OLUWABUKUNMI, A. C. and AKINSOLA, O. G. Organophosphorus pesticides: Impacts, detection and removal strategies, *Environmental Nanotechnology, Monitoring & Management.* 2022, 17, 100655, ISSN 2215-1532.
4. BONEVA, I.,; SPASKA YANEVA, S. and DANALEV, D. Development and validation of method for determination of organophosphorus pesticides traces in liver sample by GC-MS/MS-ion trap 2p *Acta Chromatographica.* 2021, 33 (2),PP: 188–194
5. BOSE, S., ; P. SENTHIL KUMAR, P. S. and DAI-VIET N. V, A review on the microbial degradation of chlorpyrifos and its metabolite TCP, *Chemosphere.* 2021, 283, 131447, ISSN 0045-6535.
6. CCANCCAPA, A.,; MASIÁ, A.,; NAVARRO-ORTEGA, A.; PICÓ, Y. and BARCELÓ, D. Pesticides in the Ebro River basin: Occurrence and risk assessment, *Environmental Pollution.* 2016, 211, PP: 414-424.
7. CHEN, J., ; GUO, Z., ; XIN, Y., ; SHI, Y., ; LI, Y., ; GU, Z., ; ZHONG, J., ; GUO, X. and ZHANG, L. Preparation of efficient, stable, and reusable copper-phosphotriesterase hybrid nanoflowers for biodegradation of organophosphorus pesticides, *Enzyme and Microbial Technology,* Volume 146, 2021, 109766, ISSN 0141-0229.
8. COLOVIC, M. B.; KRSTIC, D. Z.; LAZAREVIC-PASTI, T. D.; BONDZIC, A. M. and VASIC, V. M. Acetylcholinesterase inhibitors: pharmacology and toxicology. 2013, 11, 3, PP: 315-335.
9. DARWISH, M_N. Study of some organophosphorus pesticides in the coastal sediments of Jableh city. Master degree, Higher Institute of Marine Research. 2022. Page. 42.
10. FULTON , M. H, and KEY, P. B. Acetylcholinesterase inhibition in estuarine fish and invertebrates as an indicator of organophosphorus insecticide exposure and effects. *Environ Toxicol Chem.* 2001, 20, 1, pp: 37-45.
11. GILDEN, R. C.; HUFFLING, K. and SATTLER, B. Pesticides and health risks. *J. Obstet. Gynecol. Neonatal Nurs.* 2010, 39, 11, PP: 103-110.
12. IAEA. Determination of selected organophosphorous contaminants in marine sediments 1997; p 3-12.
13. ISLAM, Md. S. and TANAKA , M. Impacts of pollution on coastal and marine ecosystems including coastal and marine fisheries and approach for management: a review and synthesis *Marine Pollution Bulletin.* 2004, 48, Pp: 624-649
14. JAYARAJ, R.; MEGHA, P. and SREEDEV, P. Organochlorine pesticides, their toxic effects on living organisms and their fate in the environment, *Interdiscipl. Toxicol.,* 2016, 9, pp: 90-100.

15. KATHRYN, L.; CREPEAU1 , L.; BAKER , M. and KATHRYN, M. Method of Analysis and Quality-Assurance Practices for Determination of Pesticides in Water by solid-Phase Extraction and Capillary-Column Gas Chromatography/Mass Spectrometry at the U.S. Geological Survey California District Organic Chemistry Laboratory, Open-File Report, 2000, Page. 25. Sacramento, California.
16. KILJANEK, T.; NIEWIADOWSKA, A. and SEMENIUK, S. Determination of organophosphorus pesticide residues in the liver by gas chromatography with flame photometric detection. Bull. Vet. Inst. Pulawy. 2011, 55, PP: 731-736.
17. LIU, H., ; CHEN, P., ; LIU, Z., ; LIU, J., ; JIANGLE YI, J., ; XIA, F. and ZHOU, C. Electrochemical luminescence sensor based on double suppression for highly sensitive detection of glyphosate, Sensors and Actuators B: Chemical, Volume 304, 2020, 127364, ISSN 0925-4005.
18. MICHAEL H. FULTON and PETER B. Acetyl cholinesterase inhibition in estuarine fish and invertebrates effects Environmental Toxicology and Chemistry, 2001, 20(1), pp: 37–45.
19. MONTUORI P, DE ROSA E, DI DUCA F, DE SIMONE B, SCIPPA S, RUSSO I, SORRENTINO M, SARNACCHIARO P, TRIASSI M. *Occurrence, Distribution, and Risk Assessment of Organophosphorus Pesticides in the Aquatic Environment of the Sele River Estuary, Southern Italy.* Toxics. 2022; 10, 7, pp:377.
20. MURPHY, S. Toxic effects of pesticides. In Klaasen C, Amdur M, Doull J, eds, *Casarett and Doull's Toxicology: The Basic Science of Poisons.* Macmillan, New York, NY, USA, 1986, pp: 519–558.
21. QIAO, C., ; WANG, C., ; PANG, R., ; TIAN, F., ; HAN, L., ; GUO, L., ; LUO, J., ; LI, J., ; PANG, T., ; XIE, H. and FANG, J. Environmental behavior and influencing factors of glyphosate in peach orchard ecosystem, Ecotoxicology and Environmental Safety. 2020, 206, 111209, ISSN 0147-6513
22. SABRA, F.S. and EL-DEEB MEHANA, E.-S. *Pesticides toxicity in fish with particular reference to insecticide,* Asian J. Agric. Food Sci., 2015, 3, PP: 2321–1571.
23. SHAO, Q., ; JIANG, C., ; CHEN, X., ; WANG A, LU L, CHEN, L. and LU, H. Sensing of organophosphorus pesticides by fluorescent complexes based on purine-hydrazone receptor and copper (II) and its application in living-cells imaging, Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy. 2023, 296, ISSN 1386-1425.
24. TIJJANI, A., 1 BASHIR, K. A., ; MOHAMMED, I., ; MUHAMMAD, A. ; GAMBO, A. and MUSA, H. BIOPESTICIDES FOR PESTS CONTROL: A REVIEW. Journal of Biopesticides,. 2016, 3, 1, PP: 6-13.
25. XIAO, K., ; ZHU, N., ; LU, Z., ; ZHENG, H., ; CUI, C., ; GAO, Y., GAO, Y., ; MENG, X., ; LIU, Y. ; CAI, M. Distribution of eight organophosphorus pesticides and their oxides in surface water of the East China Sea based on high volume solid phase extraction method, Environmental Pollution. 2021, 279, 116886, ISSN 0269-7491,
26. ZAINUDDIN, A.H.; WEE, S.Y.; ARIS, A.Z. Occurrence and potential risk of organophosphorus pesticides in urbanised Linggi River, Negeri Sembilan, Malaysia. Environ. Geochem. Health 2020, 42, PP: 3703–3715.