

## Determination of the Concentrations of some Organophosphorus Pesticides in the Muscle Tissue of Exotic Fish (*Siganus rivlatus*) Spread on the Beach of Latakia City

Dr. Hussam Alddin Laika\*

(Received 12 / 7 / 2023. Accepted 29 / 10 / 2023)

### □ ABSTRACT □

This research focused on determining the concentrations of some organophosphorus pesticides in the muscle tissue of exotic fish (*Siganus rivlatus*) in five different areas of the coast of Latakia city (northern estuary of the Kabir River, port, Afamia, Sports City and Sakiet Musa) in winter 2023.

A significant increase in the total concentrations of organophosphorus pesticides was observed in fact significantly affected by wastewater and agricultural activities, commercial activity at the port site ( $6895 \pm 35.12\text{ng/g}$ ), the northern estuary of the Kabir River ( $3243.71 \pm 32.1\text{ng/g}$ ), the Afamia site ( $1161.62 \pm 34.67\text{ng/g}$ ) and the Sakiet Moussa estuary site ( $774.41 \pm 33.75\text{ng/g}$ ) in increasing their concentrations in the muscle tissues of sandy exotic fish compared to the Sports City site ( $169.75 \pm 29.38\text{ng/g}$ ) relatively far from sources Direct pollution.

The results showed a high values of the standard deviation coefficient between the fish of each site on the one hand, and between the fish of different sites on the other hand, which can be attributed to the effect of both the feeding pattern (herbivorous fish Thus the accumulation of these pesticides across the food chain), in addition to the different morphological characteristics of the studied fish (height and weight) and the age of the fish in the different concentrations of these pesticides, This was confirmed by the strong correlations between concentrations and the length and weight of the fish studied.

The accumulation of organophosphorus pesticides across the food chain in the muscle tissue of the sand exotic fish (*Siganus rivlatus*) being lipophilic has negative consequences on fish on the one hand, in addition to the negative effects on the top of the pyramid in this food chain, which is human, which leads to serious diseases and significant negative effects on it.

**Keywords:** organophosphorus pesticides, *Siganus rivlatus*), Coastal of Latakia.

**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- Latakia- Syria. hussameddinlaika@gmail.com

## تحديد تراكيز بعض المبيدات الفوسفورية العضوية في النسيج العضلي لأسماك الغريبة (*Siganus rivlatus*) المنتشرة على شاطئ مدينة اللاذقية

د. حسام الدين كريم لايقة\*

تاريخ الإيداع 12 / 7 / 2023. قَبْلَ للنشر في 29 / 10 / 2023

### □ ملخص □

ركز هذا البحث على تحديد تراكيز بعض المبيدات الفوسفورية العضوية في النسيج العضلي لأسماك الغريبة (*Siganus rivlatus*) في خمس مناطق مختلفة من شاطئ مدينة اللاذقية (مصب نهر الكبير الشمالي، المرفأ، أفاميا، المدينة الرياضية وساقية موسى) في شتاء 2023.

لوحظ ارتفاع واضح للتراكيز الإجمالية للمبيدات الفوسفورية العضوية في المواقع المتأثرة بشكل كبير بمياه الصرف الصحي والأنشطة الزراعية والنشاط التجاري في كل من موقع المرفأ ( $6895 \pm 35.12\text{ng/g}$ )، ومصب نهر الكبير الشمالي ( $3243.71 \pm 32.1\text{ng/g}$ )، موقع أفاميا ( $1161.62 \pm 34.67\text{ng/g}$ ) وموقع مصب ساقية موسى ( $774.41 \pm 33.75\text{ng/g}$ ) والذي ساهم في زيادة تراكيزها في النسيج العضلي لأسماك الغريبة الرملية مقارنة مع موقع المدينة الرياضية ( $169.75 \pm 29.38\text{ng/g}$ ) البعيدة نسبياً عن مصادر التلوث المباشر.

بينت النتائج ارتفاع قيم معامل الانحراف المعياري لتراكيز المبيدات بين أسماك كل موقع من جهة، وبين أسماك المواقع المختلفة، من جهة أخرى، والذي يمكن أن يعزى إلى أثر كل من نمط التغذية (الأسماك عاشبة وبالتالي تراكم هذه المبيدات عبر السلسلة الغذائية)، هذا بالإضافة إلى اختلاف الخصائص المورفولوجية للأسماك المدروسة (الطول والوزن) وعمر الأسماك في اختلاف تراكيز هذه المبيدات وهذا ما أكدته علاقات الارتباط القوية بين التراكيز ووزن الأسماك المدروسة.

تراكم المبيدات الفوسفورية العضوية عبر السلسلة الغذائية في النسيج العضلي لأسماك الغريبة الرملية (*Siganus rivlatus*) كونها محبة للدهون ذو نتائج سلبية على الأسماك من جهة، إضافة إلى التأثيرات السلبية على رأس الهرم في هذه السلسلة الغذائية وهو الإنسان مما يؤدي إلى حدوث أمراض خطيرة وآثار سلبية كبيرة عليه.

**الكلمات المفتاحية:** المبيدات العضوية الفوسفورية، الأسماك الغريبة الرملية (*Siganus rivlatus*)، شاطئ اللاذقية.

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



CC BY-NC-SA 04

\*أستاذ مساعد - قسم الكيمياء البحرية - المعهد العالي للبحوث البحرية - جامعة تشرين - اللاذقية، سورية.  
hussameddinlaika@gmail.com

## مقدمة:

يعد التلوث المائي أحد الاهتمامات الرئيسية في جميع أنحاء العالم، فقد سببت الأنشطة البشرية المختلفة بوصول مجموعة واسعة من الملوثات إلى النظم البيئية المائية ما نتج عنه تلوث مائي خطير (Rainbow, 1995; Fulton and Key, 2001; Albano et al., 2021; Islam et la 2022). أدت المستويات المرتفعة من الملوثات (مبيدات الآفات، المعادن الثقيلة، والجسيمات البلاستيكية.. إلخ) في النظم البيئية المائية إلى إثارة مخاوف الباحثين على مستوى العالم (Costa, 1987; Santana et al., 2020; Hasan et la 2023) لما سببته من أضرار كبيرة للعديد من الأنواع السمكية، وخصوصاً الملوثات المتعلقة بمبيدات الآفات الزراعية (Murphy, 1986; Ahmed et al., 2018; Abd et la 2020).

تختلف المبيدات من حيث شدتها السمية اختلافاً كبيراً وفقاً لأنواعها وأشكالها وأنواع الكائنات الحية المعرضة لها، حيث يؤثر التسمم بالمبيدات على الأسماك إما بشكل مباشر مسبباً موت عدد كبير منها أو موت الكائنات الحية التي تتغذى عليها تلك الأسماك، أو بشكل غير مباشر من خلال الآثار السلبية للمبيدات على معدل نمو وحياتة الأسماك. ذكرت العديد من الدراسات أن مبيدات الآفات المختلفة التي تنتمي إلى مجموعات الكلورين العضوي (مثل الألدرين Aldrin) والفوسفور العضوي (مثل الملاثيون Malathion) تسبب موت الأسماك التي تتعرض لها (Sabra et al., 2015; Jayaraj et la 2016).

تعد مبيدات العضوية الفسفورية (**Organophosphorous Pesticides : OPPs**) عبارة عن مجموعة من المبيدات المستخدمة على نطاق واسع في الأنشطة الزراعية لمكافحة الآفات، وهي مجموعة ذات أهمية كبيرة في دراسات السمية البيئية لأنها تمثل حوالي 50% من الاستخدام العالمي لمبيدات الآفات (Derache, 1977; Alexander et al., 2016; Ogasawara et la 2017). عادة ما تكون OPPs عبارة عن أميدات أو استرات أو مشتقات ثيول من الفوسفوريك أو حمض الفوسفونيك. يتم تحليلها بسهولة وبالتالي لا تستمر في البيئة لفترة طويلة جداً. ومع ذلك فإن سميتها المختلفة (تعمل كمثبطات إنزيم أستيل كولينستراز في الجملة العصبية) وكذلك إمكانية التراكم في السلسلة الغذائية يمكن تسبب خطراً على صحة الإنسان (Gilden et al., 2010; Kiljanek et al., 2011; Colovi et al., 2013; Boneva et al., 2020).

يؤثر تعرض الأسماك لمبيدات الآفات المختلفة على إنتاج أنواع الأكسجين التفاعلية (Reactive Oxygen Species) والجذور الحرة (Sultatos, 1994; Uner et al., 2006; Covantes et la 2019) والتي تساهم بشكل كبير في تدمير البنية الخلوية الطبيعية للأنسجة المختلفة، مؤدية إلى العديد من أمراض الأنسجة في الأسماك (Sepici et al., 2009). كما تقلل عملية الفسفرة (Phosphorylation) لبروتينات الخلايا بواسطة المبيدات العضوية الفوسفورية من فرصة ترميم الأنسجة بشكل كبير (Das et al., 2000)، وتؤدي بعض أنواع المبيدات الفوسفورية العضوية إلى تشوهات للأسماك في مرحلة اليرقات في شكل الرأس غير المنتظم، وتقوس الجسم، وتقرح الأنسجة، وزيادة في معدلات نفوقها (Habib and DiGulio, 1991; Shahjahan et al., 2017).

## أهمية البحث وأهدافه:

يهدف هذا البحث إلى:

1. تحديد تراكيز بعض المبيدات العضوية الفوسفورية في النسيج العضلي لأسماك الغريبة الرملية (*Siganus rivlatus*) في مناطق مختلفة من شاطئ مدينة اللاذقية .
  2. تقييم الخطر البيئي الناتج عن تراكم هذه المبيدات في الأسماك المدروسة.
- تتم أهمية هذا البحث في تحديد تراكيز بعض المبيدات الفوسفورية العضوية ودراسة مدى تراكمها في النسيج العضلي لأسماك الغريبة الرملية في شاطئ مدينة اللاذقية. إن تقييم تراكيز الملوثات في الأسماك يعد مؤشراً مناسباً لرصد التلوث البيئي لأنها تركز الملوثات في أنسجتها مباشرة من المياه، وكذلك من خلال نظامها الغذائي، مما يتيح تقدير انتقال الملوثات عبر الشبكة الغذائية ومن ثم فإن البيانات المتعلقة بوجود المبيدات الفوسفورية العضوية في الأسماك، ولا سيما أنواع الأسماك الصالحة للطعام، لا تكتسب أهمية من المنظور البيئي فحسب، بل أيضاً من منظور الصحة البشرية.

## طرائق البحث ومواده:

### مواقع الاعتيان:

تم أخذ ثلاث عينات من أسماك الغريبة اللازمة لهذا البحث (الشكل 1) من كل مواقع من المواقع المدروسة المنتشرة على شاطئ مدينة اللاذقية في شتاء 2023 (الجدول 1)، حيث تم توزيع مواقع الدراسة على خمس مناطق (الشكل 2):

- **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 آثار سلبية على نوعية المياه وجودتها.
  - **مرفأ اللاذقية:** منطقة مفتوحة عرضة للتيارات البحرية وذات نشاط بشري كثيف متمثل بحركة السفن وعمليات الشحن والتفريغ، هذا بالإضافة إلى عمليات التي تتم من تنظيف المستودعات وعمليات استخدام المبيدات في التعقيم والقضاء على الحشرات والقوارض.
  - **منطقة أفاميا:** 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 وعرضة للتيارات البحرية بشكل مستمر .
  - **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) .
- سمكة الغريبة الرملية (*Siganus rivlatus*): هو سمك سمين و له شفاه غليظة، ينتمي الى عائلة الشبوطيات، تعد من الأسماك العاشبة حيث تعتمد في غذائها على الأعشاب و الطحالب.

الشكل (1): السمكة الغريبة الرملية (*Siganus rivlatus*)

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
مرفأ 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 (2): 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.
- تولوين Toluene 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 النسيج العضلي لأسماك الغريبة الرملية بالاعتماد على دراسة (Boneva *et al.*, 2020) كما يلي:
- تم أخذ 10g من النسيج العضلي للأسماك المدروسة وتطحن بالخلاط إلى قطع صغيرة جداً، ثم يضاف إليها كبريتات الصوديوم اللامائية وتمزج جيداً بالخلاط حتى الوصول إلى تمام التجانس.
- تم وضع العينات في خرطوشة جهاز سكسوليه، ثم أضيف إليها 150 mL من التلوين - نظامي الهكسان (50:50).
  - تم تبخير الخلاصة باستخدام جهاز المبخر الدوار عند درجة حرارة 30°C حتى الحجم 10ml، بعدها يضاف إلى الخلاصة 5ml من الهكسان وتنتقل إلى حوالة سعة 50ml.
  - يضاف للعينة 5ml من أسيتونتريل وتكرر العملية بالإضافة مرتين.
  - توضع الخلاصة بجهاز الطرد المركزي عند عدد دورات 2000 دورة بالدقيقة، الأمر الذي يؤدي إلى فصل طبقة هكسان عليا وطبقة أسيتونتريل السفلى.
  - تؤخذ طبقة أسيتونتريل وتبخر حتى تمام الجفاف بواسطة تيار لطيف من الأزوت العالي النقاوة.

#### تنقية العينات

تمت تنقية وفصل المبيدات الفوسفورية في العينات باستخدام عمود كروماتوغرافي تقليدي معبأ بـ 15g (mesh 60/100) من الفلوريسيل المنشط بدرجة حرارة 130°C لمدة 12h والمخمل بحوالي 5% ماء مقطر منزوع الشوارد، حيث وُضع على سطح الطبقة العلوية للعمود 1g من كبريتات الصوديوم اللامائية لمنع تشوه سطح العمود، تمرر العينة المذابة عبر العمود ويضاف 10ml في الأسيتونتريل عبر العمود كطور متحرك. تجمع قطعة واحدة تضم كل من المبيدات الآتية:

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

يتم تبخير الخلاصة حتى حجم 1ml باستخدام المبخر الدوار أولاً، ثم تيار لطيف من الآزوت عالي النقاوة، بعدها وضعت العينات في المجمدة حتى إجراء التحليل بتقانة GC/MS (Kathryn *et al.*, 2000) الشروط التحليلية: تحديد مركبات الخلاصة المحضرة 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، الذي يعمل بنظام درجة حرارة ثابتة، ونظام البرمجة الحرارية. تم 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 كغاز حامل نقاوته 99.99% بسرعة تدفق قدرها 2ml/min، وأجريت عملية الفصل وفق البرنامج الحراري الآتي:

70 °C → 4 °C/min → 280 °C Iso thermal (20min)

حققت 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:

$$C(\mu\text{g/l}) = \frac{R_f \cdot A \cdot V_{\text{ext}}}{W_d \cdot V_{\text{inj}}}$$

**Rf**: عامل الاستجابة للمركب العياري **V<sub>inj</sub>**: حجم العينة المحقونة (µL)  
**V<sub>ext</sub>**: حجم الخلاصة (µL) **W<sub>d</sub>**: وزن العينة الجافة (g)، حيث تم حساب نسبة الرطوبة في العينات وفق

طريقة Ben- Dor & Banin عام (1989).

**A**: مساحة قمة المبيد

### النتائج والمناقشة:

تم تحديد تركيز مزيج من المبيدات الفوسفورية العضوية في العينات المأخوذة من المناطق الخمسة الموزعة على شاطئ مدينة اللاذقية، موضحاً النتائج وفق التراكيز الوسطية للمبيدات الفوسفورية العضوية لثلاث عينات سمكية من كل موقع مع الانحراف المعياري.

• المنطقة الأولى مصب نهر الكبير الشمالي:

سجل مبيد Naled أعلى تركيز (2610 ± 9.85ng/g) مقارنة مع المبيدات Diazinon, Azenophose- Methyl and Disulfaton (161.93 ± 8.27 ng/g, 368 ± 9.87 ng/g and 103.82 ± 6.15 ng/g) على التوالي

الأمر الذي ساهم في ارتفاع التراكيز الإجمالية للمبيدات الفوسفورية العضوية في النسيج العضلي للأسماك الغربية في هذا الموقع ( $3243 \pm 32.16$  ng/g)، في حين كان تراكيز بقية المركبات دون عتبة الكشف (ND): Not Detected). كما هو مبين في الجدول (2).

بشكل عام بينت النتائج، ارتفاع قيم الانحراف المعياري مما يدل على تأثير عدة عوامل مثل الاختلاف في الطول، الوزن والعمر وكمية الغذاء بين الأسماك المدروسة في هذا الموقع، هذا بالإضافة إلى انتقال هذه المبيدات من الأراضي الزراعية ومن مياه الصرف الصحي (المنزلي والصناعي) في فصل الشتاء عبر مياه النهر إلى منطقة مقابل مصب نهر الكبير الشمالي، حيث تزيد سرعة تدفق النهر نتيجة الهطولات المطرية وما تحمله من مبيدات فوسفورية إلى النهر.

الجدول (2): تراكيز المبيدات الفوسفورية العضوية (ng/g) في منطقة مصب نهر الكبير الشمالي.

Copmound	Concentration (ng/g)
Naled	$2610 \pm 9.85$
Ethion	ND
Dimethoate	ND
Disulfaton	$103.82 \pm 6.15$
Azenophose- Methyl	$368 \pm 9.87$
Dichlorovose	ND
Movinophose	ND
Diazinon	$161.93 \pm 8.27$
Methyl-Parathion	ND
Malathion	ND
<b>Total Pesticides</b>	<b><math>3243.75 \pm 32.16</math></b>

ND: Not Detected (أقل من حدود الكشف)

#### ● المنطقة الثانية مرفأ اللاذقية:

بينت النتائج تنوع واضح في المبيدات الفوسفورية التي رصدت في أسماك هذه المنطقة (الجدول 3) مع تسجيل قيمة إجمالية مرتفعة ( $6895 \pm 35.12$ ng/g) مقارنة مع منطقة مصب نهر الكبير الشمالي. أثر كل من عمليات الشحن والتفريغ وعمليات تنظيف المستودعات التي تستخدم لتخزين كافة المواد المستوردة بما فيها المبيدات والمواد المستخدمة في التخلص من كافة أنواع القوارض، هذا بالإضافة إلى الهطولات المطرية في ارتفاع تراكيز المبيدات الفوسفورية العضوية في البيئة البحرية لهذا الموقع مما انعكس على ارتفاع تراكيز أغلب المبيدات في النسيج العضلي لأسماك الغربية في هذا الموقع.

سجلت أعلى التراكيز لمبيد Dimethoate ( $1452 \pm 5.69$ ng/g)، في حين كانت التراكيز متقاربة للمبيدات ( $1024 \pm 4.58$ ng/g) Movinophose و Dichlorovose, Azenophose- Methyl, Disulfaton ( $1010 \pm 2.52$ ng/g,  $992 \pm 2.69$ ng/g و  $978 \pm 5.03$ ng/g) على التوالي) من جهة، ولمبيد Diazinon و Methyl-Parathion ( $692 \pm 6.24$ ng/g و  $645 \pm 3.51$ ng/g) من جهة أخرى، في حين سجلت أقل القيم



لمبيد Malathion ( $102 \pm 2.51\text{ng/g}$ ). لوحظ أن تراكيز كل من Naled و Ethion أقل من حدود الكشف وقد يعزى السبب إلى تفكك هذه المركبات أو إلى قلة استخدامها في هذه الفترة (Isworo *et al.*, 2015).

الجدول (3) تراكيز المبيدات الفوسفورية العضوية (ng/g) في منطقة مرفاً اللاذقية.

Copmound	Concentration (ng/g)
Naled	ND
Ethion	ND
Dimethoate	$1452 \pm 5.69$
Disulfaton	$1024 \pm 4.58$
Azenophose- Methyl	$1010 \pm 2.52$
Dichlorovose	$992 \pm 2.69$
Movinophose	$978 \pm 5.03$
Diazinon	$692 \pm 6.24$
Methyl-Parathion	$645 \pm 3.51$
Malathion	$102 \pm 2.51$
<b>Total Pesticides</b>	<b><math>6895 \pm 35.12</math></b>

ND: Not Detected (أقل من حدود الكشف)

• منطقة الثالثة أفاميا:

أظهرت النتائج تنوع كبير في المبيدات الفوسفورية العضوية في النسيج العضلي لأسماك الغريبة في هذا الموقع مع تسجيل أعلى التراكيز لمركب Naled, Dimethoate و Movinophose ( $552 \pm 2.65\text{ng/g}$  ,  $263.54 \pm 3.86\text{ng/g}$  و  $99.4 \pm 4.96\text{ng/g}$  على التوالي)، في حين كانت تراكيز المبيدات Disulfaton, Ethion, Azenophose- Methyl, Dichlorovose, Diazinon Malathion والتي تراوحت تراكيزها بين  $25.93 \pm 3.91\text{ng/g}$  و  $64.4 \pm 5.96\text{ng/g}$  ، في حين سجلت أقل التراكيز لمركب Methyl-Parathion ( $21.73 \pm 2.82\text{ng/g}$ ) كما هو مبين في الجدول (4).

لوحظ تأثير واضح لمياه الصرف الصحي والهطولات المطرية خلال فتر الدراسة (فصل الشتاء) والأنشطة البشرية المختلفة في تنوع تراكيز المبيدات في هذا الموقع والذي انعكس على تراكمها في الأنسجة العضلية للأسماك المدروسة (Cox, 1994; U. S EPA, 1997; Nikam *et al.*, 2011).

الجدول (4) تراكيز المبيدات الفوسفورية العضوية (ng/g) في منطقة أفاميا.

Copmound	Concentration (ng/g)
Naled	$552 \pm 2.65$
Ethion	$30.82 \pm 3.41$
Dimethoate	$263.54 \pm 3.86$
Disulfaton	$33.33 \pm 2.11$
Azenophose- Methyl	$43.5 \pm 3.81$

<b>Dichlorovose</b>	64.4 ± 5.96
<b>Movinophose</b>	99.4 ± 4.96
<b>Diazinon</b>	26.97 ± 1.88
<b>Methyl-Parathion</b>	21.73 ± 2.82
<b>Malathion</b>	25.93 ± 3.91
<b>Total Pesticides</b>	<b>1161.62 ± 34.67</b>

ND: Not Detected (أقل من حدود الكشف)

● **منطقة المدينة الرياضية:**

يعد موقع المدينة الرياضية منطقة مفتوحة عرضة للتيارات البحرية بشكل كبير لما تتمتع به من عمق للعمود المائي، هذا بالإضافة إلى أن أغلب الرياح على الشواطئ السورية هي جنوبية غربية، الأمر الذي يساهم في انتقال المبيدات من مناطق تواجدتها إلى هذا الموقع وبالتالي تنوع المبيدات الفوسفورية العضوية في النسيج العضلي لأسماك الغربية من هاذ الموقع كما هو مبين في الجدول (5).

أعلى التراكيز لمركب Naled, Dichlorovose, Movinophose, و Methyl- Azenophose- ( 45.82 ± 8.25ng/g , 50.84 ± 8.43ng/g, و 32.31 ± 7.28ng/g و 27.72 ± 5.47ng/g على التوالي) وبشكل مشابه تقريباً لموقع أفاميا القريب منه ولكن بتراكيز أقل، في حين كانت تراكيز المبيدات Methyl-Parathion, Disulfaton, Diazinon و Malathion والتي تراوحت تراكيزها بين 1.32 ± 0.25ng/g و 4.33 ± 0.54ng/g، في حين سجلت أقل التراكيز لمبيد Ethion (1.32 ± 0.25ng/g)، أما مبيد Dimethoate فكان دون حد الكشف كما هو مبين في الجدول (5).

الجدول (5) تراكيز المبيدات الفوسفورية العضوية (ng/g) في منطقة المدينة الرياضية.

<b>Copmound</b>	<b>Concentration (ng/g)</b>
<b>Naled</b>	45.42 ± 6.82
<b>Ethion</b>	1.32 ± 0.23
<b>Dimethoate</b>	ND
<b>Disulfaton</b>	1.36 ± 0.25
<b>Azenophose- Methyl</b>	27.72 ± 5.47
<b>Dichlorovose</b>	50.84 ± 8.43
<b>Movinophose</b>	32.31 ± 7.28
<b>Diazinon</b>	3.82 ± 0.53
<b>Methyl-Parathion</b>	2.63 ± 0.43
<b>Malathion</b>	4.33 ± 0.54
<b>Total Pesticides</b>	<b>169.75 ± 29.38</b>

ND: Not Detected (أقل من حدود الكشف)

• **مصب ساقية موسى:**

يتأثر هذا الموقع بشكل كبير بمياه الصرف الصحي، وما تنقله مياه الأمطار من مبيدات فوسفورية إلى مياه هذا المصرف من الأراضي الزراعية المنتشرة على طول مجراها إلى البحر، الأمر الذي يساهم في تنوع المبيدات وتراكمها في النسيج العضلي لأسماك الغريبة في هذا الموقع كما هو مبين في الجدول (6). يعد العمود المائي قليل العمق في مصب ساقية موسى، هذا بالإضافة إلى أن المنطقة شبه خليج وبالتالي فإن حركة الكتل المائية والتيارات البحرية مع المياه المفتوحة فيها ضعيفة، الأمر الذي ساهم في ارتفاع تراكيز المبيدات فيها وبشكل خاص كل من مبيدي Naled ( $293.11 \pm 7.03\text{ng/g}$ ) و Dimethoate ( $271 \pm 4.33\text{ng/g}$ ). تراوح تراكيز بقية المبيدات بين ( $17.94 \pm 3.47\text{ng/g}$ ) و ( $41.53 \pm 4.88\text{ng/g}$ )، في حين Methyl-Parathion دون حد الكشف كما هو مبين في الجدول (6).

الجدول (6) تراكيز المبيدات الفوسفورية العضوية (ng/g) في منطقة المدينة الرياضية.

Copmound	Concentration (ng/g)
Naled	$293.11 \pm 7.03$
Ethion	$19.94 \pm 1.96$
Dimethoate	$271 \pm 4.33$
Disulfaton	$17.94 \pm 3.47$
Azenophose- Methyl	$38.14 \pm 4.71$
Dichlorovose	$41.53 \pm 4.88$
Movinophose	$25.81 \pm 2.17$
Diazinon	$45.82 \pm 4.48$
Methyl-Parathion	ND
Malathion	$21.12 \pm 2.51$
<b>Total Pesticides</b>	<b><math>774.41 \pm 33.75</math></b>

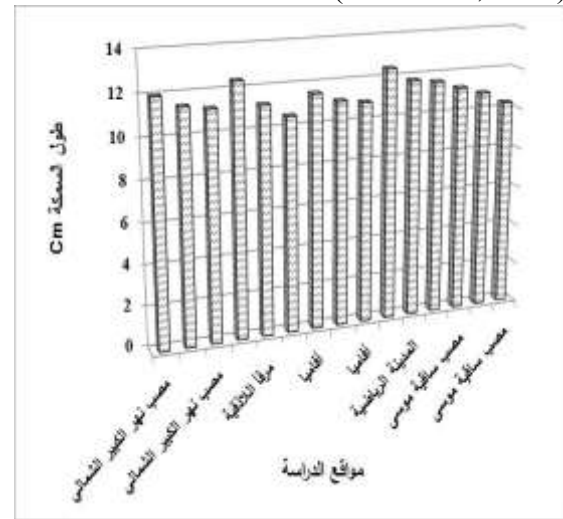
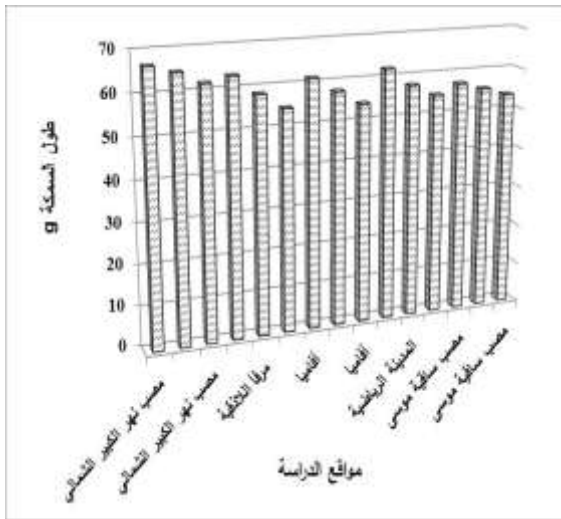
ND: Not Detected (أقل من حدود الكشف)

لوحظ ارتفاع واضح للتراكيز أجمالية للمبيدات الفوسفورية العضوية في المواقع المتأثرة بشكل كبير بمياه الصرف الصحي والأنشطة الزراعية في موقع امصب نهر الكبير الشمالي، النشاط التجاري في موقع المرفأ ( $6895 \pm 35.12\text{ng/g}$ )، ومصب نهر الكبير الشمالي ( $3243.71 \pm 32.1\text{ng/g}$ )، موقع أفاميا ( $1161.62 \pm 34.67\text{ng/g}$ ) وموقع مصب ساقية موسى ( $774.41 \pm 33.75\text{ng/g}$ ). أثر كل من سرعة تدفق مياه الصرف الصحي ومياه النهر ومعدلات الهطولات المطرية خلال فترة الدراسة (فصل الشتاء) في ارتفاع معدل وصول هذه الملوثات إلى البيئة البحرية في مصب نهر الكبير الشمالي، الأمر الذي ساهم في زيادة تراكيزها في النسيج العضلي لأسماك الغريبة الرملية مقارنة مع موقع المدينة الرياضية ( $169.75 \pm 29.38\text{ng/g}$ ) البعيدة نسبياً عن مصادر التلوث المباشر.

يلعب كل من نمط تغذية سمكة الغريبة الرملية (*Siganus rivlatus*) والتي تعد من الأسماك العاشبة، حيث تعتمد في غذائها على الأعشاب والطحالب في تراكم المبيدات الفوسفورية العضوية في النسيج العضلي لهذه الأسماك عن طريق الجهاز الهضمي، هذا بالإضافة إلى المبيدات المنقولة عبر الغلاصم من خلال عملية التنفس وهذا ما أكدته الكثير من الدراسات (Grand *etal.*, 1994; Vittozzi *etal.*, 2001)، كما أثر اختلاف الخصائص

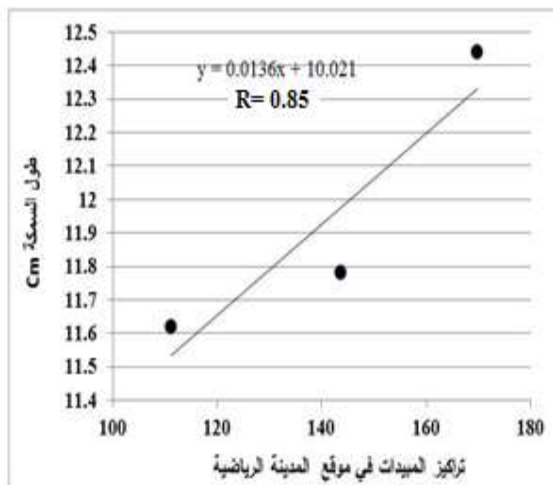
المورفولوجية للأسماك المدروسة (الطول والوزن) (الشكل 4 & 3)، والعمر للأسماك دوراً رئيساً في اختلاف تراكيز هذه المبيدات وظهر واضحاً من خلال قيم معامل الانحراف المعياري بين أسماك كل موقع من جهة، وبين أسماك المواقع المختلفة من جهة أخرى وهذا ما ظهر واضحاً عند دراسة علاقات الارتباط بين تراكيز المبيدات الفوسفورية العضوية في النسيج العضلي لأسماك الغريبة بين موقعي مصب نهر الكبير الشمالي والمدينة الرياضية مع كل من طول السمكة ووزنها كما هو مبين في الأشكال (5 & 6, 7, 8)، وهذا متوافق مع دراسة تحليلية للمبيدات في المنطقة الساحلية (Dutta *et al.*, 1997; Kara Al., 2000).

بالنتيجة، أثر كل من طبيعة الأنشطة البشرية المختلفة والبيئة المحيطة للمواقع المدروسة، هذا بالإضافة إلى تأثير نمط التغذية والتغير في المواصفات المورفولوجية (طول ووزن) في اختلاف تراكيز المبيدات الفوسفورية العضوية في النسيج العضلي لأسماك الغريبة الرملية (*Siganus rivlatus*)، الأمر الذي ينعكس سلباً على تراكم هذه المبيدات عبر السلسلة الغذائية في النسيج العضلي كونها محبة للدهون مما يؤدي إلى نتائج سلبية عليها من جهة، هذا بالإضافة إلى التأثيرات السلبية على رأس الهرم في هذه السلسلة وهو الإنسان مما يؤدي إلى أمراض خطيرة وأثار سلبية كبيرة عليه (Srivastava, 2012).

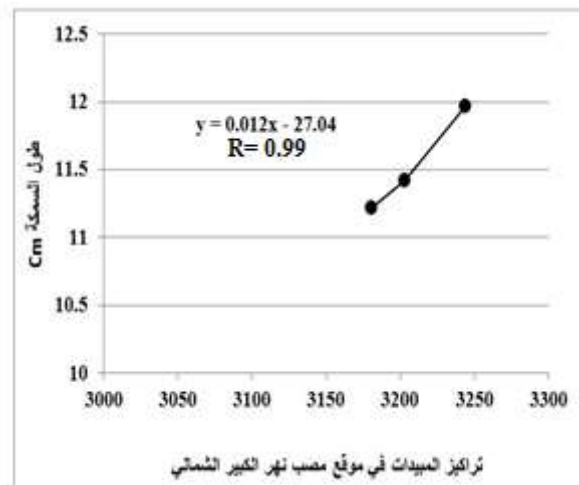


الشكل(4):يمثل اختلاف وزن الأسماك المدروسة بين مواقع الدراسة

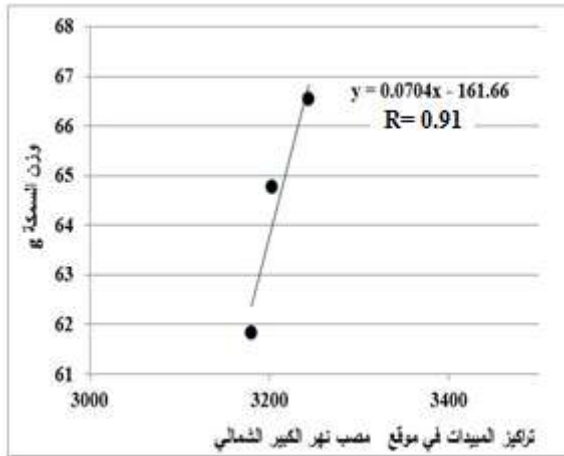
الشكل(3):يمثل اختلاف طول الأسماك المدروسة بين مواقع الدراسة



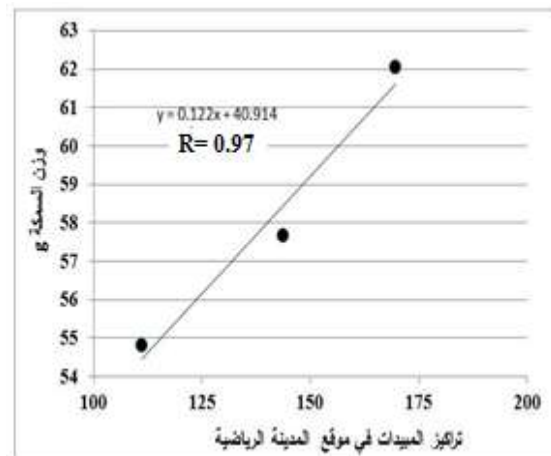
الشكل(6):علاقة الارتباط بين طول الأسماك وتراكيز المبيدات في المدينة الرياضية



الشكل(5):علاقة الارتباط بين طول الأسماك وتراكيز المبيدات في مصب نهر الكبير الشمالي



الشكل(8):علاقة الارتباط بين وزن الأسماك وتركيز المبيدات في المدينة الرياضية



الشكل(7):علاقة الارتباط بين وزن الأسماك وتركيز المبيدات في مصب نهر الكبير الشمالي

## الاستنتاجات والتوصيات:

### الاستنتاجات:

**A.** ارتفاع واضح للتراكيز الإجمالية للمبيدات الفوسفورية العضوية في المواقع المتأثرة بالأنشطة البشرية المختلفة في كل من موقع المرفأ ( $6895 \pm 35.12\text{ng/g}$ )، ومصب نهر الكبير الشمالي ( $3243.71 \pm 32.1\text{ng/g}$ )، موقع أفاميا ( $1161.62 \pm 34.67\text{ng/g}$ ) وموقع مصب ساقية موسى ( $774.41 \pm 33.75\text{ng/g}$ ) في زيادة تراكيزها في النسيج العضلي لأسماك الغريبة الرملية مقارنة مع موقع المدينة الرياضية ( $169.75 \pm 29.38\text{ng/g}$ ) البعيدة نسبياً عن مصادر التلوث المباشر.

**B.** لعب كل من سرعة تدفق مياه الصرف الصحي ومياه النهر ومعدلات الهطولات المطرية خلال فترة الدراسة (فصل الشتاء) في ارتفاع معدل وصول هذه الملوثات إلى البيئة البحرية.

**C.** أثر كل من نمط تغذية سمكة الغريبة الرملية (*Siganus rivlatus*) والتي تعد من الأسماك العاشبة، هذا بالإضافة إلى اختلاف الخصائص المورفولوجية للأسماك المدروسة (الطول والوزن) وعمر الأسماك دوراً رئيساً في اختلاف تراكيز هذه المبيدات وظهر واضحاً من خلال قيم معامل الانحراف المعياري بين أسماك كل موقع، وبين أسماك المواقع المختلفة من جهة، وما أظهرته علاقات الارتباط بين كل من تراكيز المبيدات ووزن وطول الأسماك المدروسة.

**D.** تراكم المبيدات الفوسفورية العضوية في النسيج العضلي لأسماك الغريبة الرملية (*Siganus rivlatus*)، وذن نتائج سلبية على الأسماك من جهة، هذا بالإضافة إلى التأثيرات السلبية على رأس الهرم في هذه السلسلة الغذائية وهو الإنسان مما يؤدي إلى حدوث أمراض خطيرة وآثار سلبية كبيرة عليه.

### التوصيات:

**A.** اعتماد برامج دولية لمراقبة التلوث بالمبيدات بشكل عام والمبيدات الفوسفورية العضوية بشكل خاص في البيئة البحرية (أسماك، نباتات وطحالب، رسوبيات ومياه).

**B.** تطبيق قوانين صارمة لاستخدام المبيدات نظراً لزيادة تراكيزها في البيئة البحرية من مصادر برية.

**C.** وضع برامج نوعية لتوعية المواطنين في تنظيم استخدام المبيدات.

## References:

1. ABD, A.; MEGID, E.; ABD, M.E. ; FATAH, A.; EL, A.; MOUSTAFA, Y.; 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, page. 188.
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, Vo. 206, pp. 92-100.
3. ALBANO, M.; PANARELLO, G.; DI PAOLA, D.; D'ANGELO, G.; GRANATA, A.; SAVOCA, S. and CAPILO, G. The mauve stinger Pelagia noctiluca (Cnidaria, Scyphozoa) plastics contamination, the Strait of Messina case. Int. J. Environ. Stud. 2021, Vo. 78, pp. 977-982.
4. BEN-DOR, E. and BANIN, A.. Determination of organic matter content in arid-zone soils using a simple "loss-on-ignition" method. Communications in Soil Science and Plant Analysis, 1989, Vo. 20, PP: 1675-1695.
5. BONEVA, I.; YANEVA, S. and DANCHO DANALEV, D. Development and validation of method for determination of organophosphorus pesticides traces in liver sample by GC-MS/MS-ion trap. Acta Chromatographica. 2021, Vo. 2, NO. 33, PP: 188-194.
6. COLOVI\_C, M. B.; KRSTI\_C, D. Z.; LAZAREVI\_C-PA\_STI, T. D.; BOND\_ZI\_C, A. M.; VASI\_C, V. M. Acetylcholinesterase inhibitors: pharmacology and toxicology. Curr. Neuropharmac. 2013, Vo. 11, 315.
7. COSTA, L. G. Toxicology of pesticides: A brief history. In Costa LG, Galli CL, Murphy SD, eds, *Toxicology of Pesticides: Experimental, Clinical and Regulatory Perspectives*. Springer- Verlag, Berlin, Germany, 1987, pp 1-10.
8. COVANTES-ROSALES, C.E.; TRUJILLO-LEPE, A.M. ; DÍAZ-RESÉNDIZ, K.J.G.; TOLEDO-IBARRA, G.A. ; VENTURA-RAMÓN, G.H. ; ORTIZ-LAZARENO, P.C. and GIRÓN-PÉREZ, M.I. Phagocytosis and ROS production as biomarkers in Nile tilapia (*Oreochromis niloticus*) leukocytes by exposure to organophosphorus pesticides, Fish & Shellfish Immunology, 2019, Vo. 84, PP: 189-195.
9. COX, C. Chlorpyrifos, part I-III: toxicology, human exposure, ecological effects. J Pesticide Reform. 1994, Vo. 14, No. 4, pp:15-20.
10. CREPEAU1 , K. L.; BAKER, L.M and KATHRYN KUIVILA 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.229 Sacramento, California.
11. DAS, B.K. and .MUKHERJEE, S.C . Chronic toxic effects of quinalphos on some biochemical parameters in. *Labeo rohita* (Ham .), 2000, Vo. 114, pp: 11-18.
12. DERACHE, R. *Organophosphorus Pesticides: Criteria (Dose/ Effect Relationships)* for Organophosphorus Pesticides. 1977. Pergamon, Oxford, UK.
13. DUTTA, H. M., ; QADRI, N., ; and OJHA, J. "Effect of diazinon on marcophages of bluegill sunfish, *Lepomis macrochirus*: a cytochemical evaluation," *Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology*, 1997, vol. 58, No. 1, pp: 135-141.
14. FULTON, H. M. and KEY, B. P. Acetyl cholinesterase inhibition in estuarine fish and invertebrates as an indicator of organophosphorus insecticide exposure and effects *Environmental Toxicology and Chemistry*, 2001, Vol. 20, No. 1, pp. 37-45.

15. GILDEN, R. C.; HUFFLING, K.; SATTLER, B. Pesticides and health risks. J. Obstet. Gynecol. Neonatal Nurs. 2010, Vo. 39, 103.
16. GRANDE M, ANDERSON S, BERGE S. Effects of pesticides on fish. Norwegian J Agril. Sci. (Suppl.). 1994, Vo. 13, pp:195-209.
17. HABIG, C. and DIGIULIO, R. D. Biochemical characteristics of cholinesterases in aquatic organisms. In Mineau P, ed, *Cholinesterase Inhibiting Insecticides: Their Impact on Wildlife and the Environment*, Agriculture. Elsevier, New York, Vo. 2, Chemicals in NY, USA, 1991, .pp 19–34.
18. HASAN, J.; DRISTY, E.Y. ; ANJUMANARA, M.; MONDAL, P.; HOQUE, M.S. ; SUMON, K.A. ; HOSSAIN, M.A.R. and SHAHJAHAN, M. *Dried fish more prone to microplastics contamination over fresh fish – higher potential of trophic transfer to human body*, Ecotoxicol. Environ. Saf., 2023, 250.
19. IAEA. Determination of selected organophosphorous contaminants in marine sediments. 1997, PP: 3-12.
20. ISLAM, M. T., ; MOSTAKIM, G. M., ; AZOM, M. G., ; RAHMAN, U. O., ; KHAN, M. M. ; QUADER KHAN, M. G. and ISLAM, M. S. Effect of an amalgamated antibiotic and its connection to cyto-genotoxicity and histo-architectural malformations in stinging catfish Emerg. Contam., 2022, Vo. 8, pp: 381-390.
21. ISWORO, S.,; PURWANTO, I., ; SABDONO, A. Impact of pesticides use on on Organophosphorus and Organochlorine Concentration in Water and Sediment of Rawa Pening Lake, Indonesia. Research Journal of Environmental Science. 2015, Vo. 9, No. 5, pp:233-240.
22. JAYARAJ, R.; MEGHA, P.; SREEDEV, P. *Organochlorine pesticides, their toxic effects on living organisms and their fate in the environment*, Interdiscipl. Toxicol., 2016,Vo. 9, pp. 90-100.
23. KARA ALI, A. Analytical study of organic pollutants and pesticides in the coastal zone. Ph D. Theses. 2000, Page. 201.
24. KATHRYN, L. C. ; LUCIAN, M. B. and KATHRYN, K. 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. 229 Sacramento, California.
25. KILJANEK, T.; NIEWIADOWSKA, A.; SEMENIUK, S. Determination of organophosphorus pesticide residues in the liver by gas chromatography with flame photometric detection. Bull. Vet. Inst. Pulawy. 2011, Vo. 55, 731.
26. 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.
27. NIKAM SM, SHEJULE KB, PATIL RB. Study of acute toxicity of Metasystox on the freshwater fish, *Nemacheilus botia*, from Kedrai dam in Maharashtra, India. Biology and Medicine 2011, Vo. 3, No. 4, pp:13-17.
28. OGASAWARA, N.; MATSUSHIMA, M.; KAWAMURA, N.; ATSUMI, K. AND YAMAGUCHI, T. OCHI, H. KUSATSUGU, Y. OYABU S, HASHIMOTO N, HASEGAWA Y, UEYAMA, J. and KAWABE T. Modulation of immunological activity on macrophages induced by diazinon. Toxicology. 2017, Vo. 15, NO. 379, PP::22-30.
29. RAINBOW, P. S. Biomonitoring of heavy metal availability in the marine environment Marine Pollution Bulletin, 1995, Vo. 31, Issues 4–12, PP: 183-192.

30. SABRA, F.S. and EL-DEEB MEHANA, E.-S. *Pesticides toxicity in fish with particular reference to insecticide*, Asian J. Agric. Food Sci., 2015, Vo. 3, PP: 2321–1571.
31. SANTANA, M.S.; SANDRINI-NETO, L.; DI DOMENICO, M. and Prodocimo, M.M. *Pesticide effects on fish cholinesterase variability and mean activity: a meta-analytic review Sci. Total Environ.* 2021, 757.
32. SEPICI-DINCEL, A.; BENLI, A. C. K.; SELVI, M.; SARIKAYA, R. ; SAHIN, D. OZKUL, I. A. and ERKOC, F. *Ecotoxicology and environmental safety sublethal cyfluthrin toxicity to carp (Cyprinus carpio L.) fingerlings: biochemical, hematological, histopathological alteration*, Ecotoxicol. Environ. Saf. 2009, Vo. 72, pp: 1433-1439.
33. SHAHJAHAN, M., ; KABIR, M. F. and SUMON, K.A. *Toxicity of organophosphorus pesticide sumithion on larval stages of stinging catfish Heteropneustes fossilis*. Chin. J. Ocean. Limnol. 2017, Vo. 35, PP: 109–114.
34. SRIVASTAVA, A.K., ; SRIVASTAVA, S. K., ; TRIPATHI, S., ; MISHRA, D. AND SRIVASTAVA, S. K. *Morpho-toxicology of chlorpyrifos to prolactin cells of a freshwater catfish, Heteropneustes fossilis*, Acta Scientiarum, Biological Sciences. 2012, Vo. 34, No.4, pp: 443-449.
35. SULTATOS, L. G. *Mammalian toxicology of organophosphorus pesticides*. Journal of Toxicology and Environmental Health 1994, Vo, 43, PP: 271-289.
36. U.S. EPA. *Issues paper Guidance for establishing a common mechanism* U.S. EPA (1997). *Issues paper Guidance for establishing a common mechanism of toxicity for use in combined risk assessments*. 1997. US. EPA, Washington, DC. Dated February 11, presented to the F1FRA Scientific Advisory Panel March 20,
37. UNER, N. ; ORUC, E.O. ; SEVGILER, Y.; SAHIN, N. DURMAZ, H.; USTA, D. *Effects of diazinon on acetylcholinesterase activity and lipid peroxidation in the brain of Oreochromis niloticus*, Environ. Toxicol. Pharmacol., 2006, Vo. 21, pp. 241-245.
38. VITTOZZI, L., ; FABRIZI, L., ; CONSIGLIO, E. DI. and TESTAI, E. *“Mechanistic aspects of organophosphorothionate toxicity in fish and humans,” Environment International*, 2001Vo. 26, No. 3, pp. 125–129,.