

مطالعه و پهنه‌بندی آلودگی رسوبات رودخانه کارون به ترکیبات آلکیل فنلی مختل‌کننده غدد درون ریز

علی اکبر بابایی^{۱*}، زهرا نظری خوراسگانی^۲، الهام احمدپور^۳، محسن حسین زاده^۴

پذیرش: ۹۲/۰۵/۳۰

دریافت: ۹۲/۰۳/۰۱

چکیده

زمینه و هدف: آلکیل فنل پلی اتوکسیلات‌ها و مشتقات آنها از طریق دفع فاضلاب‌ها وارد محیط‌زیست شده و به علت خصوصیات ماندگاری در محیط زیست و سمیت و دارا بودن پتانسیل مختل‌کنندگی سیستم غدد درون ریز موجب نگرانی هستند. این مطالعه با هدف اندازه‌گیری نونیل فنل و نونیل فنل پلی اتوکسیلات‌ها در رسوبات رود کارون در دشت خوزستان انجام گردید.

روش بررسی: در این مطالعه نمونه‌برداری رسوبات رود کارون در دو فصل تر و خشک در ده ایستگاه هیدرومتری طبق روش‌های استاندارد انجام گردید. نمونه‌های رسوب طبق روش استاندارد استخراج فاز جامد، آماده‌سازی و غلظت ترکیبات مورد مطالعه با دستگاه HPLC-FLD سنجش گردید.

یافته‌ها: طبق نتایج این مطالعه غلظت نونیل فنل و نونیل فنل پلی اتوکسیلات‌ها در رسوبات رود کارون به ترتیب ۲/۴۳-۰/۲۱ و ۰/۹۱-۰/۱۸ $\mu\text{g/g}$ بود. نتایج این مطالعه نشان داد که غلظت نونیل فنل در رسوبات رود کارون بیش از دیگر مشتقات آلکیل فنل اتوکسیلات است. **نتیجه‌گیری:** نتایج این مطالعه بیانگر تجمع آلاینده‌های مختل‌کننده غدد درون ریز در رسوبات رودخانه کارون بود. مقایسه میانگین داده‌ها نشان داد که بین غلظت این ترکیبات در ایستگاه‌های بالادست و پایین دست کلان شهر اهواز اختلاف معنی‌دار وجود دارد ($P_{\text{value}} < 0/05$).

واژگان کلیدی: آلکیل فنل اتوکسیلات‌ها، رودخانه کارون، رسوبات، آلودگی.

babaei-a@ajums.ac.ir

۱- دکترای مهندسی بهداشت محیط، مرکز تحقیقات فن آوری های زیست محیطی - دانشگاه علوم پزشکی جندی شاپور اهواز

۲- (نویسنده مسئول): دکترای مهندسی بهداشت محیط، دانشیار دانشکده بهداشت، دانشگاه علوم پزشکی جندی شاپور اهواز

۳- کارشناس ارشد سم شناسی، مربی دانشکده داروسازی، دانشگاه علوم پزشکی جندی شاپور اهواز

۴- کارشناس مهندسی بهداشت محیط، معاونت بهداشتی دانشگاه علوم پزشکی جندی شاپور اهواز

۵- کارشناس ارشد سنجش از راه دور، سازمان آب و برق استان خوزستان

خاصیت استروژنیک نشان می‌دهد و مشخص شده است که غلظت‌های در حد میکروگرم بر لیتر این ترکیبات که در منابع آب سطحی یافت می‌شود، موجب تغییر جنسیت ماهی‌های نر و درانگیختگی (القاء) درون جنسی می‌گردد (۸).

چون ترکیبات آلکیل فنلی به صورت طبیعی تولید نمی‌شود، بنابراین ورود این ترکیبات به محیط زیست در نتیجه فعالیت‌های انسانی است. قسمت عمده APnEOs ورودی به محیط زیست از طریق خروجی تصفیه خانه‌های فاضلاب (پساب‌ها و به خصوص لجن‌ها) و کاربرد آفت کش‌ها است (۹). منشاء اصلی ورود نونیل فنل و دیگر متابولیت‌های مرتبط به محیط زیست، تجزیه نونیل فنل اتوکسیلات‌های موجود در فاضلاب‌هاست (۴).

مطالعات بسیار وسیعی در خصوص پایش محیطی APnEOs و خصوصاً متابولیت‌های نونیل فنل اتوکسیلات‌ها در محیط شامل منابع آب سطحی و زیرزمینی، پساب و لجن تصفیه‌خانه‌های فاضلاب، رسوبات، خاک، موجودات زنده و هوا در سرتاسر جهان انجام شده است (۱۰ و ۱۱). به تبع استفاده وسیع از آلکیل فنل‌ها در سرتاسر جهان، آلودگی آب و رسوبات منابع آب سطحی شامل رودخانه، دریاچه‌ها، خورها و سواحل به نونیل فنل به طور گسترده‌ای گزارش شده است (۱۰). غلظت نونیل فنل در آب‌های سطحی از مقادیر کمتر از حد تشخیص تا غلظت‌های بالا و حدود $644 \mu\text{g/L}$ در منابع آب اسپانیا گزارش شده است (۱۲). غلظت‌های تا 53 و $95 \mu\text{g/L}$ از نونیل فنل در آب‌های سطحی به ترتیب انگلستان و ایالات متحده آمریکا تعیین مقدار شده است (۱۳ و ۱۴). با توجه به نتایج مطالعات مختلف، غلظت نونیل فنل در منابع آب سطحی از 0.06 ng/L تا $644 \mu\text{g/L}$ متغیر است (۱۵). از آنجایی که نونیل فنل‌ها ترکیبات آب‌گریز هستند، انتظار می‌رود که به سرعت جذب ذرات معلق و رسوبات شوند لذا غلظت نونیل فنل در رسوبات چندین برابر بیش از مقادیری است که در آب‌های سطحی یافت می‌شوند و تا غلظت‌های 3520 mg/kg در رسوبات گزارش شده است (۱۶ و ۱۷).

علیرغم مطالعات پایش محیطی بسیار وسیع نونیل فنل‌ها در دیگر نقاط جهان، اما در کشور ما خلاء این موضوع قابل مشاهده است. مطالعات مستند اندازه‌گیری نونیل فنل در ایران

پیشرفت‌های جدید در زمینه‌های مختلف در راستای پاسخگویی به نیازهای روزافزون بشری باعث ظهور ترکیبات جدیدی در محیط‌زیست شده است که توسط روش‌های متداول تصفیه پساب به آسانی قابل تجزیه و حذف نیستند. طی دهه‌های اخیر آلودگی منابع آب سطحی و زیرزمینی به انواع ترکیبات شیمیایی آلی مقاوم به دلیل توسعه سریع صنایع شیمیایی و پتروشیمی رشد گسترده‌ای داشته است. تخلیه انواع فاضلاب‌های خام و پساب‌های شهری و صنعتی به محیط زیست، مشکلات زیست‌محیطی و بهداشتی عدیده‌ای را به وجود آورده است. چرا که کنترل و کاهش مؤثر این دسته از مواد در فرایندهای معمول تصفیه‌ای، به دلایل فنی و اقتصادی امکان‌پذیر نیست. در بین این ترکیبات نوظهور، آلکیل فنل اتوکسیلات‌ها (Alkylphenol ethoxylates) (APnEOs) به عنوان ماده اولیه در تولید آنتی‌اکسیدانت‌ها، افزودنی‌های روغن‌های روان ساز و سورفکتانت‌های غیر یونی (۶۵ درصد از کل مصرف) مورد استفاده قرار می‌گیرند (۱-۳). از کل تولید APnEOs حدود ۸۰ درصد آن به صورت نونیل فنل اتوکسیلات‌ها (Nonylphenol ethoxylates) (NPnEOs) در بازارها دادوستد می‌شود. این ترکیبات گروه مهمی از سورفکتانت‌های غیر یونی هستند که به طور وسیعی در تولید بسیاری محصولات تجاری و خانگی مثل پاک‌کننده‌های خانگی و صنعتی استفاده می‌شوند. ماده اولیه و پایه در تولید این دسته از سورفکتانت‌ها نونیل فنل است. علاوه بر این، نونیل فنل (NP) به عنوان مهم‌ترین متابولیت تجزیه بیولوژیکی بی‌هوازی نونیل فنل اتوکسیلات‌ها در سیستم‌های فاضلاب است (۴-۶).

نونیل فنل به دلیل خصوصیات زیست‌ستیزی (Xenobiotic)، سمیت و اختلال در سیستم هورمونی درون ریز (Endocrine disrupting compounds (EDCs)) بدن به شدت در دهه‌های اخیر مورد توجه قرار گرفته‌اند. بدین سبب بسیاری از کشورهای توسعه یافته استفاده از آلکیل فنل‌ها را ممنوع و پایش محیطی این ترکیبات را در رأس برنامه‌های زیست محیطی و بهداشتی خود قرار داده‌اند (۲ و ۷). نونیل فنل در غلظت‌های بسیار پایین (مقادیر ppb) از خود

انگلستان) مورد استفاده قرار گرفت. دستگاه HPLC مورد استفاده در این مطالعه مدل KNAUER با دکتور فلورسنس RF-10AXL ($\lambda_{em}: 305nm$ و $\lambda_{ex}: 222nm$)، ستون C₁₈ Eurospher 5-100 ($5mm$ ؛ $4/6 \mu m$ ، $250 \times$)، دمای آن $30^\circ C$ و نرم افزار ChromGate[®] بود. فاز متحرک دستگاه HPLC، استونیتریل/آب با دبی $1 mL/min$ و با برنامه گرادیان زمان شروع، $100:0$ (درصد حجمی/حجمی)، زمان $5 min$ ، $80:20$ ، زمان $10 min$ ، $70:30$ ، زمان $15 min$ ، $60:40$ و زمان $20 min$ ، $100:0$ بود.

آماده سازی نمونه ها و اندازه گیری: برای آماده سازی نمونه های رسوب، ابتدا نمونه یک لیتری رسوب تر با هم زن کاملاً یکنواخت و $100 g$ از آن در آن $30^\circ C$ خشک و جهت عصاره گیری از روش سوکسله استفاده شد. بدین منظور $10 g$ رسوب خشک به مدت $24 h$ توسط حلال متانول عصاره گیری و عصاره حاصل در تبخیرگر چرخان در شرایط خلاء به حدود $2 mL$ کاهش حجم داده شد. $2 mL$ عصاره حاصل توسط آب فوق خالص به حجم $100 mL$ رسانده شد و از صافی GF/F عبور داده شد. سپس فیلتر و جامدات باقیمانده بر روی آن توسط $10 mL$ حلال متانول طی سه چرخه متوالی آب کشی و پس از کاهش حجم حلال به $2 mL$ ، به نمونه فیلتر شده اضافه گردید. در ادامه نمونه صاف شده با دبی $10 mL/min$ از کارتريج C₁₈ عبور داده شد. کارتريج های C₁₈ قبل از عبور نمونه با عبور دو حجم $6 mL$ متانول و یک حجم $6 mL$ متانول/آب ($30/70$ حجمی/حجمی) آماده سازی شده بودند. ادامه عملیات پس از عبور نمونه شامل شستشوی کارتريج با آب فوق خالص (سه مرتبه هر بار با حجم $1 mL$)، خشک کردن کارتريج در شرایط خلاء به مدت $1 h$ و سپس واجذب ترکیبات مورد آنالیز توسط عبور متانول (سه مرتبه هر بار با حجم $1 mL$) و استونیتریل (یک مرتبه با حجم $1 mL$) و جمع آوری عصاره در لوله های $10 mL$ بود. عصاره حاصل با جریان سریع گاز ازت تبخیر و $500 ng$ استاندارد داخلی ($4-n-NP(d4-d8ring)$)، اضافه و سپس با جریان سریع گاز ازت خشک گردید. سرانجام به هر لوله آزمایش $1 mL$ استونیتریل اضافه گردید و $20 \mu L$ از عصاره به دست آمده به دستگاه HPLC تزریق گردید ($21, 3$ و 22).

توسط Babaei و همکاران (۲۰۱۴) بر روی آب کارون در محدوده شهر اهواز و فاضلاب های خام تخلیه شونده به آن و همچنین Babaei و همکاران (۲۰۱۰) بر روی فاضلاب خام و تصفیه شده تصفیه خانه فاضلاب چنیه شهر اهواز و لیجن خام و هضم شده آن تصفیه خانه است (۱۸ و ۱۹). لذا شناخت و پایش این آلاینده ها در محیط زیست شامل رسوبات رودخانه ها ضروری است. مطالعه حاضر با هدف اندازه گیری و تهیه نقشه های پهنه بندی مشتقات آلکیل فنل اتوکسیلات شامل نونیل فنل (NP) و نونیل فنل پلی اتوکسیلات (NPnEOs) در رسوبات رودخانه کارون در یک محدوده وسیع در دشت خوزستان بوده است.

مواد و روش ها

این مطالعه در سال ۱۳۹۰-۱۳۸۹ انجام و بدین منظور در دو فصل تر و خشک نمونه برداری رسوبات بستر رودخانه کارون در ده ایستگاه هیدرومتری طبق روش های استاندارد انجام گردید (۳ و ۲۰). در هر بار نمونه برداری، نمونه های رسوب در هر ایستگاه از ۵ موقعیت مکانی شامل دو ساحل و سه نقطه در عرض بستر رودخانه نمونه برداری با برداشت $10 cm$ مغزه رسوب و تهیه سه نمونه مخلوط یک لیتری انجام گردید. نمونه ها بلافاصله پس از برداشت با افزودن اسید فرمیک تا $pH \leq 2$ اسیدی و تا زمان استخراج و آماده سازی در دمای کمتر از $4^\circ C$ نگهداری شدند. نمونه ها حداکثر تا $24 h$ پس از نمونه برداری طبق روش استاندارد استخراج سوکسله و فاز جامد (Solid Phase Extraction (SPE)) آماده سازی و با دستگاه HPLC-FLD سنجش گردید. در مجموع برای هر فصل ۲۰ نمونه رسوب هر یک با ۳ تکرار برداشت و اندازه گیری گردید.

مواد و دستگاه ها: در این مطالعه، استانداردهای NP و NPnEO ($n=1-3$) با درجه خلوص $99/5\%$ (شرکت Dr.Ehrenstorfer-Schafers آلمان)، اسیدفرمیک، متانول، استونیتریل و آب فوق خالص (Ultra pure) با کاربری HPLC (شرکت Merck آلمان)، صافی فایبرگلاس GF/F با اندازه منافذ $0/7 \mu m$ (شرکت Whatman انگلستان)، کارتريج استخراج فاز جامد C₁₈ ($500 mg/6mL$) (شرکت Capital

یافته‌ها

اعتبار سنجی روش اندازه‌گیری (Method Validation) خطی بودن روش (Linearity): داده‌های حاصل از ترسیم منحنی‌های کالیبراسیون برای NP و NPnEOs در ماتریکس رسوب نشان‌دهنده خطی بودن روش بود و ضریب همبستگی بسته به نوع ترکیب ۰/۹۹۴۸ و ۰/۹۹۷۸ به دست آمد.

دقت (Precision): نتایج تکرارپذیری سطح زیر پیک اندازه‌گیری شده پس از استخراج و تغلیظ نمونه‌های رسوب اسپایک شده در پنج سطح غلظتی ۰/۲-۰/۱۰ $\mu\text{g/g}$ در ماتریکس رسوب و ۷ تکرار در سه روز متفاوت در جدول ۱ نشان داده شده است. انحراف معیار نسبی (RSD) حاصل در سه روز متفاوت برای پنج سطح غلظتی ۰/۱، ۰/۰۲، ۰/۰۵، ۰/۱ و ۰/۲ $\mu\text{g/g}$ آنها در ماتریکس رسوب، به ترتیب ۲۰/۷-۱۱/۸٪ و ۱۴/۶-۶/۴٪ حاصل گردید.

درصد بازیابی روش (Recovery): برای مطالعه درصد بازیابی روش اندازه‌گیری، نمونه‌های رسوب اسپایک شده با NP و NPnEOs بررسی گردید. درصد بازیابی روش مورد استفاده جهت اندازه‌گیری ترکیبات مورد نظر در ماتریکس رسوب و انحراف معیارهای نسبی (RSD) طبق جدول ۱ است. درصد‌های بازیابی (R%) و RSDها بیانگر مناسب بودن روش مورد استفاده جهت اندازه‌گیری است.

سطح تشخیص (Limits of detection (LOD)) و سطح کمی‌سازی (Limits of quantification (LOQ)): نتایج حاصل از استخراج و آماده‌سازی نمونه‌های رسوب اسپایک شده با $10 \mu\text{g/kg}$ از هر یک از ترکیبات NP و NPnEOs با روش مورد استفاده به شرح جدول ۲ است. در این مطالعه حد تشخیص و حد کمی‌سازی روش اندازه‌گیری برای NP به ترتیب $3/5 \mu\text{g/kg}$ و $11/0$ و برای NPnEOs به ترتیب $3/1 \mu\text{g/kg}$ و $10/0$ به دست آمد.

جدول ۱: نتایج درصد بازیابی ترکیبات مختلف در رسوبات رود کارون

ترکیبات		سطوح اسپایک شده ($\mu\text{g/g}$)		RSD	R%
NPnEOs	NP	RSD	R%		
۸/۱	۸۰/۳	۱۳/۴	۸۲/۶	۰/۱	
۶/۷	۷۴/۱	۱۰/۶	۷۵	۰/۲	
۵/۸	۶۸/۴	۶/۹	۶۹/۳	۰/۰۵	
۴/۵	۶۲/۳	۸/۰	۶۲/۴	۰/۱	
۶/۰	۶۴/۰	۷/۷	۶۱/۶	۰/۲	

جدول ۲: نتایج سنجش غلظت اسپایک شده $10 \mu\text{g/kg}$ ترکیبات مختلف در رسوب رود کارون

ترکیبات	میانگین ($\mu\text{g/kg}$)	انحراف معیار ($\mu\text{g/kg}$)	سطح تشخیص ($\mu\text{g/kg}$)	سطح کمی‌سازی ($\mu\text{g/kg}$)
NP	۸/۳	۱/۱	۳/۵	۱۱/۰
NPnEOs	۸/۰	۱/۰	۳/۱	۱۰/۰

نتایج آنالیز نمونه‌های رسوب رود کارون و پهنه‌بندی متوسط غلظت ترکیبات NP و NPnEOs نتایج آنالیز نمونه‌های رسوب رود کارون: غلظت ترکیبات آلکیل فنل اتوکسیلات رسوبات کارون در ایستگاه‌های نمونه‌برداری بالادست و پایین دست شهر اهواز در فصول تر و خشک نمونه‌برداری به شرح نمودار شکل ۱ و ۲ است. طبق نتایج این مطالعه، غلظت نونیل فنل (NP) رسوبات رودخانه کارون در فصول تر و خشک به ترتیب $2/43-0/29$ و $2/13-0/21$ $\mu\text{g/g}$ بود. نتایج نشان داد که غلظت نونیل فنل پلی اتوکسیلات‌ها (NPnEOs) در رسوبات رودخانه کارون در فصول تر و خشک به ترتیب $0/50-0/18$ و $0/91-0/35$ $\mu\text{g/g}$ بود.

پهنه‌بندی متوسط غلظت ترکیبات NP و NPnEOs در رسوبات رود کارون: متوسط غلظت ترکیبات NP و NPnEOs در رسوبات رود کارون بر اساس متوسط دوره مطالعه بر روی نقشه‌های GIS در شکل‌های ۳ تا ۴ نشان داده

نتایج آنالیز نمونه‌های رسوب رود کارون و پهنه‌بندی متوسط غلظت ترکیبات NP و NPnEOs

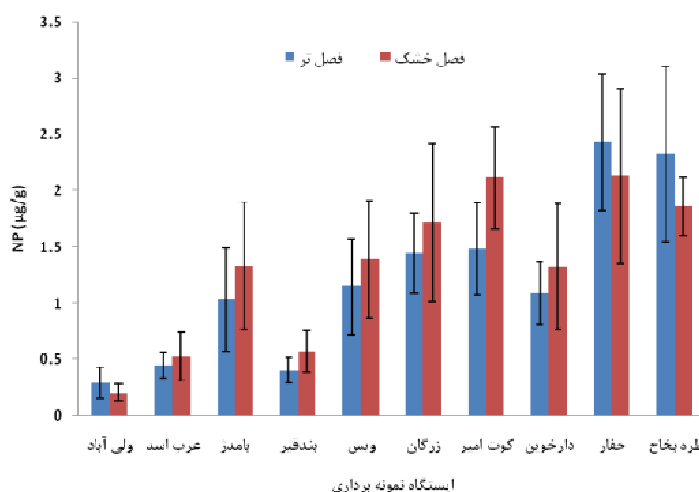
نتایج آنالیز نمونه‌های رسوب رود کارون: غلظت ترکیبات آلکیل فنل اتوکسیلات رسوبات کارون در ایستگاه‌های نمونه‌برداری بالادست و پایین دست شهر اهواز در فصول تر و خشک نمونه‌برداری به شرح نمودار شکل ۱ و ۲ است. طبق نتایج این مطالعه، غلظت نونیل فنل (NP) رسوبات رودخانه کارون در فصول تر و خشک به ترتیب $2/43-0/29$ و $2/13-0/21$ $\mu\text{g/g}$ بود. نتایج نشان داد که غلظت نونیل فنل پلی اتوکسیلات‌ها (NPnEOs) در رسوبات رودخانه کارون در فصول تر و خشک به ترتیب $0/50-0/18$ و $0/91-0/35$ $\mu\text{g/g}$ بود.

ناشی از نواحی شهری شلوغ و فاضلاب‌های صنعتی، نونیل فنل به عنوان متابولیت نهایی و پایدار در پساب‌ها و لجن‌ها تشخیص داده شده است. در یک مطالعه مشخص گردید از کل ترکیبات نونیل فنلیک وارده به تصفیه‌خانه فاضلاب، ۶۵-۶۰ درصد به محیط زیست رها می‌گردد که ۱۹ درصد آن نونیل فنل کربوکسیلات، ۱۱ درصد نونیل فنل اتوکسیلات با زنجیره کوتاه (دارای ۱ و ۲ گروه اتوکسیلات)، ۲۵ درصد نونیل فنل و ۸ درصد ترکیبات تصفیه نشده است (۴ و ۶). طبق گزارش

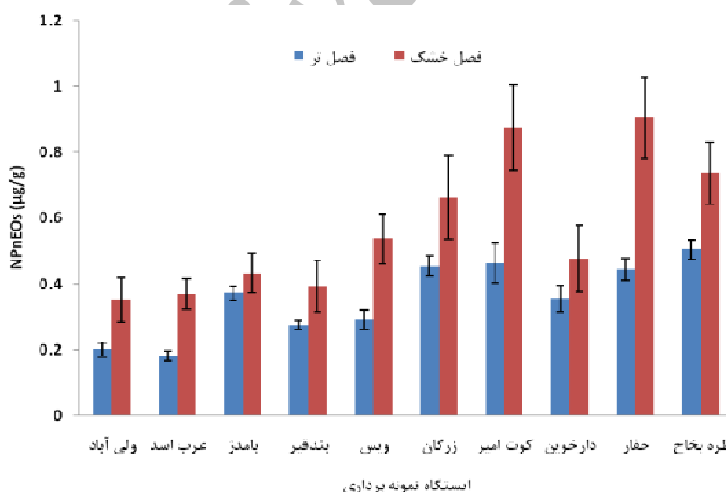
شده است. این نقشه‌ها محدوده غلظت ترکیبات مورد مطالعه را بین ایستگاه‌های نمونه‌برداری مشخص می‌کنند.

بحث

نتایج آنالیز نمونه‌های رسوب ایستگاه‌های ده‌گانه در دو فصل تر و خشک نشان داد که غلظت نونیل فنل در رسوبات رود کارون بیش از دیگر مشتقات آلکیل فنل اتوکسیلات است. دلیل این امر این است که در اغلب موارد به خصوص در مورد فاضلاب‌های



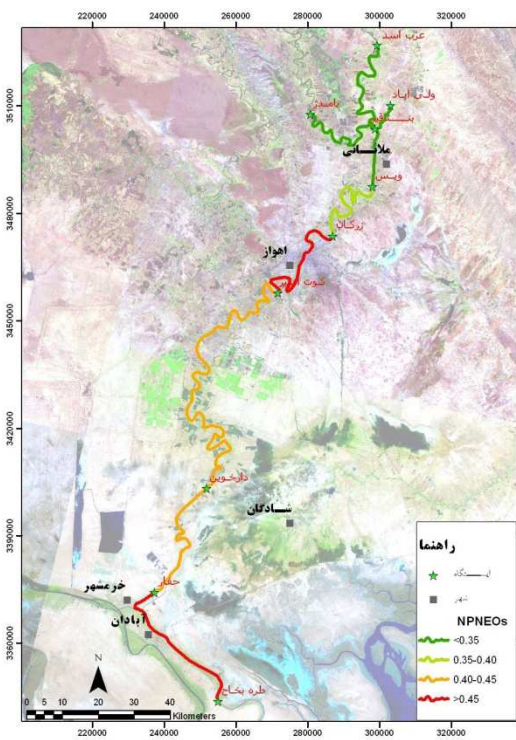
شکل ۱: نمودار مقایسه متوسط غلظت نونیل فنل رسوبات کارون در فصول تر و خشک



شکل ۲: نمودار مقایسه متوسط غلظت نونیل فنل پلی اتوکسیلات‌های رسوبات کارون در فصول تر و خشک

نتایج نشان داد که میانگین غلظت مشتقات نونیل فنل اتوکسیلات‌ها در بالادست و پایین دست کلان شهر اهواز به ترتیب $1/08 \pm 0/52$ و $2/38 \pm 0/57$ $\mu\text{g/g}$ است. آنالیز واریانس مقایسه میانگین داده‌ها بیانگر اختلاف معنی‌دار غلظت ترکیبات

Ahel و همکاران ترکیبات نونیل فنلیک در لجن هضم شده شامل ۹۵ درصد NP و ۵ درصد $\text{NP1EO} + \text{NP2EO}$ بوده است، که بیانگر تبدیل NPnEO به NP طی هضم بی‌هوازی لجن است (۵).

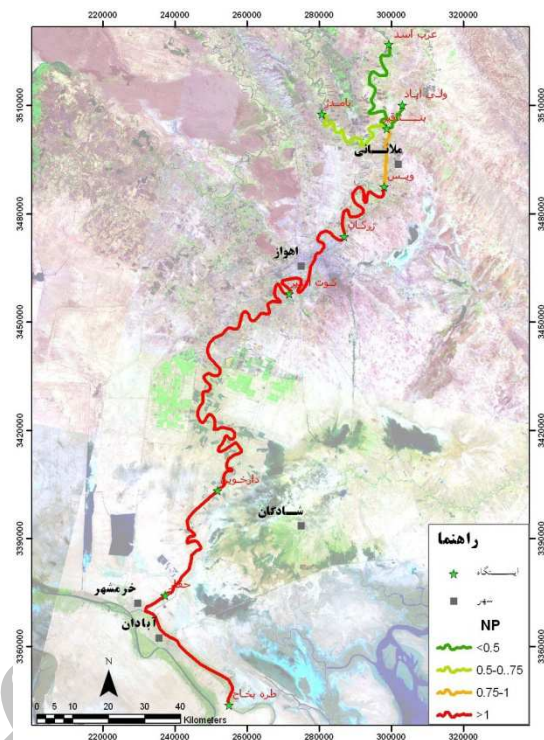


شکل ۴: نقشه پهنه‌بندی متوسط غلظت نونیل فنل پلی اتوکسیلات‌ها در رسوبات کارون ($\mu\text{g/g}$)

می‌توان با خاصیت آبگریزی آنها توجیه کرد. همان‌گونه که اشاره گردید این ترکیبات خاصیت آبگریزی داشته و تمایل بالایی جذب به جامدات دارند و همین خاصیت باعث جذب این آلاینده‌ها به جامدات و نهایتاً ترسیب آنها و تجمع در رسوبات می‌گردد. ورود حجم زیادی از آلاینده‌های از طریق فاضلاب‌های شهری و صنعتی و زهکش‌های کشاورزی در بازه بند قیر تا آبادان- خرمشهر از یک سو و کاهش تدریجی شیب رودخانه و افزایش پتانسیل رسوبگذاری از سوی دیگر دلیلی بر بالا بودن غلظت آلکیل فنل اتوکسیلات‌ها در نواحی پایین دست کلان شهر اهواز نسبت به نواحی بالادست است.

غلظت مشتقات آلکیل فنل اتوکسیلات‌ها در رسوبات رودخانه کارون در مقایسه با دیگر رودخانه‌های پایش شده در کشورهای از جمله ایالات متحده آمریکا، کانادا، کره جنوبی، ژاپن و آلمان بالاتر و نسبت به رودخانه‌های پایش شده در ایتالیا، اسپانیا، پرتغال، ترکیه، چین و برخی دیگر پایین تر است (۲، ۱۵، ۲۳-۲۹).

طبق رهنمودهای کیفیت محیط زیست کانادا، جهت حفظ حیات موجودات آبرزی رهنمود موقت غلظت ترکیبات نونیل



شکل ۳: نقشه پهنه‌بندی متوسط غلظت نونیل فنل رسوبات کارون ($\mu\text{g/g}$)

فوق در ایستگاه‌های بالادست و پایین دست کلان شهر اهواز است ($P_{\text{value}} < 0.05$). علت افزایش غلظت مشتقات آلکیل فنل اتوکسیلات رسوبات رود کارون با گذر از دشت خوزستان را در درجه اول می‌توان به تخلیه فاضلاب‌های شهری و صنعتی به صورت خام یا تصفیه شده نسبت داد. آلکیل فنل اتوکسیلات‌ها با توجه به خصوصیات پاک‌کنندگی عالی، در فرمولاسیون انواع شوینده‌ها و پاک‌کننده‌های خانگی مثل پودرهای رختشویی، مایعات ظرفشویی، شامپوها و غیره استفاده می‌شوند و به همین دلیل در اثر کاربردهای وسیع مواد پاک‌کننده در منازل و صنایع، این ترکیبات وارد فاضلاب شده و طی تغییر و تبدیل‌های بیولوژیکی خصوصاً در شرایط بی‌هوازی و شکسته شدن زنجیره اتوکسیلات باعث راهسازی نونیل فنل و دیگر متابولیت‌ها می‌شوند (۴ و ۲۳).

نتایج نشان داد که در مقایسه با مطالعه Babaei و همکاران (۲۰۱۴) غلظت آلکیل فنل اتوکسیلات‌ها در رسوبات بیش از آب است (۱۸). همچنین با عبور رودخانه از دشت خوزستان به تدریج با عبور از اهواز غلظت این ترکیبات افزایش می‌یابد. بالا بودن غلظت این ترکیبات را در رسوبات نسبت به آب

کردند. طبق گزارش آنها، غلظت نونیل فنل در فاضلاب صنعتی شهرک صنعتی به طور میانگین $98/87 \pm 11/11 \mu\text{g/L}$ ذکر شده است (۱۹). لذا منابع اصلی ورود آلکیل فنل اتوکسیلات‌ها به رودخانه کارون تخلیه فاضلاب‌های شهری و صنعتی است. با توجه به شرایط نامطلوب سطوح غلظتی نونیل فنل رسوبات رودخانه کارون از محدوده ایستگاه ویس به پایین، تمهیدات لازم جهت تصفیه فاضلاب‌ها و کنترل ورود فاضلاب‌های خام با اعمال نظارت از سوی سازمان‌های متولی ضروری است. همچنین پیشنهاد می‌شود مطالعه‌ای پیرامون اثرات استروژنیک شبه هورمون‌ها از قبیل ترکیبات نونیل فنل بر موجودات کفزی رودخانه کارون در محدوده مزبور انجام شود.

نتیجه‌گیری

نتایج آنالیز نمونه‌های رسوب ایستگاه‌های ده گانه در دو فصل تر و خشک نشان داد که غلظت نونیل فنل در رسوبات رود کارون بیش از دیگر مشتقات آلکیل فنل اتوکسیلات است. نتایج این مطالعه بیانگر تجمع آلاینده‌های مختل‌کننده سیستم غدد درون ریز در رسوبات رودخانه کارون بود. بین غلظت مشتقات آلکیل فنل اتوکسیلات‌ها در ایستگاه‌های بالادست و پایین دست کلان شهر اهواز اختلاف معنی‌دار مشاهده شد ($p_{\text{value}} < 0/05$). غلظت آلکیل فنل اتوکسیلات‌ها در رسوبات رود کارون بیش از آب است. همچنین با عبور رودخانه از دشت خوزستان به تدریج با عبور از اهواز غلظت این ترکیبات افزایش می‌یابد. منابع اصلی ورود آلکیل فنل اتوکسیلات‌ها به رودخانه کارون تخلیه فاضلاب‌های شهری و صنعتی است.

تشکر و قدردانی

این مقاله حاصل بخشی از طرح تحقیقاتی با عنوان «تعیین مقدار و پهنه‌بندی غلظت مشتقات آلکیل فنل اتوکسیلات‌ها در آب و رسوبات رودخانه کارون در دشت خوزستان» مصوب سازمان آب و برق استان خوزستان و دانشگاه علوم پزشکی جندی شاپور اهواز در سال ۱۳۹۰-۱۳۸۹ است و اعتبار مالی آن در قالب طرح تحقیقاتی شماره ۸۸-۰۱-۰۲-۰۳۴ توسط سازمان آب و برق استان خوزستان تأمین گردیده است که نویسندگان مقاله مراتب تشکر و سپاسگزاری خود را از سازمان فوق اعلام می‌دارند.

فنل در رسوبات منابع آب شور و شیرین، به ترتیب ۱/۰ و $1/4 \mu\text{g/g}$ پیشنهاد شده است (۳۰). مقایسه کیفیت رسوبات رودخانه کارون به لحاظ غلظت ترکیبات نونیل فنل با رهنمود فوق بیانگر شرایط مناسب رسوبات رودخانه کارون در محدوده سرشاخه‌های ولی آباد، عرب اسد و بامدژ تا ایستگاه ویس است اما در پایین دست ایستگاه ویس به تدریج با ورود فاضلاب‌های شهری، کشاورزی و صنعتی مقادیر غلظتی ترکیبات نونیل فنل از مقادیر رهنمودی فوق فراتر رفته و شرایط نامطلوب می‌شود (نقشه شکل ۳). طبق رهنمودهای فوق و بر اساس آنچه که از این مطالعه به دست آمده است، موجودات آبی رود کارون خصوصاً موجودات کفزی در ایستگاه‌های پایین دست کلان شهر اهواز در معرض خطر تماس با غلظت‌های بالای مشتقات آلکیل فنل اتوکسیلات‌ها به خصوص نونیل فنل هستند. همان‌گونه که قبلاً نیز اشاره شد نونیل فنل یک ترکیب سمی و استروژنیک است و تماس موجودات آبی و کفزی رود کارون منجر به کاهش جمعیت این موجودات خواهد شد.

از آن جایی‌که ترکیبات نونیل فنل به صورت طبیعی تولید نمی‌شود، لذا ورود این ترکیبات به محیط زیست نتیجه فعالیت‌های انسانی است. قسمت عمده آلکیل فنل اتوکسیلات‌های (APnEOs) ورودی به محیط زیست از طریق خروجی تصفیه‌خانه‌های فاضلاب (پساب‌ها و به خصوص لجن‌ها) و کاربرد آفت‌کش‌ها است (۹). منشاء اصلی ورود نونیل فنل به محیط زیست، تجزیه نونیل فنل اتوکسیلات‌ها است (۴). استفاده وسیع از نونیل فنل اتوکسیلات‌ها، باعث ورود قابل توجه آنها به سیستم‌های فاضلاب می‌گردد که نهایتاً در اثر تجزیه ناقص به نونیل فنل تبدیل می‌شوند. بنابراین منبع اصلی ورود نونیل فنل به محیط زیست دفع فاضلاب‌های تصفیه نشده و پساب تصفیه‌خانه‌های فاضلاب است (۵ و ۱۷). Babaei و همکاران (۲۰۱۴)، غلظت نونیل فنل در فاضلاب‌های خام تخلیه شونده به رودخانه کارون در محدوده شهر اهواز را به طور میانگین $18/01 \pm 2/42 \mu\text{g/L}$ گزارش نمودند (۱۸). Babaei و همکاران (۲۰۱۰)، غلظت نونیل فنل در فاضلاب خام و تصفیه شده تصفیه‌خانه فاضلاب شهری چنیه اهواز را به طور میانگین در ورودی و خروجی تصفیه‌خانه به ترتیب $23/3 \pm 2/98$ و $5/38 \pm 0/97 \mu\text{g/L}$ گزارش نمودند. آنها همچنین غلظت نونیل فنل لجن خام و لجن هاضم را به طور میانگین به ترتیب $52/38 \pm 14/71$ و $247/24 \pm 28/75 \text{ mg/kg}$ گزارش

منابع

- 1- Nimrod AC, Benson WH. Environmental estrogenic effects of alkylphenol ethoxylates. *CRC Critical Reviews in Toxicology*. 1996;26(3):335-64.
- 2- Uguz C, Togan I, Eroglu Y, Tabak I, Zengin M, Iscan M. Alkylphenol concentrations in two rivers of Turkey. *Environmental Toxicology and Pharmacology*. 2003;14:87-88.
- 3- USEPA. Testing consent order on 4-nonylphenol, branched. Washington (DC): United States Environmental Protection Agency; 1990 Feb. Report No.: Fed Reg 35:5991-94.
- 4- Soares A, Guieysse B, Jefferson B, Cartmell E, Lester JN. Nonylphenol in the environment: A critical review on occurrence, fate, toxicity and treatment in wastewaters. *Environment International*. 2008;34:1033-39.
- 5- Ahel M, Giger W, Koch M. Behaviour of alkylphenol polyethoxylate surfactants in the aquatic environment-I. Occurrence and transformation in sewage treatment. *Water Research*. 1994;28:131-42.
- 6- Shao B, Hu J, Yang M. Nonylphenol ethoxylates and their biodegradation intermediates in water and sludge of a sewage treatment plant. *Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology*. 2003;70:527-32.
- 7- Brooke L, Thursby G. Ambient aquatic life water quality criteria for nonylphenol. Washington (DC): United States Environmental Protection Agency, Office of Water, Office of Science and Technology; 2003 Dec. Report No.: EPA 822-R-03-029.
- 8- Gray MA, Metcalfe CD. Induction of testis-ova in Japanese medaka (*Oryzias latipes*) exposed to p-nonylphenol. *Environmental Toxicology and Chemistry*. 1997;16:1082-86.
- 9- Rudel RA, Melly SJ, Geno PW, Sun G, Brody JG. Identification of alkylphenols and other estrogenic phenolic compounds in wastewater, septage, and groundwater on Cape Cod, Massachusetts. *Environmental Science & Technology*. 1998;32:861-69.
- 10- Ying GG, Williams B, Kookana R. Environmental fate of alkylphenols and alkylphenol ethoxylates - a review. *Environment International*. 2002;28:215-26.
- 11- Thiele B, Gunther K, Schwuger MJ. Alkylphenol ethoxylates: Trace analysis and environmental behavior. *Chemical Reviews*. 1997;97:3247-72.
- 12- Sole M, Lopez de Alda MJ, Castillo M, Porte C, Ladegaard-Pedersen K, Barcelo D. Estrogenicity determination in sewage treatment plants and surface waters from Catalanian area (NE Spain). *Environmental Science and Technology*. 2000;34:5076-83.
- 13- Dachs J, Van Ry DA, Eisenreich SJ. Occurrence of estrogenic nonylphenols in the urban and costal atmosphere of the Lower Hudson River Estuary. *Environmental Science and Technology*. 1999;33:2676-79.
- 14- Blackburn MA, Waldock MJ. Concentrations of alkylphenols in rivers and estuarines in England and Wales. *Water Research*. 1995;29:1623-29.
- 15- Li D, Kim M, Shim WJ, Yim UH, Oh JR, Kwon YJ. Seasonal flux of nonylphenol in Han River, Korea. *Chemosphere*. 2004;56:1-6.
- 16- Vazquez-Duhalt R, Marquez-Rocha F, Ponce E, Licea AF, Viana MT. Nonylphenol, an integrated vision of a pollutant. *Applied Ecology and Environmental Research*. 2005;4:1-25.
- 17- Ahel M, Giger W, Schaffner C. Behaviour of alkylphenol polyethoxylate surfactants in the aquatic environment-II. Occurrence and transformation in rivers. *Water Research*. 1994;28:1143-52.
- 18- Babaei A, Mahvi A, Nabizadeh R, Mesdaghinia A, Nazari Z, Ahmadpour E. Occurrence of nonylphenol an endocrine disrupter in Karun River, Khuzestan Province, Iran. *International Journal of Environmental Science and Technology*. 2014;11(2):477-82.
- 19- Babaei AA. Feasibility study of advanced oxidation process (photocatalytic) in alkylphenol ethoxylate metabolites degradation and biodegradability enhancement [dissertation]. Tehran: Tehran University of Medical Sciences; 2010 (in Persian).
- 20- APHA, AWWA, WEF. Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater. 21st ed. Washington DC: American Public Health Association; 2005.

- 20- Nunez L, Turiel E, Tadeo JL. Determination of nonylphenol and nonylphenol ethoxylates in environmental solid samples by ultrasonic-assisted extraction and high performance liquid chromatography-fluorescence detection. *Journal of Chromatography A*. 2007;1146:157-63.
- 21- Micic V, Hofmann T. Occurrence and behaviour of selected hydrophobic alkylphenolic compounds in the Danube River. *Environmental Pollution*. 2009;157:2759-68.
- 22- Porter AJ, Hayden NJ. Nonylphenol in the environment: A critical review. Burlington: University of Vermont; 2003. Report No.: VT 05405.
- 23- Auriol M, Filali-Meknassi Y, Tyagi RD, Adams CD, Surampalli RY. Endocrine disrupting compounds removal from wastewater, a new challenge. *Process Biochemistry*. 2006;41:525-39.
- 24- Stachel B, Ehrhorn U, Heemken OP, Lepom P, Reincke H, Sawal G, et al. Xenoestrogens in the River Elbe and its tributaries. *Environmental Pollution*. 2003;124:497-507.
- 25- Bester K, Theobald N, Schroder HF. Nonylphenols, nonylphenol-ethoxylates, linear alkylbenzenesulfonates (LAS) and bis (4-chlorophenyl)-sulfone in the German Bight of the North Sea. *Chemosphere*. 2001;45:817-26.
- 26- Davi ML, Gnudi F. Phenolic compounds in surface water. *Water Research*. 1999;33:3213-19.
- 27- Zhang X, Li Q, Li G, Wang Z, Yan C. Levels of estrogenic compounds in Xiamen Bay sediment, China. *Marine Pollution Bulletin*. 2009;58:1210-16.
- 28- Fu M, Li Z, Gao H. Distribution characteristics of nonylphenol in Jiaozhou Bay of Qingdao and its adjacent rivers. *Chemosphere*. 2007;69:1009-16.
- 29- Canadian Council of Ministers of the Environment. Canadian sediment quality guidelines for the protection of aquatic life: Nonylphenol and its ethoxylates. Canada: Canadian Council of Ministers of the Environment; 2002.

Study and Zoning The Karun River Sediment Contamination by alkylphenolic compounds as Endocrine disrupting compounds (EDCs)

A.A. Babaei^{1,2,*}, Z. Nazari³, E. Ahmadpour⁴, M. Hosseinzadeh⁵

¹Environmental Technologies Research Center, Ahvaz Jundishapur University of Medical Sciences, Ahvaz, Iran

²Department of Environmental Health Engineering, School of Public Health, Ahvaz University of Medical Sciences, Ahvaz, Iran

³Department of Toxicology, School of Pharmacy, Ahvaz Jundishapur University of Medical Sciences, Ahvaz, Iran

⁴Department of Health, Ahvaz Jundishapur University of Medical Sciences, Ahvaz, Iran

⁵Khuzestan water and power Authority (KWPA Co.), Ahvaz, Iran

Received; 22 May 2013

Accepted; 21 August 2013

Abstract

Background and Objectives: alkylphenol poly ethoxylates (APnEOs) and their metabolites enter environment through discharging wastewater and are of particular concern due to their persistence, toxicity to aquatic organisms, and a potential endocrine disruptor. In this work, we focused on the determination of nonylphenol (NP) and nonylphenol polyethoxylate (NPnEOs) in sediment samples collected from Karun River, Khoozestan Plain, Iran.

Materials and Methods: Sample collection of Karun River sediment was carried out on rainy and dry seasons from 10 hydrometric stations. The sediment samples were prepared and extracted using solid phase extraction procedure and were analyzed using HPLC-FLD.

Results: We found that NP and NPnEOs concentrations in sediment samples of Karun River were 0.21-2.43 and 0.18-0.91 $\mu\text{g/g}$ respectively. This study revealed that NP concentration in sediment samples of Karun River was higher than the other alkylphenolic metabolites.

Conclusion: The results indicated accumulation of endocrine disrupting contaminants (EDCs) in the Karun river sediments. The results showed significant difference between mean concentrations of these compounds in the upstream and downstream stations of Ahwaz Megacity ($p\text{-value} < 0.05$).

Keywords: Alkylphenol ethoxylates, Karun River, Sediment, Contamination.

*Corresponding Author: babaei-a@ajums.ac.ir

Tel: +986133361544