علوم و تکنولوژی محیط زیست، دوره بیستم، شماره دو، تابستان ۹۷

بررسی آلودگی بیسفنول A و نونیل فنول در مصب رودخانه‌های سواحل جنوب غربی دریای خزر

سعید گنجعلی[۱]

محمدحسن زبردست رستمی[۲]

علی کاظمی[۳*]

Kazemi@rocketmail.com

زهرا صاحبی[۴]

سهیل سبحان اردکانی[۵]

تاریخ دریافت: ۹۴/۱۱/۱۳ تاریخ پذیرش:۹۵/۲/۸

چکیده

زمینه و هدف: امروزه آلودگی محیط‌زیست به خصوص آلودگی بوم‌سازگان‌های آبی، جوامع انسانی و سایر موجودات زنده را درگیر مشکلات جدی کرده است. همراه با رشد روز افزون جمعیت، به طبع استفاده از موادشیمیایی نیز در بخش‌های مختلف صنعتی، خانگی و کشاورزی افزایش یافته است. ترکیبات مختل کننده غدد درون ریز یا ترکیبات شبه استروژنی به علت ایجاد اثرات منفی در انسان و حیوانات (ماهیان و دوزیستان) شایان توجه‌اند. این مطالعه به منظور تعیین غلظت ترکیبات نونیل‌فنول و بیسفنول A در نمونه‌های آب مصب ۹ رودخانه سواحل جنوب‌غربی منتهی به دریای خزر و بررسی هم‌بستگی این ترکیبات با مقادیر اکسیژن‌خواهی شیمیایی (COD)، اکسیژن خواهی بیولوژیکی (BOD) و pH انجام پذیرفت.

روش بررسی: در این مطالعه میزان پارامترهای مختلف براساس روش‌های استاندارد آب و پساب اندازه گیری شد. و برای استخراج بیسفنول A و نونیل فنول در نمونه‌های آب رودخانه از روش جدا سازی مایع- مایع استفاده گردید. و میزان بیسفنول A و نونیل فنول با دستگاه کروماتوگرافی مایع با کارایی بالا اندازه‌گیری شد.

۱- باشگاه پژوهشگران جوان و نخبگان، واحد همدان، دانشگاه آزاد اسلامی، همدان، ایران.

۲- مدیر مطالعات پایه منابع آب، واحد تحقیقات شرکت سهامی آب منطقه‌ای مازندران، ساری، ایران.

۳- دکتری تخصصی محیط‌زیست، دانشکده منابع‌طبیعی و علوم دریایی، دانشگاه تربیت مدرس، نور، ایران *(مسوول مکاتبات).

۴- دکتری تخصصی زیست دریا، واحد علوم و تحقیقات، دانشگاه آزاد اسلامی، تهران، ایران.

۵- دانشیار گروه محیط‌زیست، واحد همدان، دانشگاه آزاد اسلامی، همدان، ایران.

Archive of SID

www.SID.ir

یافته ها: نتایج نشان می دهد مصب رودخانه آستارا دارای مقادیر بالایی از پارامترهای مورد مطالعه نسبت به سایر ایستگاه‌ها می‌باشد که این می‌تواند به علت عبور رودخانه از مرکز شهر آستارا و ورود فاضلاب‌های شهری و خانگی به داخل رودخانه باشد. نتایج آزمون هم‌بستگی نشان داد که هم‌بستگی مثبت و معنی‌داری بین مقادیر COD و BOD با مقادیر بیسفنول A و نونیل‌فنول در نمونه‌های مورد مطالعه مشاهده گردید، هم‌چنین هم‌بستگی منفی (معکوس) و معنی‌داری بین مقادیر pH با مقادیر بیسفنول A و نونیل‌فنول در نمونه‌های مورد مطالعه دیده شد.

بحث و نتیجه گیری: وجود این ترکیبات شبه استروژنی در مقادیر کم نیز اثرات منفی در سلامت جوامع زیستی ایجاد می‌کند، لذا نگرانی در ارتباط با حضور این آلاینده ها در منابع آبی کشور وجود دارد.

واژه های کلیدی: بیسفنول A، نونیل فنول، سواحل غربی دریایی خزر.

Archive of SID

www.SID.ir

J.Env. Sci. Tech., Vol 20, No.2, Summer, 2018

Investigation of Bisphenol A and Nonylphenol Pollution in Estuaries of Rivers in South-West Coast of Caspian Sea

Said Ganjali [1]
Mohammad Hassan Zabardast Rosatami [2]
Ali Kazemi[3]*
Kazemi@rocketmail.com
Zahra Sahebi[4]
Soheil Sobhanardakani[5]

Admission Date:April 27, 2016 Date Received: February 2, 2016

Abstract

Background and Objective: Today environmental pollutions especially pollution of water ecosystems have caused serious problems for human communities as well as other living organisms. In regards with increasing growth of population using chemicals has increased in different industrial, agricultural and residential sectors. Endocrine disrupting chemicals or strogenic- like compounds are the great importance due to their negative consequences on human beings and animals (fish and amphibious). The aim of this study was determining the concentration of Nonylphenol and Bisphenol A in water samples of estuaries of 9 rivers in south-west coast of Caspian Sea and examining the correlation of these compounds with chemical oxygen demand (COD), biological oxygen demand (BOD) and pH.

Method: In this study, different parameters based on standard methods for water and wastewater was measured. To extract Nonylphenol and bisphenol A of water samples was used of liquid-liquid separation method. And Nonylphenol and bisphenol A concentration was measured with high performance liquid chromatography.

Findings: Results showed that estuary of Astara River has the biggest concentration of studied parameters compared to other stations which can be due to the passage of river through the city center and penetration of municipal and residential waste water to the river. Result of correlation test indicated that there is a positive and significant correlation between BOD and COD concentrations، and Bisphenol A and Nonylphenol in studied samples. There is also a negative (inverse) and significant correlation between the pH and Bisphenol A and Nonylphenol concentrations.

Discussion and Conclusion: Since the presence of these chemicals even in low concentrations can have adverse effects in health of ecosystems. There are concerns regarding the presence of these strogenic-like chemicals in water resources in the country.

Key words: Bisphenol A, Nonylphenol, south-west coast of Caspian Sea.

1- Young Researchers and Elite Club, Hamedan Branch, Islamic Azad University, Hamedan, Iran.
2- Mazandaran Regional Water Company, Sari, Iran.
3- Department of Environmental Science, Faculty of Natural Resources and Marine Sciences, Tarbiat Modares University, Noor, Iran. *(Corresponding Author)
4- Department of Marine Biology, Science and Research Branch, Islamic Azad University, Tehran, Iran.
5- Department of the Environment, College of Basic Sciences, Hamedan Branch, Islamic Azad University, Hamedan, Iran.

Archive of SID

www.SID.ir

مقدمه

آلودگی آب امروزه یکی از مهم‌ترین معضلات جهان و نگرانی‌های محیط زیستی محسوب می‌شود و به صورت‌های مختلف در آب-های سطحی و زیر زمینی با شدت‌های متفاوت ایجاد شده است. به طوری که طبقه‌بندی کیفی آب‌های سطحی و زیر زمینی بر اساس نوع استفاده متفاوت است. امروزه با پیشرفت صنایع، افزایش جمعیت و با افزایش شهرنشینی و عدم کنترل مناسب محیط زیستی پسماندها و فاضلاب‌ها، خطرات زیادی از نظر آلودگی آب‌ها وجود دارد (۱). به‌طور کلی، آب های سطحی پتانسیل زیادی برای آلوده شدن دارند. این منابع از دیرباز به طور جدی از سوی جوامع شهری و مراکز صنعتی مورد تهدید بوده‌اند. با توجه به این که منابع آب سطحی به عنوان یکی از عمده‌ترین منابع آب آشامیدنی مورد استفاده انسان قرار می-گیرند، حفاظت آن‌ها از آلوده شدن سهم عمده‌ای در توسعه بهداشت ملی و منطقه‌ای دارد.

در این میان رودخانه‌ها به دلیل نقش حیاتی که به‌ویژه در تامین آب مناطق شهری و روستایی دارند، از اهمیت ویژه ای برخوردارند. رودخانه‌ها یکی از مهم‌ترین منابع آب قابل حصول و در دسترس انسان بوده که به دلیل اهمیت آن همواره جوامع انسانی و مراکز صنعتی در نزدیکی آن برپا شده است. این امر خود باعث دخل و تصرف غیر طبیعی و امکان تغییر شرایط آن از وضعیت طبیعی و مناسب به وضعیت نامطلوب می‌گردد. از طرفی رودخانه‌ها به علت عبور از بسترها و مناطق مختلف، نوسانات کیفی زیادی دارند (۲ و ۳). کاربری زمین یکی از مهم‌ترین عوامل اثر گذار بر کیفیت منابع آب سطحی و به‌خصوص رودخانه‌ها می‌باشد. هم زمان با افزایش جمعیت، الگوهای کاربری زمین تغییر کرده است. به دلیل افزایش باورنکردنی میزان شهرنشینی در کشورهای در حال توسعه، سطوح غیر قابل نفوذ در مناطق شهری گسترش یافته است. بنابراین رواناب ناشی از بارندگی‌ها، پساب‌های کشاورزی، تخلیه پساب‌های شهری و فاضلاب خانگی و صنعتی به رودخانه‌ها، منجر به افزایش میزان مواد مغذی و دیگر آلاینده‌های شیمیایی به داخل رودخانه‌ها و منابع آب سطحی می‌گردد. دخالت‌های انسانی در بیش‌تر کاربری‌های مختلف اراضی منجر به بروز تغییرات فیزیکی، شیمیایی در رودخانه‌ها و منابع آب هم‌جوار می‌گردد. این تغییرات عموماً منفی بوده و بهره برداری از منابع آبی را به شدت محدود می‌کند (۱).

ترکیبات مختل کننده غدد درون‌ریز یا ترکیبات شبه‌استروژنی به علت ایجاد اثرات منفی در انسان و حیوانات (ماهیان و دوزیستان) شایان توجه‌اند. آژانس حفاظت محیط زیست آمریکا ترکیبات مختل‌کننده‌ی غدد درون‌ریز را به عنوان مواد خارجی که در سنتز، پیوند، انتقال و یا عمل‌کرد هورمون‌های طبیعی بدن تداخل ایجاد می‌کنند، تعریف نموده است. ترکیبات شیمیایی و طبیعی متنوعی وجود دارد که دارای اثرات شبه-استروژنی شناخته شده هستند از جمله: مواد دارویی، حشره-کش‌ها (آترازین، دلدرین و توکسافون)، بیسفنول A، سورفاکتانت هایی نظیر آلکیل‌فنل‌ها، نونیل‌فنول و فلزات سنگین، این ترکیبات هم‌چنین شامل استروژن‌های طبیعی مانند 17β-estradiol (E2)، Estrone (E1) و 17α-Ethinylestradiol (EE2) نیز می‌باشند (۴).

دریای خزر یکی از پهنه‌های با ارزش آبی کشور محسوب می-شود که رودهای جاری در ۵ کشور همسایه تامین‌کننده آب این دریا می‌باشند. در این میان کشور ایران با دارا بودن بیش از ۲۴۴ رودخانه‌ی فصلی و دایمی در حاشیه‌ی این دریا نقش مهمی را در این راستا ایفا می‌نماید. رودخانه‌های این ناحیه ارزش اکولوژیکی بسیار بالایی دارند و بسیاری از گونه‌های با ارزش دریای خزر از جمله ماهیان خاویاری، سفید و آزاد ماهی برای تولید مثل و زاد و ولد به این رودخانه‌ها وابسته‌اند. علاوه بر این رودخانه‌ها به عنوان یکی از مهم‌ترین ورودی‌ها نقش به سزایی در آلودگی این دریا داشته و همه ساله میزان زیادی پساب کشاورزی و صنعتی از طریق این رودخانه‌ها به دریا انتقال می-یابد (۵).

بیسفنول A در حجم زیادی برای تولید پلاستیک‌های پلی کربنات و رزین‌های اپوکسی مورد استفاده در تولیدات پلاستیکی (لوله سازی، ظروف غذا، نوشیدنی‌ها، اسباب‌بازی) و نیز در دندان‌پزشکی، تجهیزات پزشکی، تجهیزات الکترونیکی و غیره در

Archive of SID

www.SID.ir

دنیا تولید و مصرف می‌شود. بیسفنول A دارای فعالیت استروژنی ضعیف بوده و قابلیت دخالت در سیستم غدد درون‌ریز انسان و حیات وحش را داشته و موجب افزایش سرطان بیضه و سینه می‌گردد. علاوه بر این موجب کاهش کیفیت منی، ماده شدن حیوان نر، کاهش عملکرد دستگاه ایمنی و تناسلی و تأثیر منفی بر جنین می‌گردد (۶). بیسفنولA یکی از اولین مواد شیمیایی کشف شده است که خاصیت شبیه استروژنی دارد. اولین بار درسال ۱۹۳۶ لاوسون و دوبا متوجه شدند ترکیبات دو حلقه‌ای BPA رشد رحم را در موش تحریک می‌کنند. تا سال ۱۹۹۸، بیسفنولA یک ماده شیمیایی بی خطر با سمیتی بمراتب کمتر از فنل ارزیابی می‌شد. در این سال با تحقیقات وسیعی که صورت گرفت، مشخص گردید این ترکیب نمی‌تواند به عنوان یک ماده شیمیائی کاملاً بی‌خطر تلقی گردد، زیرا بر هورمون‌های تولید مثل اثرات نامطلوبی دارد، به طوری‌که باعث از کار افتادگی، ترشح بی رویه و یا تغییرات غیر قابل پیش بینی دیگری در آن‌ها می‌شود، لذا از اواخر سال ۱۹۹۸ این ترکیب در لیست مواد شیمیایی خطر آفرین طبقه‌بندی شد.

نونیل‌فنول نیز از ترکیبات شیمیایی مختل‌کننده غدد درون‌ریز در موجودات است که اثرات مضر بالقوه‌ای روی سیستم هورمونی و ناهنجاری‌های جنسی در جانوران دارد (۷ و ۴). نونیل‌فنول به‌طور گسترده‌ای در شوینده‌ها و همچنین پلاستیک‌ها استفاده می‌شود (۸). نونیل فنول از طریق پساب‌های صنعتی، شهری و شیرابه مکان دفن شهری وارد محیط زیست می‌شود (۹). اولین بار نونیل‌فنول در سال ۱۹۴۰ تولید شد اما در طی زمان کابرد آن به صورت نمایی افزایش یافت. اولین نگرانی‌ها در مورد این ترکیب در سال ۱۹۸۴ – ۱۹۸۳ پدیدار شد هنگامی که Giger و همکارانش در سوئیس متوجه شدند نونیل‌فنل اتوکسیلات‌ها در محیط‌های آبی و تحت شرایط هوازی به ترکیبات پایدارتری تبدیل شده و قادر به تحریک و تکثیر سلول‌های تومور سینه می‌باشند، نکته مهم این بود که نونیل‌فنل اتوکسیلات به منومر سازنده خود یعنی نونیل‌فنل تبدیل شده و شباهت ساختاری آن با β-estradio ۱۷ باعث می‌شود این ترکیب در بدن موجود مانند استروژن عمل نموده و حتی در اتصال به گیرنده‌های آن با β-estradiol ۱۷ رقابت کند (۱۰). دارا بودن خاصیت شبه استروژنی و هم‌چنین مصرف گسترده‌ی این مواد در سراسر دنیا، اتحادیه اروپا را بر آن داشت که این مواد را به عنوان ترکیبات خطرناک در اکوسیستم‌های آب‌های سطحی اعلام نماید، تا از این طریق بتواند یک سیاست جدی در جهت کاهش استفاده از این مواد اعمال نماید، بر این اساس مصرف این مواد را در تمامی شوینده‌ها ممنوع کرد. در بیش‌تر کشورهای اروپایی، کانادا و ژاپن نونیل‌فنول با دیگر سورفاکتانت‌ها مخصوصاً الکل متیله شده جایگزین شد، ولی این مواد هنوز در بسیاری از کشورها در حال توسعه به کار می‌روند (۹).

این مطالعه با هدف بررسی میزان آلاینده های آلی (بیسفنولA و نونیل فنول)، pH، BOD، COD، TDS و TSS در مصب رودخانه‌های مهم سواحل جنوب‌غربی دریای خزر (استان گیلان) و هم‌بستگی ترکیبات نونیل‌فنول و بیسفنولA در نمونه‌های آب مصب ۹ رودخانه سواحل جنوب‌غربی منتهی به دریای خزر با مقادیر اکسیژن‌خواهی شیمیایی (COD)، اکسیژن خواهی بیولوژیکی (BOD) و pH انجام پذیرفت.

مواد و روش تحقیق

موقعیت جغرافیایی و ایستگاه‌های نمونه‌برداری در استان گیلان

استان گیلان با مساحتی حدود ۱۴۷۱۱ کیلومتر مربع در میان رشته کوه‌های البرز و تالش در شمال ایران قرار دارد و حدود ۰/۹درصد از مساحت کل کشور را در برگرفته است. این استان از شمال با دریای مازندران، از شرق با استان مازندران و از غرب و شمال غربی با استان اردبیل و از جنوب با عبور از رشته‌کوه‌های البرز با استان‌های زنجان و قزوین ارتباط دارد. استان گیلان بین مدارهای ۳۶ درجه و ۳۶ دقیقه و ۳ ثانیه تا ۳۸ درجه و ۲۷ دقیقه و ۷ ثانیه عرض شمالی و ۴۸ درجه و ۳۴ دقیقه و ۲۵ ثانیه تا ۵۰ درجه و ۲۶ دقیقه و ۴۲ ثانیه طول شرقی از نصف النهار گرینویچ قرار دارد و رود سفید تمشک که بین چابکسر و رامسر جاری است آن را از استان مازندران جدا می‌کند. در این تحقیق، نمونه‌های آب در ۵ تکرار از مصب ۹ رودخانه مهم سواحل جنوبی دریای خزر شامل

Archive of SID

www.SID.ir

آستار، تالش، دنیال‌چای، شفارود، شنبه بازار انزلی، طالب‌رود، زرجوب، پلرود و کلاچای در استان گیلان برداشت شد و برای بررسی و تعیین مقادیر فاکتورهای مختلف بلافاصله آزمایش‌گاه انتقال داده شد (شکل ۱).

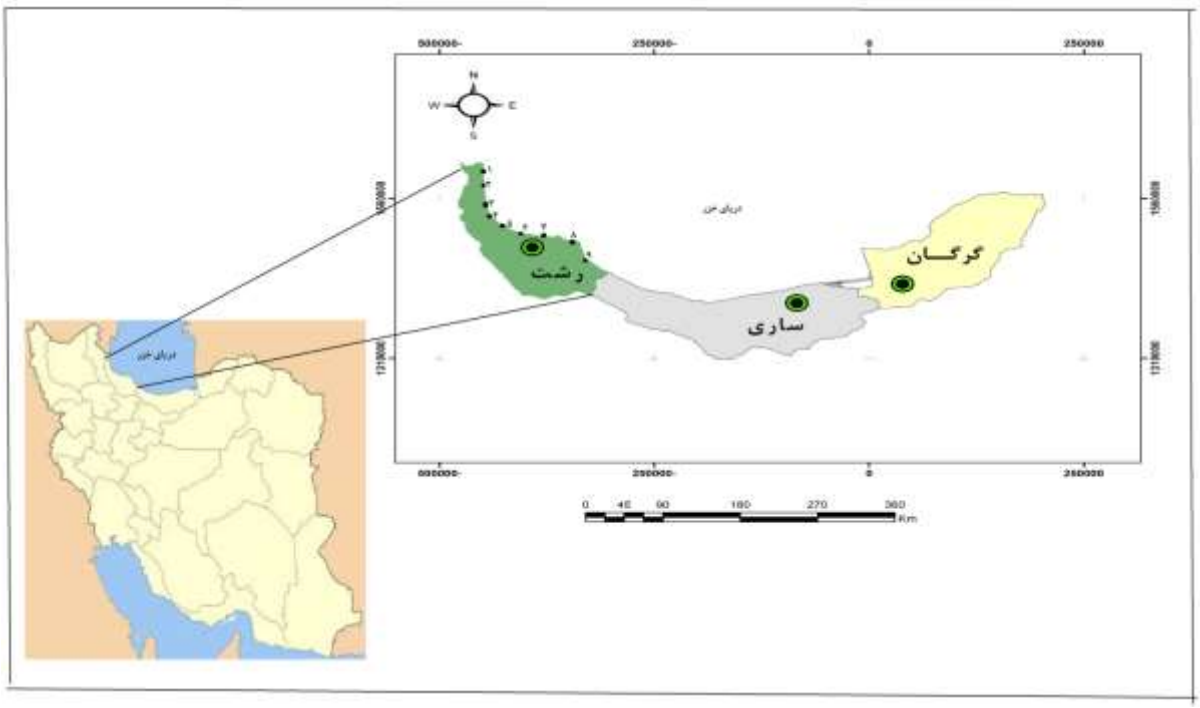
نمونه‌برداری

نمونه‌های آب از مصب رودخانه‌های مورد مطالعه، نمونه‌برداری و در ظروف شیشه‌ای مات ریخته شد و بر اساس روش‌های استاندارد آب و پساب (جدول ۱) ذخیره و نگه‌داری و برای آنالیزهای شیمیایی به آزمایشگاه انتقال یافت (۱۱). پارامترهای مورد مطالعه در تحقیق حاضر نیز شامل pH، COD، BOD، TSS، TDS با استفاده از روش‌های استاندارد آب و پساب اندازه‌گیری شد (۱۲).

جدول ۱- روش‌های ذخیره و نگه‌داری نمونه‌های آب از مصب رودخانه‌های مورد مطالعه

Table 1. storage methods for water sasmples from estuary of the studied rivers

فاکتورها	ظروف نمونه برداری	شرایط نگهداری نمونه برای آنالیز	مدت زمان مجاز نگه‌داری نمونه
pH	شیشه‌ای/ پلاستیکی	در مکان نمونه برداری	۲ ساعت
TDS	شیشه‌ای/ پلاستیکی	دمای $C4^{\circ}$	۲۴ ساعت
TSS	شیشه‌ای/ پلاستیکی	دمای $C4^{\circ}$	۲۴ ساعت
BOD	شیشه‌ای/ پلاستیکی	دمای $C4^{\circ}$	۶ ساعت
COD	شیشه‌ای/ پلاستیکی	اسیدی کردن با H_2SO_4، $pH \leq 2$ ، دمای $4^{\circ}C$	۷ روز



شکل ۱- موقعیت جغرافیایی و ایستگاه‌های نمونه‌برداری در استان گیلان

Figure 1. Geographic posion of the sampling stations in Gilan province

Archive of SID

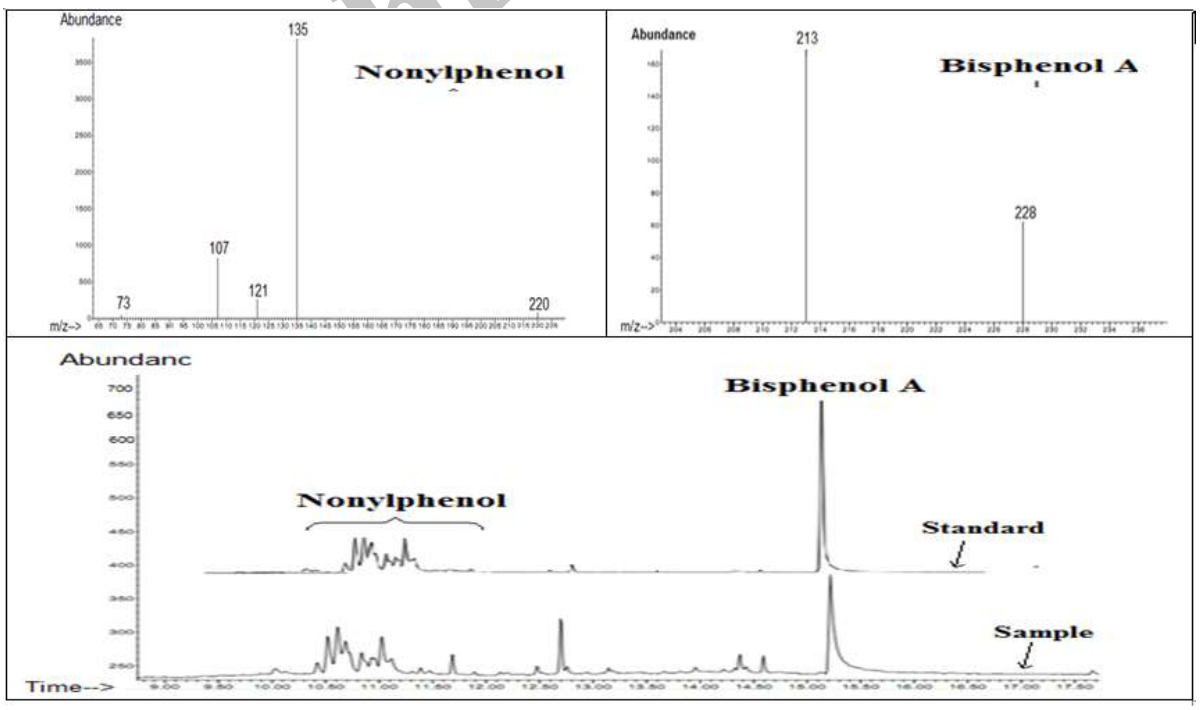
www.SID.ir

آنالیز شیمیایی و تعیین کمی بیسفنولA و نونیل فنول

برای استخراج بیسفنولA و نونیل فنول در نمونه‌ها از روش جدا سازی مایع- مایع استفاده شد. بر طبق این روش ابتدا ۵۰ گرم نمک کلرید سدیم را به ۵۰۰ میلی لیتر نمونه آب در قیف جداکننده افزوده و آن را تکان داده تا به‌طور کامل حل شدند، سپس محلول حاصل با اسید کلریدریک اسیدی ($pH < 2$) شد. در ادامه برای استخراج بیسفنول A و نونیل فنول، نمونه آماده شده درون قیف جدا کننده همراه با ۵۰ میلی لیتر از دی‌کلرو-متان به مدت ۵ دقیقه به شدت تکان داده شد و به مدت ۱۰ دقیقه رو پایه ساکن نگه داشته شد تا فاز آلی از فاز آبی جدا شود. این عمل دو بار تکرار شد. سپس پس از جداسازی فاز آلی از فاز آبی در هر دو مرحله استخراج، آب موجود در حلال استخراج شده توسط انیدرید سولفات سدیم جدا شده و حجم آن‌را ابتدا با دستگاه تبخیر کننده دوار به ۱۰ میلی لیتر رسید و سپس با گاز نیتروژن دی‌کلرومتان کامل خشک شد. سپس مواد خشک باقی‌مانده در یک میلی لیتر متانول جهت تعیین کمی و یک میلی لیتر هگزان به منظور تعیین کیفی حل شد. در پایان جهت شناسایی به دستگاه GC-MS و اندازه گیری کمی میزان بیسفنولA و نونیل فنول، محلول نهایی به دستگاه کروماتوگرافی مایع با کارایی بالا با دتکتور فلوئورسانس تزریق گردید (۱۲، ۱۳ و ۱۴).

آنالیز کیفی بیسفنولA و نونیل فنول

برای تعیین کیفی بیسفنول A و نونیل فنول از دستگاه کروماتوگرافی گازی (GC) با دکتور MS استفاده شد. برنامه دمایی آون برای جداسازی پیک‌ها شامل دمای اولیه ستون ۱۰۰°C برای مدت ۱ دقیقه، سپس افزایش دما با میزان ۱۰°C به ازای هر دقیقه تا رسیدن به دمای ۲۹۰°C و در نهایت دمای آون به مدت ۱۰ دقیقه در همین دما نگه داشته می‌شود. دمای مکان تزریق ۲۸۰°C قرار داده شد و از انرژی یونیزاسیون ۷۰ الکترون ولت استفاده گردید. گاز حامل به کار رفته گاز بی اثر هلیوم با درجه خلوص ۹۹/۹۹۹ درصد بود. حجم نمونه تزریق شده به دستگاه برای تعیین کیفی بیسفنولA و نونیل فنول به مقدار ۱ میکرولیتر و نوع تزریق به دستگاه در حالت اسپلیت‌لس (split less) بود. یون‌های انتخاب شده ۷۳، ۱۰۷، ۱۲۱، ۱۳۵ و ۲۲۰ جرم بر بار برای نونیل فنول، ۲۱۳ و ۲۲۸ جرم بر بار برای بیسفنول A استفاده شد (شکل ۲).



شکل ۲- کروماتوگراف و یون‌های انتخاب شده بیسفنولA و نونیل فنول در نمونه‌ها

Figure 2.Chromatograph and selected ions of bisphenol A and nonilphenol in samples

www.SID.ir

آنالیز آماری

از نرم افزار SPSS نسخه ۱۶ برای تجزیه و تحلیل داده‌ها و جهت رسم نمودارها از نرم افزار Excel نسخه ۲۰۱۰ استفاده شد. ابتدا نرمال بودن داده‌ها با استفاده از آزمون شاپیرو ویلک مورد بررسی قرار گرفت، بعد از بررسی نرمال بودن داده‌ها (۰/۰۵ > Sig) هم‌بستگی بین پارامترهای مختلف از آزمون پیرسون استفاده شد. هم‌چنین از آنالیز خوشه‌ای برای گروه‌بندی ایستگاه‌های مورد مطالعه براساس میزان شباهت و هم‌بستگی ایستگاه‌های مختلف، استفاده شد. هدف از گروه‌بندی داده‌ها در تجزیه خوشه‌ای آن است که مشاهده‌ها به گروه‌های متجانس تقسیم شوند، به طوری‌که مشاهده‌های هر گروه بیش‌ترین شباهت و مشاهده‌های گروه‌های مختلف کم‌ترین شباهت را با هم داشته باشند. سطح معنی داری برای آزمون‌ها ۰/۰۵ در نظر گرفته شد.

نتایج و بحث

نتایج حاصل از اندازه‌گیری ترکیبات مورد مطالعه در نمونه‌های آب مصب رودخانه‌ها

میانگین غلظت فاکتورهای BOD، COD، TDS و TSS در نمونه‌های آب مصب رودخانه‌های سواحل جنوب غربی دریای خزر بر اساس میلی‌گرم بر لیتر و بیسفنولA و نونیل‌فنول بر اساس میکروگرم بر لیتر در جدول (۲) آورده شده است. همان‌طور که نتایج حاصل از اندازه‌گیری پارامترهای مورد مطالعه در ایستگاه‌های مختلف در جدول (۲) نشان می‌دهد، میانگین pH بین ۶/۰۳ – ۶/۹۳ ، BOD بین ۱۱/۳۳ - ۱۷۳/۶۷ میلی‌گرم بر لیتر، COD بین ۱۹/۳۰ - ۱۹۳/۳۰ میلی‌گرم بر لیتر، TDS بین ۳۳۵/۰۴ - ۵۸۲/۱۸ میلی‌گرم بر لیتر، TSS بین ۱۱۰/۸۱ - ۲۳۵/۶۱ میلی‌گرم بر لیتر، بیسفنولA بین ۰/۷۴ - ۴/۶۴ میکروگرم بر لیتر و نونیل‌فنول بین ۱/۴۷ - ۳/۴۸ میکروگرم بر لیتر اندازه‌گیری شد. همان‌گونه که نتایج نشان می‌دهد مصب رودخانه آستارا دارای مقادیر بالایی از پارامترهای مورد مطالعه نسبت به سایر ایستگاه‌ها می‌باشد که این افزایش آلودگی می‌تواند به علت عبور رودخانه از مرکز شهر آستارا و ورود فاضلاب‌های شهری و خانگی به داخل رودخانه باشد. بنابراین تفاوت در فعالیت‌های شهرنشینی، روستایی و کشاورزی در پیرامون رودخانه‌های مورد مطالعه می‌تواند به عنوان عوامل اصلی تفاوت در غلظت این ترکیبات در این رودخانه‌ها باشد. تحقیقات انجام پذیرفته شده توسط Liu و همکاران (۲۰۱۱) نیز در این زمینه نشان داده است که مهم‌ترین علت افزایش آلودگی در بین مناطق مختلف، میزان ورودی فاضلاب به آن مناطق است (۱۵). نتایج مربوط به آنالیز نونیل‌فنول در ایستگاه‌های مختلف نیز نشان داد که مقادیر نونیل‌فنول در تمام ایستگاه‌ها بالا می‌باشد که دلیل آن می‌تواند توسعه فعالیت‌های شهرنشینی در اطراف این رودخانه‌ها و ورود فاضلاب شهری به درون رودخانه‌ها باشد. به‌طوری‌که، زرجوب آلوده‌ترین رودخانه رشت است که اکثر فاضلاب‌های خانگی و صنعتی رشت وارد این رودخانه می‌شود، رودخانه زرجوب در مسیر حرکت پذیرای فاضلاب ۲۴ بیمارستان، ۹۲ واحد صنعتی و کارخانه‌های متعدد و پساب‌های اراضی کشاورزی است، تعداد ۶ شهر، ۵ بخش و ۲۲ دهستان و بیش از ۹۴۴ روستا در حوزه این رودخانه وجود دارد. بخشی از فاضلاب صنعتی کارخانه‌های حوضه و تمامی فاضلاب‌های شهری و روستایی بدون تصفیه به رودخانه تخلیه و باعث آلودگی شدید این رودخانه می‌شوند. رودخانه زرجوب در مسیر پایانی خود در حوالی منطق‌های با نام کماکل به رودخانه گوهررود که از رودخانه‌های آلوده شهر رشت نیز می‌باشد، ملحق شده و با نام رودخانه پیربازار وارد تالاب انزلی می‌شوند (۱۶).

جدول ۲- میانگین غلظت پارامترهای مورد مطالعه در نمونه‌های آب مصب رودخانه‌های سواحل جنوب غربی دریای خزر

Table 2. Average concentration of the studied parameters in water samples of the river estuary in the southwestern coast of the Caspian Sea

کد ایستگاه	نام ایستگاه	pH	BOD	COD	TDS	TSS	بیسفنولA	نونیل‌فنول
۱	آستارا	۶/۰۳	۱۷۳/۶۷	۱۹۳/۳۰	۵۸۲/۱۸	۲۳۵/۶۱	۴/۶۴	۳/۴۸

Archive of SID

www.SID.ir

۲	تالش (لمیر)	۶/۱۷	۷۹/۶۷	۱۰۰/۹۳	۳۹۳/۰۴	۱۴۵/۱۲	۱/۹۲	۲/۵۷
۳	دنیا چال	۶/۴۷	۱۳/۶۷	۲۴/۱۳	۳۳۵/۰۴	۱۱۵/۹۸	۰/۷۴	۱/۹۹
۴	شفارود	۶/۵۰	۱۲/۶۷	۲۲/۲۳	۳۸۹/۷۲	۱۳۸/۳۳	۰/۷۷	۱/۴۷
۵	شنبه بازار روگا (انزلی)	۶/۵۷	۱۴/۶۷	۳۰/۳۰	۵۷۵/۹۷	۲۰۸/۲۵	۰/۹۱	۱/۶۳
۶	طالب آباد	۶/۴۷	۱۴/۰۰	۲۶/۷۳	۵۱۹/۱۶	۱۷۸/۵۰	۰/۷۶	۱/۹۱
۷	زر جوب	۶/۶۰	۱۱/۳۳	۱۹/۳۰	۵۴۳/۵۹	۱۸۰/۸۳	۱/۷۷	۲/۱۹
۸	پلرود	۶/۸۳	۱۳/۳۳	۲۵/۴۴	۳۳۸/۲۲	۱۱۸/۰۸	۱/۲۹	۲/۰۷
۹	کلاچای	۶/۹۳	۱۴/۳۳	۲۶/۳۰	۳۷۸/۸۲	۱۱۰/۸۱	۰/۶۹	۱/۶۲

رشد و توسعه شهرها و شهرک‌های صنعتی بدون مکان‌یابی صحیح نیز از عوامل دیگر تهدید کننده کیفیت آب رودخانه‌ها می‌باشد. رودخانه طالب آباد در حد فاصل تالاب انزلی و دریای خزر (بین بندر انزلی و حسن رود) واقع شده است، این رودخانه نیز غلظت بالایی از ترکیبات شبه استروژنی را نشان می‌دهد که می‌تواند به علت توسعه شهرک‌ها در اطراف این رودخانه باشد. رودخانه لمیر نیز نسبت به سایر ایستگاه‌ها میزان نسبتا بالایی از ترکیب مورد نظر را نشان داد، این رودخانه با طول ۲۳ کیلومتر، یکی از رودخانه‌های پرآب شهرستان تالش است که در شمالی-ترین بخش این شهرستان واقع شده‌است و حوزه آب‌خیز آن ارتفاعات تالش می‌باشد. مواد آلاینده از قسمت جلگه‌ای و توسط روستاییان ساکن در حاشیه‌ی آن، وارد این رودخانه می‌شوند. در مطالعه‌ای که در ارتباط با ارزیابی شاخص‌های زیستی و کیفیت آب این رودخانه توسط کمالی در سال ۱۳۷۹ انجام شد مشخص گردید در ایستگاه‌هایی که در ابتدای مسیر جلگه‌ای بودند جمعیت غالب حشرات کفزی، حشرات حساس به آلاینده‌های آلی بودند و کیفیت آب بسیار خوب برآورد گردید، اما در ایستگاه‌هایی که در نزدیکی مصب بودند جمعیت غالب حشرات کفزی، حشرات مقاوم به آلاینده‌های آلی بودند و کیفیت آب نسبتا خوب گزارش شده است. بنابراین هموار شدن سطح زمین در مسیر جلگه‌ای و نزدیک به مصب و در نتیجه فراهم شدن شرایط جهت کشاورزی و دامداری باعث افزایش جمعیت و افزایش فعالیت‌های انسانی و در نتیجه افزایش آلودگی آب در این منطقه شده است (۱۷).

از آنجایی‌که مهم‌ترین منشأ نونیل‌فنول فاضلاب‌های خانگی و صنعتی می‌باشد، رودخانه‌هایی که در نزدیکی مراکز شهری و مسکونی واقع شده‌اند نسبت به سایر رودخانه‌ها آلودگی بیش-تری نشان دادند. نتایج تحقیق حاضر با تحقیقات انجام شده در سایر کشورها روند نسبتاً مشابهی را نشان می‌دهد. در انگلستان در سال ۱۹۳۳ ترکیبات شبه استروژنی در بافت ماهی، رسوب و آب مربوط به دو مصب Tyne و Tees اندازه‌گیری شدند در منطقه‌ی بسیار صنعتی Tees میزان نونیل‌فنول در رسوبات، آب و بافت ماهی بیش‌تر از منطقه Tyne که پیشرفت کمتری داشت اندازه‌گیری شد. درمصب رودخانه Pearl (یکی از بزرگ ترین رودخانه‌های چین) که رودخانه‌های زیادی به آن وارد می-شوند، میزان نونیل‌فنول و دیگر آلکیل‌فنول‌ها اندازه‌گیری شد، نتایج این تحقیق نشان داد رودخانه‌هایی که در مناطق بسیار صنعتی واقع شده بودند، میزان ترکیبات شبه استروژنی به مراتب بیش‌تر از سایر نقاط گزارش شد (۱۳).

نتایج حاصل از اندازه‌گیری بیسفنولA در ایستگاه‌های مورد مطالعه نشان داد که در ایستگاه‌های آستارا، تالش، زرجوب و پلرود میانگین غلظت بیسفنولA بیش‌تر از ۱ میکروگرم بر لیتر اندازه‌گیری شد و در ایستگاه‌های دنیاچال، شفارود، شنبه بازار روگا، طالب رود و کلای‌چای کم‌تر از ۱ میکروگرم بر لیتر اندازه-گیری شد. همان‌طور که نتایج در جدول (۲) نشان می‌دهد، میزان بیسفنولA نسبت نونیل فنول در بیش‌تر ایستگاه‌ها کم‌تر می‌باشد که در برخی از منابع دلیل کم‌تر بودن میزان بیسفنول A را نسبت به نونیل فنول تجزیه پذیری سریع‌تر آن در محیط ذکر کرده‌اند (۱۸). به طور کلی ورود پساب‌های شهری و صنعتی

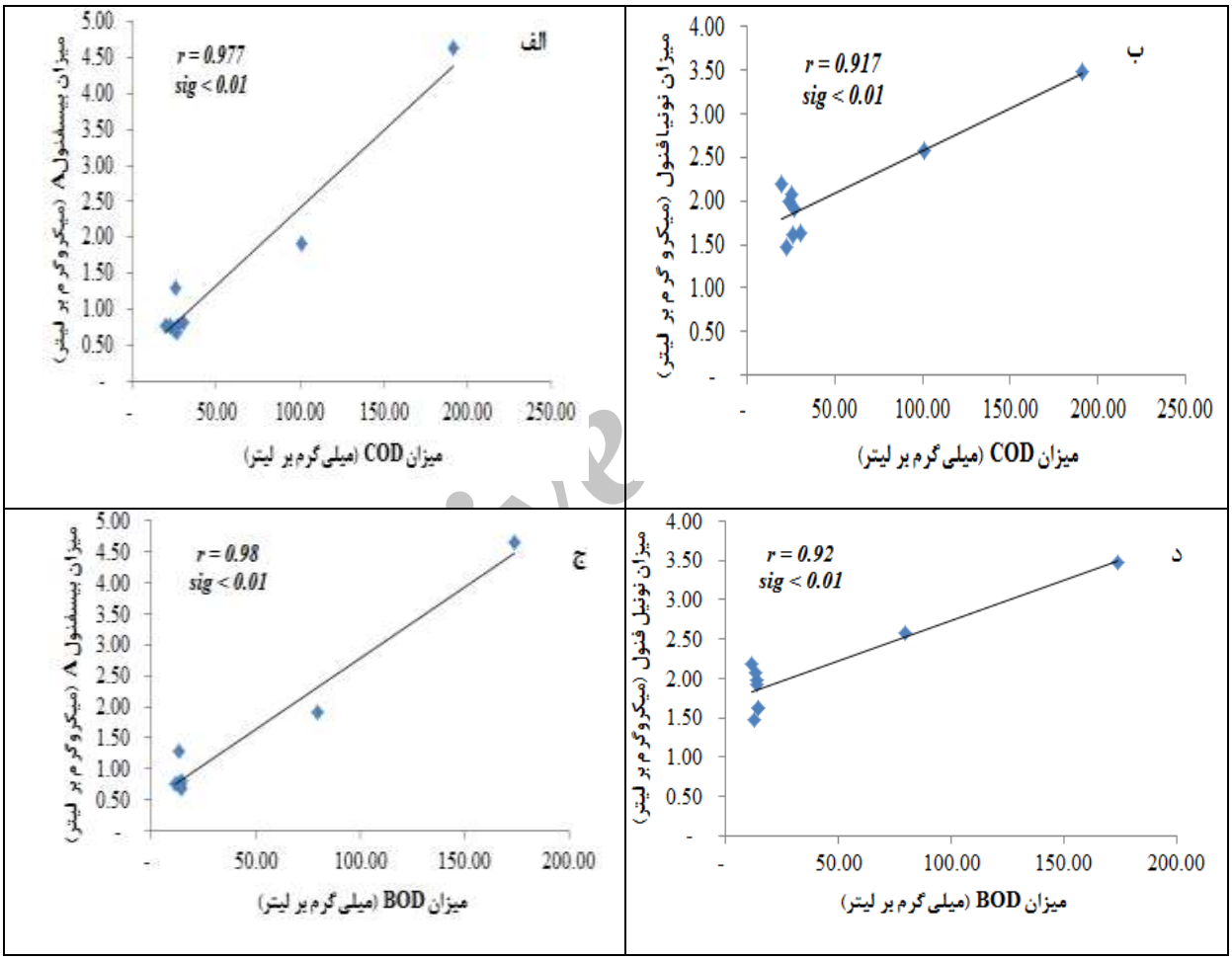
Archive of SID

www.SID.ir

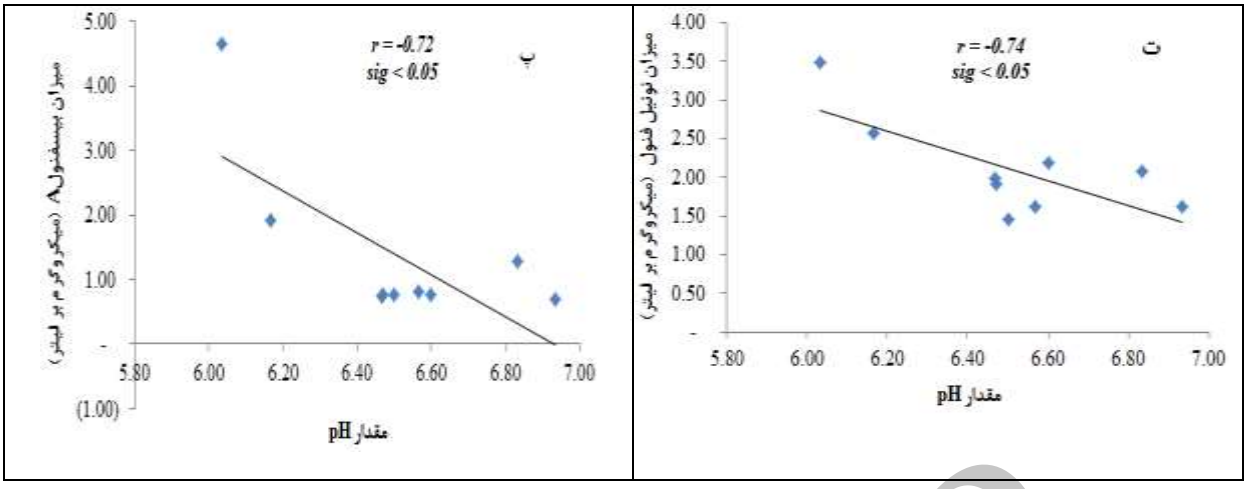
بیش از هر چیز دیگر در ورود آلاینده‌های شبهه استروژنی به منابع آبی نقش دارد. به علاوه شیرابه‌ی خارج شده از مکان‌های دفن پسماند نیز حاوی مقادیر قابل توجهی از این آلاینده‌ها به خصوص بیسفنولA می‌باشد (۹).

هم‌بستگی بین مقادیر pH، COD و BOD با مقادیر بیسفنولA و نونیل‌فنول در نمونه‌های مورد مطالعه

جهت بررسی ارتباط و هم‌بستگی بین مقادیر pH، COD و BOD با مقادیر بیسفنولA و نونیل‌فنول در نمونه‌های مورد مطالعه، از آزمون هم‌بستگی پیرسون استفاده گردید. نتایج آزمون هم‌بستگی نشان داد که هم‌بستگی مثبت و معنی‌داری بین مقادیر COD و BOD با مقادیر بیسفنولA و نونیل‌فنول در نمونه‌های مورد مطالعه وجود دارد، هم‌چنین هم‌بستگی منفی (معکوس) و معنی‌داری بین مقادیر pH با مقادیر بیسفنولA و نونیل‌فنول در نمونه‌های مورد مطالعه دیده می‌شود. در شکل‌های (۳ الف تا ت) نتایج آزمون هم‌بستگی ارایه شده است.



www.SID.ir



شکل ۳- هم‌بستگی بین مقادیر pH، COD و BOD با مقادیر بیسفنولA و نونیل‌فنول در نمونه‌های مورد مطالعه

Figure 3. Correlation between pH, COD and BOD with bisphenol A and nonylphenol in the studied samples

همان‌طور که در شکل‌های (۳ الف، ب، ج و د) مشاهده می‌شود، بین غلظت بیسفنولA و نونیل‌فنول با COD و BOD هم-بستگی مثبت و معنی‌داری و در شکل‌های (۳ پ و ت) بین غلظت بیسفنولA و نونیل‌فنول با مقدار pH هم‌بستگی منفی (معکوس) و معنی‌داری مشاهده شد. Yasuhara و همکاران در سال ۱۹۹۹ (۱۹)، Yamamoto و همکاران در سال ۲۰۰۱ (۲۰) و Kurata و همکاران در سال ۲۰۰۸ (۲۱) بیان داشتند، میزان بیسفنول A و نونیل فنول در شیرابه مکان‌های دفن شهری به نوع مواد دفع شده و مقدار pH، COD، BOD و TOC شیرابه بستگی دارد. مواد آلی بالا در شیرابه ممکن است یکی از عوامل افزایش بیسفنولA درشیرابه باشد و هم‌چنین فعالیت‌های بیولوژیکی نقش بسیار مهمی در غلظت بیسفنول A در شیرابه مکان دفن شهری بازی می‌کند (۲۲). فنول‌های مورد مطالعه در این تحقیق دارای خصوصیات اسیدی ضعیفی هستند بنابراین، اختلاف در میزان pH نمونه‌های آبی مانند شیرابه روی غلظت آن‌ها موثر می‌باشد (۲۱).

آنالیز خوشه‌ای رودخانه‌های مورد بررسی براساس پارامترهای مورد مطالعه

اکثر رودخانه‌های مورد مطالعه از محل‌های مهم برای تخم‌ریزی و مهاجرت ماهیان با ارزش منطقه از جمله ماهی سفید، خاویاری و آزاد می‌باشند. در گذشته در تمامی این رودخانه‌ها امر تکثیر طبیعی این ماهیان انجام می‌شد، ولی در سال‌های اخیر این رودخانه‌ها مطلوبیت خود را بنا به دلایل متعددی از جمله آلودگی، برای تخم‌ریزی ماهیان از دست داده‌اند و این موضوع باعث کاهش ذخایر آن‌ها در منطقه شده است، سازمان شیلات برای بازسازی ذخایر این ماهیان سال‌هاست اقدام به تکثیر مصنوعی و رهاسازی بچه ماهیان در رودخانه‌های این حوضه از جمله سفید رود، چلوند، لمیر، اسالم، کرگانرود، حویق و شفارود نموده است. ولی متاسفانه بحران کاهش ذخایر این آب‌زیان ارزش‌مند هنوز باقی است.

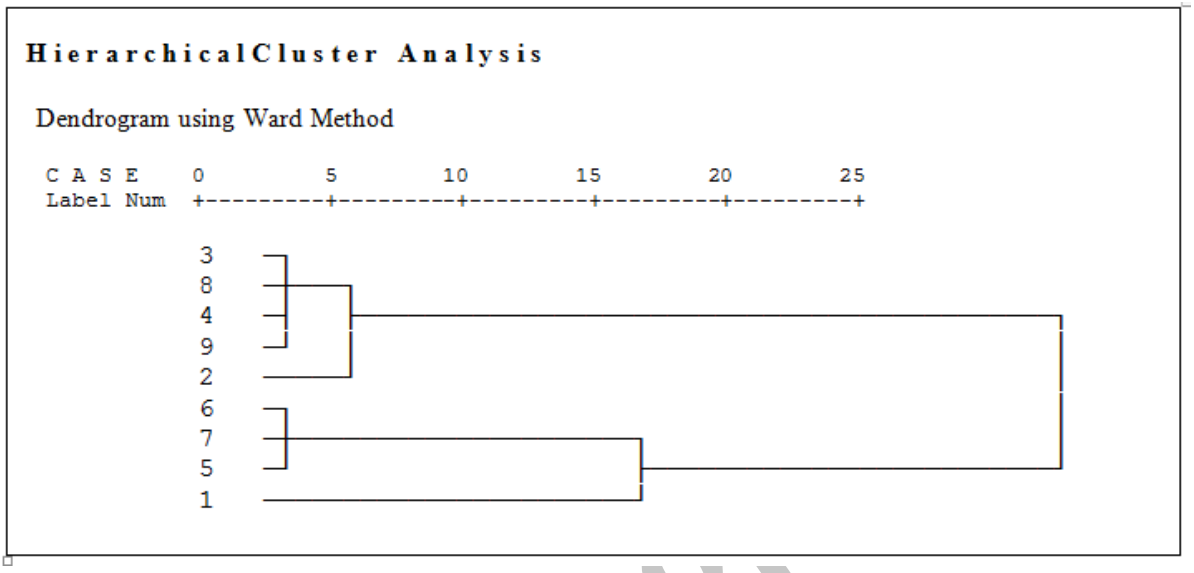
با توجه به تاثیر آلاینده‌های شبه استروژنی مورد مطالعه در این تحقیق بر سیستم تولید مثلی آبزیان و ایجاد اثراتی از جمله کاهش باروری و در نتیجه کاهش جمعیت، گروه‌بندی ۹ رودخانه دایم منتهی به دریای خزر بر اساس غلظت پارامترهای مختلف مورد بررسی به‌خصوص بیسفنولA و نونیل‌فنول انجام شد و مطلوبیت رودخانه‌ها نسبت به هم سنجیده شد. در شکل (۴) نتایج حاصل از این آنالیز ارائه شده است. با توجه به این شکل (۴) خوشه مجزا شکل گرفت. رودخانه های واقع در یک خوشه لحاظ غلظت ترکیبات تحت بررسی بیش‌ترین شباهت را با یکدیگر و کم‌ترین شباهت را با سایر خوشه‌ها دارند. در واقع در ایستگاه‌هایی که در یک خوشه قرار گرفتند نوع منابع وارد کننده آلاینده تقریباً مشابه است.

رودخانه‌های آستارا و تالش (لمیر) که مقادیر بالایی از پارامترهای مورد مطالعه به‌خصوص بیسفنولA و نونیل‌فنول در

Archive of SID

www.SID.ir

آن‌ها اندازه‌گیری شد، هر کدام در یک خوشه کاملا مجزا قرار گرفتند، رودخانه تالش از مکان‌های مهم برای رها سازی ماهیان در منطقه تالش است. در این رودخانه مقادیر بالایی از آلاینده-های مختلف مشاهده گردید، لذا به عنوان زیستگاهی مناسب برای ماهیان توصیه نمی‌شود، هم‌چنین رودخانه آستارا نیز که دارای بالاترین مقادیر اندازه‌گیری شده پارامترهای مختلف می-باشد نیز زیستگاه مناسبی برای ماهیان نیست. از سویی همان-طور که شکل (۴) نشان می‌دهد، رودخانه‌های شنبه بازار روگا، طالب‌رود و زرجوب نیز در یک خوشه و رودخانه‌های شفارود، دنیاچال، پلرود و کلای‌چای نیز در یک خوشه قرار گرفته‌اند.



شکل ۴- آنالیزخوشه‌ای رودخانه‌های مورد مطالعه در سواحل جنوب‌غربی دریای خزر

Figure 4. Cluster analysis of of the river estuary in the southwestern coast of the Caspian Sea

نتیجه‌گیری کلی

استان گیلان یکی از استان‌های پرجمعیت شمال کشور است که از جنبه‌های مختلف مستعد پذیرش آلودگی می‌باشد، در این استان فاضلاب‌های شهری و صنعتی بدون تصفیه وارد رودخانه-ها شده و حتی در برخی واحدهای تجاری و صنعتی فاضلاب‌ها مستقیماً به دریا راه می‌یابند. در این استان عموماً مراکز دفن پسماند به صورت غیربهداشتی وجود دارد و غالب آن‌ها در حاشیه رودخانه‌ها و جنگل ایجاد شده‌اند. بر اساس نتایج این پژوهش ترکیبات شبه استروژنی (بیسفنولA و نونیل‌فنول) در غالب ایستگاه‌های مورد مطالعه قابل اندازه‌گیری بودند و در برخی ایستگاه‌ها میزان آن‌ها قابل ملاحظه بود. منشا اصلی این آلاینده‌ها فاضلاب‌های خانگی و صنعتی وارد شده به محیط و نیز شیرابه خارج شده از پسماندها و مواد پلاستیکی می‌باشد. به نحوی که غلظت این ترکیبات در ایستگاه‌های واقع در نزدیکی شهرها و مناطق پرجمعیت بیش‌تر از ایستگاه‌های واقع در روستاها و مناطق کم جمعیت بود. حضور ترکیبات شبه استروژنی در غلظت‌های کم نیز باعث ایجاد اثرات منفی بر سیستم تولید مثل شده و می‌تواند سبب کاهش جمعیت آب-زیان شود. از سویی این ترکیبات قابلیت تجمع زیستی داشته و می‌توانند در طول زنجیره غذایی به سطوح بالاتر مانند انسان منتقل شده و اثرات منفی بر جای بگذارند. با توجه به روند رو به افزایش سرطان، چاقی، دیابت و اختلالات تولید مثلی در جامعه، بازنگری در الگوی بهداشت عمومی و توجه به میزان مواجهه افراد با این‌گونه ترکیبات شیمیایی مضر، در اولویت قرار می‌گیرد.

Reference

1. Pekárová, P. & Pekár, J. 1996. The impact of land use on stream water quality in Slovakia. Journal of Hydrology, 180, 333-350.
2. Abdul-Razak, A., Asiedu, A. & Entsua-Mensah, R. 2009. Assessment

Archive of SID
www.SID.ir

of the water quality of the Oti River in Ghana. *West African Journal of Applied Ecology*, 15.

3. Al-Sowdani, K. & Al-Jorany, Y. 2008. Determination of phosphate levels in the southern part of Al-Hammar marsh water by flow injection analysis.
4. Peng, X., Wang, Z., Mai, B., Chen, F., 2007. Temporal trends of nonylphenol and bisphenol A contamination in the Pearl River Estuary and the adjacent South China Sea recorded by dated sedimentary cores. *Sci. Total Environ. 384*, 393-400.
5. Zonenshain, L.P. and Pichon, X., 1986. Deep basins of the Black Sea and Caspian Sea as remnants of Mesozoic back-arc basins. Tectonophysics, 123(1-4), pp.181-211.
6. Ranjit, N., Siefert, K., Padmanabhan. V., 2009. Bisphenol-A and disparities in birth outcomes: a review and directions for future research. *J Perinatol. 30*. 2-9.
7. Madsen, S. S., Skovbolling, S., Nielsen, C., 2004. Korsgaard, B., 17-[beta] Estradiol and 4-nonylphenol delay smolt development and downstream migration in Atlantic salmon, Salmo salar. *Aquat. Toxicol. 68*, 109-120.
8. Choi, K. J., Kim, S. G., Kim, C. W., Kim, S. H., 2005. Effect of polyphosphate on removal of endocrine-disrupting chemicals of nonylphenol and bisphenol-A by activated carbons. *Water Qual. Res. J. Can. 40*, 484-490.
9. Suzuki, T., Nakagawa, Y., Takano, I., Yaguchi, K.,Yasuda, K., 2004. Environmental fate of bisphenol A and its biological metabolites in river water and their xeno-estrogenic activity. Environmental Science & Technology, 38(8), 2389-2396.
10. Mitchell C., Brodie J., and White I., 2005. Sediment, Nutrients and Prsidues Residues in event flow conditions in streams of the Mackay Whitsunday Region, Australia, Marine Pollution Bulletin 51: 23-36.
11. APHA, Standard method for examination of water and wastewater. 1998. *American Public Health Association.*
12. Kazemi, A., YOUNESI, H. & BAHRAMIFAR, N. 2013. Migration of bisphenol A and nonylphenol from mineral water bottles and disposable plastic containers into water at different temperatures. *Iranian Journal of Health and Environment*, 6, 515-522.
13. Chen, T.-C., SHUE, M.-F., YEH, Y.-L. & KAO, T.-J. 2010. Bisphenol A occurred in Kao-Pin River and its tributaries in Taiwan. *Environmental monitoring and assessment*, 161, 135-145.
14. Kawahata, H., Ohta. H., Inoue, M., Suzuki, A., 2004. Endocrine disrupter nonylphenol and bisphenol A contamination in Okinawa and Ishigaki Islands, Japan--within coral reefs and adjacent river mouths. *Chemosphere. 55*. 1519-1527.
15. Liu, J., Wang. R., Huang, B., Lin, C., Wang, Y., Pan, X., 2011. Distribution and bioaccumulation of steroidal and phenolic endocrine disrupting chemicals in wild fish species from Diarchy Lake, China. Environmental Pollution, 159(10), 2815-2822.

Archive of SID

www.SID.ir

16. Mortazavi, S., Riyahi Bakhtiari, A., Sari, A. E., Bahramifar, N., Rahbarizade, F., 2012. Phenolic endocrine disrupting chemicals (EDCs) in Anzali Wetland, Iran: Elevated concentrations of 4-nonylphenol, octhylphenol and bisphenol A. Marine Pollution Bbulletin, 64(5), 1161-1165.
17. Kamali, S., Tatina, M., 2010. The assessment of bioindicatore and water quality of initial regions and final flat path Lemir river in Talesh city using benetic aquatic insects population, wetland journal of Azad University of Ahwaz. 5, 3-12.
18. Koh. C.-H., Khim, J. S., Villeneuve, D. L., Kannan, K., Giesy, J. P., 2006. Characterization of trace organic contaminants in marine sediment from Yeongil Bay, Korea: 1. Instrumental analyses. Environmental Pollution. 142(1), 39-47.
19. Yasuhara, A., Shiraishi, H., Nishikawa, M., Yamamoto, T., 1999. Organic components in leachates from hazardous waste disposal sites. *Waste Manage. Res. 17*, 186-197.
20. Yamamoto, T., Yasuhara, A., Shiraishi, H., Nakasugi, O., 2001. Bisphenol A in hazardous waste landfill leachates. *Chemosphere 42*. 415-418.
21. Kurata, Y., Ono, Y., Ono, Y., 2008. Occurrence of phenols in leachates from municipal solid waste landfill sites in Japan. *J. Mater. Cycles Waste Manage. 10*, 144-152.
22. Urase, T., Miyashita, K., 2003. Factors affecting the concentration of bisphenol A in leachates from solid waste disposal sites and its fate in treatment processes. *J. Mater. Cycles Waste Manage. 5*, 77-82.

Archive of SID

www.SID.ir