Archive of SID
Original Paper
dx.doi.org/10.22093/wwj.2019.148977.2748

Jouranl of Water and Wastewater, Vol. 31, No.2, pp: 76-87

Evaluation of the Concentration of 4-Nonylphenol and Octylphenol Estrogen-like Compounds in Surface Sediments of the South and Southeast Rivers of the Caspian Sea in Mazandaran Province

N. Komaki[1], A. R. Riyahi Bakhtiari[2]

1. Former Graduate Student, Dept. of Environmental Science, Faculty of Natural Resources and Marine Sciences, Tarbiat Modares University, Tehran, Iran
2. Prof., Dept. of Environmental Science, Faculty of Natural Resources and Marine Sciences, Tarbiat Modares University, Tehran, Iran
(Corresponding Author) riahi@modares.ac.ir

(Received Sep. 16, 2018 Accepted July 23, 2019)

To cite this article:
Komaki, N., Riyahi Bakhtiari, A. R., 2020. "Evaluation of the concentration of 4-nonylphenol and octylphenol estrogen-like compounds in surface sediments of the south and southeast rivers of the Caspian Sea in Mazandaran Province" Journal of Water and Wastewater, 31(2), 76-87. Doi: 10.22093/wwj.2019.148977.2748. (In Persian)

Abstract

Estrogen-like compounds are very important for causing negative effects in humans and animals. These compounds at low concentrations cause negative effects and can be transported through the food chain. Therefore, there is concern about the presence of these pollutants in Caspian coastal waters. In order to determine the concentration of 4-nonylphenol and octylphenol compounds, surface sediment samples from 25 rivers leading to the Caspian Sea were collected in Mazandaran province. After the preparation steps (drying, extraction and column chromatography), the specimens were injected into a mass spectrometer (GC-MS) gas chromatography apparatus. The mean concentration of 4-nonylphenol and octylphenol compounds was determined in the range of 114.43-4681.31 ng/gdw for 4-nonylphenol and 7.26-1281.52 ng/gdw for octylphenol, respectively. Based on the results of this research, stations located in densely populated and urban areas showed higher concentrations than stations located in low-population and rural areas. No significant relationship was found between these compounds and TOC. Therefore, the changes in the concentration of these compounds are not a function of changes in the concentration of TOC in sediments. Therefore, it is expected that the arrival of untreated sewage will control the distribution of these compounds in river water. In general, the results of this study point to the necessity of continuous improvement of sewage treatment systems in Mazandaran province.

Keywords: Rivers of Mazandaran Province, Estrogen-like Compounds, 4-Nonylphenol, Octylphenol, TOC

www.SID.ir

Archive of SID
http://dx.doi.org/10.22093/wwj.2019.148977.2748

مجله آب و فاضلاب، دوره ۳۱، شماره ۲، صفحه: ۸۷-۷۶

ارزیابی غلظت ترکیبات شبه استروژنی ۴-نونیل‌فنل و اکتیل‌فنل در رسوبات سطحی رودخانه‌های جنوب و جنوب شرق دریای خزر در استان مازندران

نعمت اله کمکی[۱]، علیرضا ریاحی بختیاری[۲]

۱- دانش‌آموخته کارشناسی ارشد، گروه محیط‌زیست، دانشکده منابع طبیعی و علوم دریایی، دانشگاه تربیت مدرس، تهران، ایران
۲- استاد، گروه محیط‌زیست، دانشکده منابع طبیعی و علوم دریایی، دانشگاه تربیت مدرس، تهران، ایران
(نویسنده مسئول) riahi@modares.ac.ir

(دریافت ۹۷/۶/۲۵ پذیرش ۹۸/۵/۱)

برای ارجاع به این مقاله به صورت زیر اقدام بفرمایید:
کمکی، ن.، ریاحی بختیاری، ع.ر.، ۱۳۹۹، " ارزیابی غلظت ترکیبات شبه استروژنی ۴-نونیل فنل و اکتیل فنل در رسوبات سطحی رودخانه‌های جنوب و جنوب شرق دریای خزر در استان مازندران" مجله آب و فاضلاب، ۳۱(۲)، ۸۷-۷۶. Doi: 10.22093/wwj.2019.148977.2748

چکیده

ترکیبات شبه استروژنی به‌علت ایجاد اثرات منفی در انسان و حیوانات بسیار مورد توجه قرار گرفته‌اند. این ترکیبات در غلظت‌های کم نیز باعث ایجاد اثرات منفی می‌شوند و همچنین قادرند در طول زنجیره غذایی منتقل شوند، لذا نگرانی زیادی در ارتباط با حضور این آلاینده‌ها در آبهای ساحلی دریای خزر وجود دارد. به‌منظور بررسی غلظت ترکیبات ۴- نونیل‌فنل و اکتیل‌فنل، نمونه‌های رسوب سطحی از ۲۵ رودخانه منتهی به دریای خزر در استان مازندران برداشت شد. پس از انجام مراحل آماده سازی (خشک کردن، استخراج و کروماتوگرافی ستونی)، نمونه‌ها به دستگاه گاز کروماتوگرافی با طیف‌سنج جرمی (GC-MS) تزریق شد. میانگین غلظت ترکیبات ۴- نونیل‌فنل و اکتیل‌فنل به‌ترتیب در محدوده بین ۱۴۴/۴۳ تا ۴۶۸۱/۳۱ ng/gdw برای ۴- نونیل‌فنل و ۷/۲۶ تا ۱۲۸۱/۵۲ ng/gdw برای اکتیل‌فنل برآورد شد. بر اساس نتایج حاصل از این پژوهش ایستگاه‌های واقع در مناطق پرجمعیت و شهری نسبت به ایستگاه‌هایی که در مناطق کم جمعیت و روستایی واقع شده‌اند غلظت بیشتری را نشان دادند. همچنین بین غلظت این ترکیبات و TOC ارتباط معنی‌داری مشاهده نشد. لذا تغییرات غلظت این ترکیبات تابعی از تغییرات غلظت TOC در رسوبات نیست. بنابراین انتظار می‌رود ورود فاضلاب تصفیه نشده، عامل کنترل توزیع این ترکیبات در آب رودخانه‌ها باشد. به‌طور کلی نتایج این پژوهش، به ضرورت تداوم بهبود سیستم‌های تصفیه فاضلاب در استان مازندران اشاره دارد.

واژه‌های کلیدی: رودخانه‌های استان مازندران، ترکیبات شبه استروژنی، ٤-نونیل‌فنل، اکتیل‌فنل، TOC

۱- مقدمه

با افزایش جمعیت و پیشرفت تکنولوژی، ترکیبات شبه استروژنی[۱] به‌طور گسترده‌ای به طبیعت، به‌ویژه محیط‌های آبی وارد شده‌اند. این در حالی است که بسیاری از آن‌ها در محیط زیست، پایدار و غیر قابل تجزیه هستند (Porte et al., 2006). در بین ترکیبات شبه استروژنی، آلکیل‌فنل‌ها[۲] به‌دلیل فعالیت استروژنی، کاربرد و حضور گسترده در محیط زیست، توجه علمی و عمومی در سراسر جهان را

[1] Endocrine Disrupting Chemicals

[2] Alkylphenols

www.SID.ir

Archive of SID
dx.doi.org/10.22093/wwj.2019.148977.2748

به خود جلب کرده‌اند (Liu et al., 2011). آلکیل‌فنل‌ها جزء ترکیبات زنوبیوتیک[1] هستند و با تقلید عملکرد هورمون‌های استروئیدی جنسی استروژن و آندروژن به گیرنده‌های آن‌ها متصل می‌شوند (Cherniaev et al., 2016). داشتن خاصیت شبه استروژنی و همچنین مصرف گسترده این ترکیبات در سراسر دنیا، اتحادیه اروپا را بر آن داشت که ترکیبات آلکیل‌فنل را به‌عنوان ترکیبات خطرناک در اکوسیستم آب‌های سطحی اعلام نمایند تا از این طریق بتوانند سیاست جدی برای کاهش استفاده از این ترکیبات را اعمال نمایند. ترکیبات آلکیل‌فنل هنوز در بسیاری از کشورها به‌عنوان امولسیون‌کننده در حشره‌کش‌ها و آنتی اکسیدان در پلاستیک‌ها به‌کار می‌روند(Lopez-Espinosa et al., 2009).

منشاء ورود ۴-نونیل‌فنل[2] و دیگر متابولیت‌های مرتبط با محیط‌زیست، تجزیه ۴- نونیل‌فنل اتوکسیلات‌های موجود در فاضلاب است (Soares et al., 2008). ۴- نونیل‌فنل در اپوکسی رزین‌ها، صنایع پلیمری، داروسازی، موادرنگی، حشره‌کش‌ها، باکتری‌کش‌ها، تثبیت‌کننده‌های شیمیایی، صنایع چرم، محصولات مراقبت شخصی و اسپرم‌کش‌ها کاربرد دارد (Vazquez-Duhalt et al., 2005). اکتیل‌فنل‌ها[3] نیز در رزین‌های اپوکسی، لاستیک‌ها، در تولید رنگ‌ها و حشره‌کش‌ها کاربرد دارند (Zgoła-Grześkowiak and Grześkowiak, 2011).

آلاینده‌های شبه استروژنی با ایجاد تداخل در سنتز، رهاسازی، انتقال، متابولیسم، اتصال و فعالیت هورمون‌های بدن و تأثیر بر گیرنده‌های طبیعی، منجر به بروز صدمات مختلفی از جمله ناهنجاری‌های تولیدمثلی، انواع سرطان، دیابت و بر هم خوردن مکانیسم‌های مختلف فیزیولوژیک می‌شوند (Moggs, 2005). از آنجایی که امروزه مهم‌ترین منشاء رهایی ترکیبات ۴-نونیل‌فنل و اکتیل‌فنل در محیط‌زیست، فاضلاب‌های خانگی و کارخانجات، جریان‌های نهایی حاصل از تصفیه‌خانه‌های آب و ظروف پلاستیکی هستند، این ترکیبات اکثراً وارد محیط‌های آبی می‌شوند و حیات آبزیان و تغذیه کنندگان را در طول زنجیره غذایی در معرض خطر قرار می‌دهند (Vazquez-Duhalt et al., 2005) . به‌علت زیاد بودن ضریب انحلال‌پذیری در چربی، این ترکیبات تمایل زیادی به کربن آلی رسوبات دارند و غلظت‌های قابل توجهی از این ترکیبات در رسوبات تعیین شده است، بنابراین رسوبات یکی از ذخیره‌گاه‌های اصلی این آلاینده‌ها به حساب می‌آیند (Xu et al., 2008).

به‌دلیل وجود منابع متعدد این ترکیبات در مناطق مورد بررسی این پژوهش با هدف تعیین غلظت ترکیبات ۴-نونیل‌فنل و اکتیل‌فنل در ۲۵ رودخانه دائم استان مازندران انجام شد. ملاک انتخاب رودخانه بر مبنای رهاسازی بچه ماهیان توسط شیلات، رودخانه‌هایی که در محدوده بنادر و نیروگاه‌ها هستند و همچنین رودخانه‌هایی بود که فاضلاب و پسماندهای شهری، صنعتی و کشاورزی به آن‌ها وارد می‌شوند. از سوی دیگر ساکنان این استان به ماهیان و پرندگان آبزی وابسته هستند که این امر ضرورت انجام پژوهش در زمینه تعیین پراکنش این ترکیبات در رودخانه‌های این استان را دو چندان می‌کند.

۲- مواد و روش‌ها

۲-۱- معرفی منطقه مورد مطالعه

محدوده مورد مطالعه بین طول جغرافیایی "۵۳°۱۳'۰۵ و"۵۰°۴۰'۳۸ و عرض جغرافیایی "۳۶°۵۴'۶۰ و "۳۶°۵۰'۰۷ در استان مازندران در محدوده شهرهای نکاء تا رامسر در سواحل دریای خزر قرار گرفت. ورود پسماندهای تأسیسات ساحلی و فراساحلی، تخلیه مستقیم فاضلاب‌های شهری، کشاورزی و صنعتی به دریا و رودخانه‌های منتهی به آن، از منابع ورود آلاینده‌ها به دریا است.

۲-۲- نمونه‌برداری از رسوبات سطحی

نمونه‌برداری از ۲۵ رودخانه دائم با سه تکرار انجام شد. در هر رودخانه نمونه‌های رسوب به میزان ۵۰ گرم از بخش‌های انتهایی (نزدیک مصب) از عمق صفر تا ۵ سانتی‌متری با استفاده از دستگاه نمونه‌بردار گرب ون وین[4] جمع‌آوری شد. نمونه‌ها پس از قرار گرفتن در داخل فویل آلومینیومی، کدگذاری شدند و در کلمن حاوی یخ خشک به آزمایشگاه منتقل و در سردخانه در دمای ۲۰- درجه سلسیوس به‌مدت یک هفته نگهداری شدند. شکل ۱ نقشه

[1] Xenobiotic
[2] 4-Nonylphenol
[3] Octylphenol
[4] Grab Van Veen

www.SID.ir

Archive of SID
dx.doi.org/10.22093/wwj.2019.148977.2748

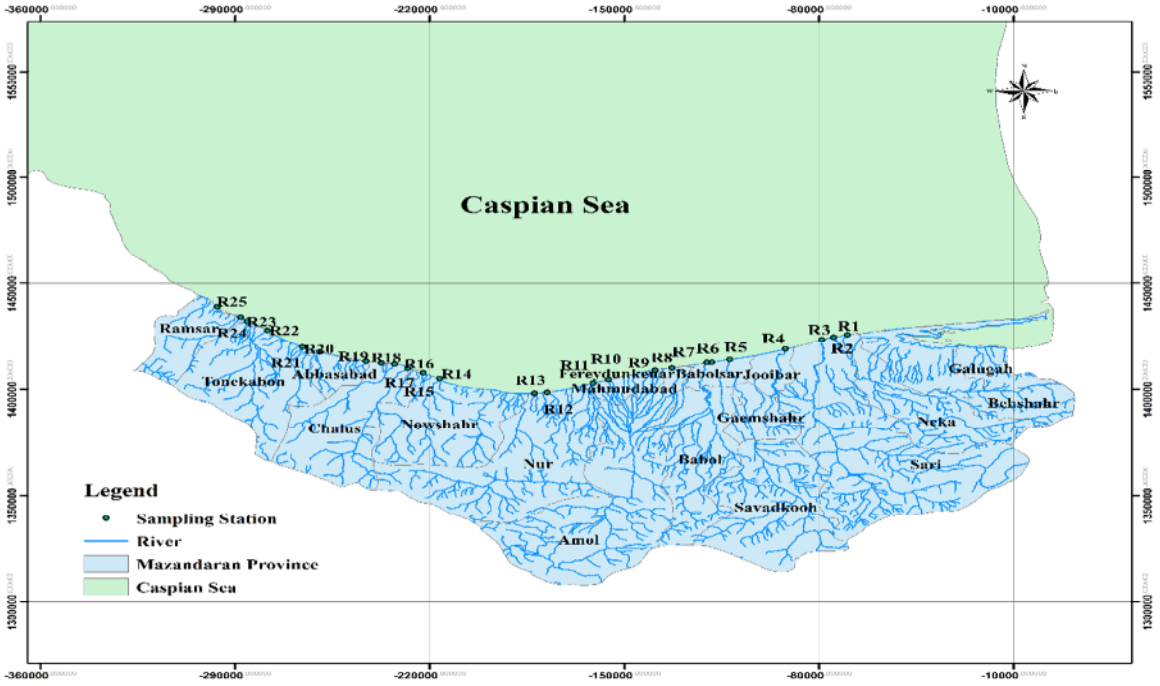

Fig. 1. The map of the stations studied in the rivers of Mazandaran province

شکل ۱- نقشه ایستگاه‌های مورد مطالعه در رودخانه‌های استان مازندران

ایستگاه‌های نمونه‌برداری را نشان می‌دهد.

۲-۳- آنالیز شیمیایی

مواد شیمیایی مصرف شده در این پژوهش شامل حلال‌های آلی از جمله متانول، استون، هگزان نرمال، اسید کلریدریک و سیلیکاژل محصول شرکت مرک[1] آلمان، دی‌کلرومتان محصول شرکت Scharlau اسپانیا با درصد خلوص ۹۹ درصد و حلال‌های شستشو شامل متانول، استون و هگزان نرمال محصول شرکت مجللی ساخت ایران بود.

برای آنالیز ترکیبات از دستگاه طیف‌سنج جرمی Technologies Agilent مدل ۵۹۷۵C به همراه کروماتوگراف گازی مدل ۷۸۹۰A ساخت کشور آمریکا استفاده شد. ستون به‌کار رفته در این دستگاه از نوع کاپیلاری[2] مدل HP-5 به‌طول ۳۰ متر، قطر داخلی ۰/۲۵ میکرومتر و ضخامت فاز ساکن ۰/۲۵ میکرومتر، محصول کشور آمریکا بود. از گاز هلیوم با خلوص ۹۹/۹۹ درصد به‌عنوان گاز حامل استفاده شد و دمای محل تزریق در حدود ۲۸۰ درجه سلسیوس تنظیم شد. حجم تزریق شده به دستگاه ۱ میکرولیتر بود و دستگاه در حالت Split less قرار داشت. دستگاه‌های مورد استفاده دیگر در این پژوهش شامل آون مدل Q11 آمریکا، کوره شرکت Nabertherm GmbH آلمان، ترازوی دیجیتال با دقت ۰/۰۰۰۱ گرم مدل AAA ۲۵۰L انگلستان، فریزدرایر مدل ۷۰۱۲ OPR--FDU کره، دستگاه تبخیرکننده دوار مدل ۱۰ IKARV آلمان و دستگاه سوکسله ساخت کشور انگلستان بود. با اضافه کردن ترکیب 4-n-nonylphenol و 2,3,5,6-d4 به‌عنوان استاندارد داخلی تزریقی جایگزین[3] پیش از انجام سوکسله، امکان برآورد میزان از دست رفتن ترکیبات ۴- نونیل‌فنل و اکتیل‌فنل در طی مراحل استخراج حاصل شد. میزان بازیابی این ترکیبات در محدوده ۸۷ تا ۱۰۰ درصد به‌دست آمد. نتایج حاصل از تعیین غلظت با توجه به میزان بازیابی هر ترکیب تصحیح و غلظت واقعی ترکیبات محاسبه شد. برای محاسبه دقت روش مورد استفاده برای آنالیز ترکیبات مورد بررسی از روش تکرار نمونه استفاده شد. در این روش یکی از نمونه‌ها به ۳ قسمت تقسیم شد و تمام فرایندهای آماده‌سازی به‌طور مشابه و همزمان بر روی ۳ قسمت جدا شده انجام شد. در نهایت

[1] Merck
[2] Capillary Column
[3] Surrogate Internal Injection Standard (SIIS)

www.SID.ir

Archive of SID
doi.10.47.org/10.22093/wwj.2019.148977.2748

مشاهده شد که غلظت‌های به‌دست آمده نزدیک به هم هستند. به‌عنوان یک قاعده کلی، اگر انحراف معیار غلظت‌ها کمتر از ۱۰ درصد تعیین شود دقت داده‌ها زیاد و قابل قبول است. بر این اساس میزان انحراف معیار برای ترکیبات ۴-نونیل‌فنل ۴/۰۶ درصد و برای ترکیبات اکتیل‌فنل ۲/۵۳ درصد محاسبه شد. نتایج نشان داد که میزان دقت کار انجام شده، زیاد بود و قابل قبول است.

همچنین برای تصحیح خطای ناشی از تغییر حجم در هنگام تزریق از ترکیب p-Terphenyl-d14 به‌عنوان استاندارد داخلی تزریقی[1] استفاده شد و قبل از تزریق، ۱۰۰ میکرولیتر به ویال حاوی نمونه اضافه شد.

نمونه‌های رسوب برداشت شده از ایستگاه‌های مورد بررسی دارای رطوبت بودند، وجود این رطوبت در مراحل مختلف آزمایش ایجاد مزاحمت می‌کند و لازم است قبل از انجام هر گونه آنالیز ابتدا نمونه خشک شوند و اثر رطوبت از بین برود. به‌منظور خشک کردن رسوبات از دستگاه فریز درایر استفاده شد و نمونه‌های رسوب به‌مدت ۷۲ ساعت درون دستگاه فریز درایر قرار داده شدند تا کاملاً خشک و برای مراحل بعدی آماده شوند. سپس نمونه‌های رسوب از الک ۶۴ میکرون عبور داده شدند تا همگن شوند و حدود ۵ گرم از هر نمونه برای انجام آنالیز وزن شد. برای استخراج مواد آلی از نمونه‌های رسوب از دستگاه سوکسله استفاده شد. در این روش برای جداسازی ترکیبات آلی از نمونه‌های رسوب، از حلال آلی دی‌کلرومتان به‌میزان ۷۵ میلی لیتر برای هر نمونه استفاده شد. نمونه‌های رسوب در محفظه اتاقک دستگاه سوکسله قرار گرفتند و دمای هیتر در حدود ۴۰ درجه سلسیوس تنظیم شد و فرایند استخراج ۸ تا ۱۲ ساعت به‌طول انجامید.

به‌منظور انجام فرایند گوگردزدایی نمونه‌ها، چند قطعه مس فعال شده به بالن حاوی نمونه اضافه شد و نمونه‌ها به‌مدت ۲۴ ساعت در یخچال نگهداری شدند. پس از اتمام فرایند گوگردزدایی، حجم نمونه‌ها با استفاده از دستگاه تبخیرکننده دوار و جریان ملایم گاز نیتروژن تا حدود ۲ تا ۳ میلی‌لیتر رسانده شد تا برای انجام مراحل بعدی آماده شود (Bakhtiari et al., 2009).

ستون مورد استفاده در این پژوهش دارای قطر داخلی ۰/۹ سانتی‌متر بود و تا ارتفاع ۹ سانتی‌متری با سیلیکاژل پر شد. برای متراکم کردن سیلیکاژل و خارج کردن حباب‌های هوا در حین پر کردن ستون، دیواره ستون با استفاده از دستگاه شیکر به آرامی تکان داده شد. نمونه کاهش حجم یافته، در مرحله قبل بر روی سیلیکاژل بارگذاری شد. برای جداسازی ترکیبات ۴-نونیل‌فنل و اکتیل‌فنل از ۲۰ میلی‌لیتر حلال دی‌کلرومتان و هگزان نرمال با نسبت حجمی ۶۵:۳۵ استفاده شد و ترکیبات جدا شده از ستون، در بالن گلابی شکلی که در زیر ستون قرار گرفته بود، جمع‌آوری شد. نمونه‌ها با استفاده از دستگاه تبخیرکننده دوار و جریان ملایم گاز نیتروژن تا حدود ۲-۳ میلی‌لیتر کاهش حجم داده شدند و به داخل ویال منتقل و با جریان ملایم گاز نیتروژن کاملاً خشک شدند. با افزودن ۱۰۰ میکرولیتر استاندارد داخلی به نمونه‌ها، تزریق نمونه‌ها به دستگاه GC-MS انجام شد (Mortazavi et al., 2012).

برای اندازه‌گیری مقدار ۴-نونیل‌فنل و اکتیل‌فنل دمای اولیه ستون ۷۰ درجه سلسیوس به‌مدت ۲ دقیقه، سپس افزایش دما به میزان ۳۰ درجه سلسیوس به ازای هر دقیقه تا رسیدن به دمای ۱۵۰ درجه سلسیوس و در ادامه افزایش دما به میزان ۴ درجه سلسیوس به ازای هر دقیقه تا رسیدن به دمای ۲۹۰ درجه سلسیوس و ۱۰ دقیقه نگهداری در همین دما تنظیم شد. یون‌هایی با نسبت جرم به بار ۱۰۷، ۱۲۱، ۱۳۵، ۱۴۹، ۲۰۶ و ۲۲۰ برای ۴-نونیل‌فنل و اکتیل‌فنل انتخاب شدند. در استاندارد ۴- نونیل‌فنل، یون با نسبت جرم به بار ۱۳۵ و در استاندارد اکتیل‌فنل، یون با نسبت جرم به بار ۱۰۷ نسبت به سایر یون‌ها غالب بودند (Iida et al., 2008).

برای اندازه‌گیری TOC، ۲ گرم نمونه رسوب با ۲ میلی‌لیتر اسید کلریدریک به‌مدت ۱۰ ساعت در دمای ۶۰ درجه سلسیوس در آون قرار داده شد (Nelson and Sommers, 1996). سپس میزان کربن آلی کل با استفاده از روش کاهش وزن ایجاد شده در اثر احتراق تعیین شد. در این روش ابتدا وزن رسوب خشک شده از مرحله قبل به‌دست آمد و سپس رسوب در کوره با دمای ۶۰۰ درجه سلسیوس به‌مدت ۶ ساعت قرار داده شد. در مرحله بعد نمونه وزن شد و تفاوت وزن به‌دست آمده بر میزان وزن اولیه نمونه تقسیم شد و میزان کربن آلی کل به دست آمد.

۲-۴- تجزیه و تحلیل آماری داده‌ها

برای انجام تجزیه و تحلیل داده‌ها، ابتدا میزان نرمال بودن داده‌ها

[1] Internal Injection Standard (IIS)

www.SID.ir

جدول ۱- میانگین غلظت و انحراف استاندارد ترکیبات ۴-نونیل‌فنل و اکتیل‌فنل در رسوبات سطحی روخانه‌های مورد مطالعه

Table 1. Average concentration and standard deviation of 4-nonylphenol and octylphenol compounds in surface sediments of studied rivers

Code	River name	4-NP±SD	OP±SD
R1	Nekarood	87.483±24.1406	229.40±116.47
R2	Chinam Dehne	592.72±172.75	97.07±27.15
R3	Tajan	779.90±82.07	228.95±64.46
R4	Siyahrood	2626.55±159.54	434.14±98.41
R5	Talarood	2787.18±974.56	1281.52±122.49
R6	Shazderood	770.38±142.13	206.69±9.45
R7	Babolrood	3283.38±41.11	367.25±18.74
R8	Fereydunkenar	353.87±28.08	59.62±4.21
R9	Sorkhrood	1145.43±115.40	618.03±85.51
R10	Mahmudabad	2591.16±321.04	355.81±11.83
R11	Chapakrood	822.10±325.52	143.40±33.94
R12	Nur	774.84±94.14	466.94±116. 12
R13	Royan	177.71±36.95	13.97±5.58
R14	Kheirood	634.60±180.51	345.01±143.71
R15	Nowshahr	1261.62±237.69	148. 78±35.92
R16	Chalus	2000.61±481.45	284. 39±89.39
R17	Sardabrood	193.24±88.17	33.93±1.85
R18	Hachirood	311.96±88.49	48.05±17.42
R19	Namakabrood	114.43±25.73	7.26±2.12
R20	Kazemrood	729.40±288.92	733.34±171.28
R21	Nashtarood	2430.92±1013.00	329.50±130.60
R22	Cheshmekileh	49.526±31.4681	786.19±3.21
R23	Shirood	2775.39±503.44	912.80±148.04
R24	Chalakrood	667.19±145.07	74.83±23.75
R25	Nesarood	4162.05±241.30	714.80±117.61

بررسی شد. پس از اطمینان از نرمالیته، برای مقایسه غلظت ترکیبات ۴-نونیل‌فنل و اکتیل‌فنل از آنالیز واریانس[1] یک طرفه استفاده شد و در پایان برای تعیین اختلاف‌های معنی‌دار بین هر یک از ایستگاه‌ها از آزمون دانکن[2] استفاده شد. برای تعیین همبستگی بین غلظت ترکیبات ۴-نونیل‌فنل و اکتیل‌فنل در رسوبات و TOC در صورت نرمال بودن داده‌ها از آزمون همبستگی پیرسون[3] و در غیر این صورت، آزمون همبستگی اسپیرمن[4] استفاده شد. تعیین غلظت ترکیبات نیز با استفاده از منحنی کالیبراسیون خطی در اکسل ۲۰۱۶ برآورد شد.

۳- نتایج و بحث

غلظت ترکیبات ۴-نونیل‌فنل و اکتیل‌فنل در رسوبات رودخانه‌ها در محدوده ۱۱۴/۴۳ تا ۴۶۸۱/۳۱ ng/gdw برای ۴-نونیل فنل و ۷/۲۶ تا ۱۲۸۱/۵۲ ng/gdw برای اکتیل فنل محاسبه شد. نتایج حاصل از آنالیز ترکیبات ۴-نونیل‌فنل و اکتیل‌فنل در جدول ۱ آورده شده است.

برای مقایسه غلظت ۴- نونیل‌فنل در بین رودخانه‌های مورد بررسی، پس از اطمینان از نرمال بودن داده‌ها ($p>0/05$) از آزمون ANOVA برای بررسی اختلاف معنی‌داری استفاده شد. نتایج

[1] Analysis of Variance (ANOVA)
[2] Dunacan
[3] Pearson Product-Moment Correlatioin Coefficient
[4] Spearman's Rank Correlation Coefficient (SRCC)

www.SID.ir

Archive of SID
dx.doi.org/10.22093/wwj.2019.148977.2748

حاصل نشان‌دهنده وجود اختلاف معنی‌دار ($p>0/05$) بین رودخانه‌های مورد بررسی بود، لذا برای بررسی جزئیات اختلاف، از آزمون مقایسه میانگین دانکن استفاده شد. در شکل ۲ نتایج حاصل از مقایسه غلظت ترکیب ۴- نونیل‌فنل و در شکل ۳ اکتیل‌فنل در رودخانه‌های مورد بررسی ارائه شده است. بیشترین غلظت ترکیبات ۴- نونیل‌فنل و اکتیل‌فنل به‌ترتیب در رودخانه‌های چشمه‌کیله (R22) و تالارود (R5) و کمترین میزان این ترکیبات در رودخانه نمک‌آبرود (R19) شناسایی شد. تفاوت در فعالیت‌های شهرنشینی، روستایی، صنعتی و کشاورزی در پیرامون رودخانه‌های مورد پژوهش می‌تواند به‌عنوان عوامل اصلی تفاوت در غلظت این

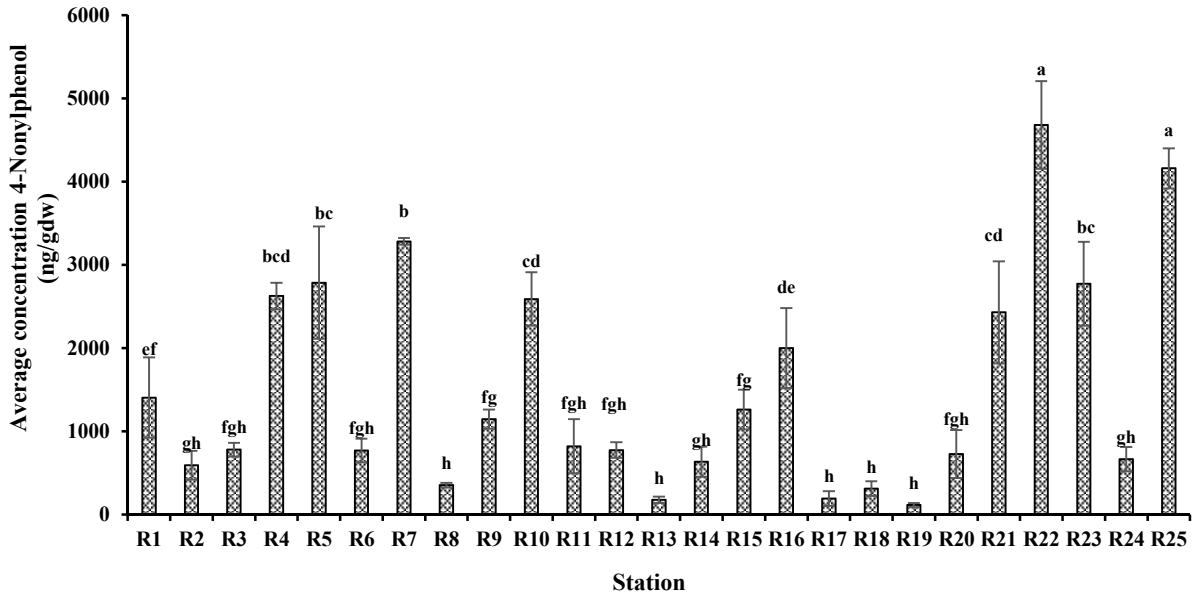

Fig. 2. The average concentration of 4-nonylphenol in surface sediments of 25 rivers studied in Mazandaran province

شکل ۲- میانگین غلظت ۴- نونیل‌فنل در رسوبات سطحی ۲۵ رودخانه مورد مطالعه در استان مازندران

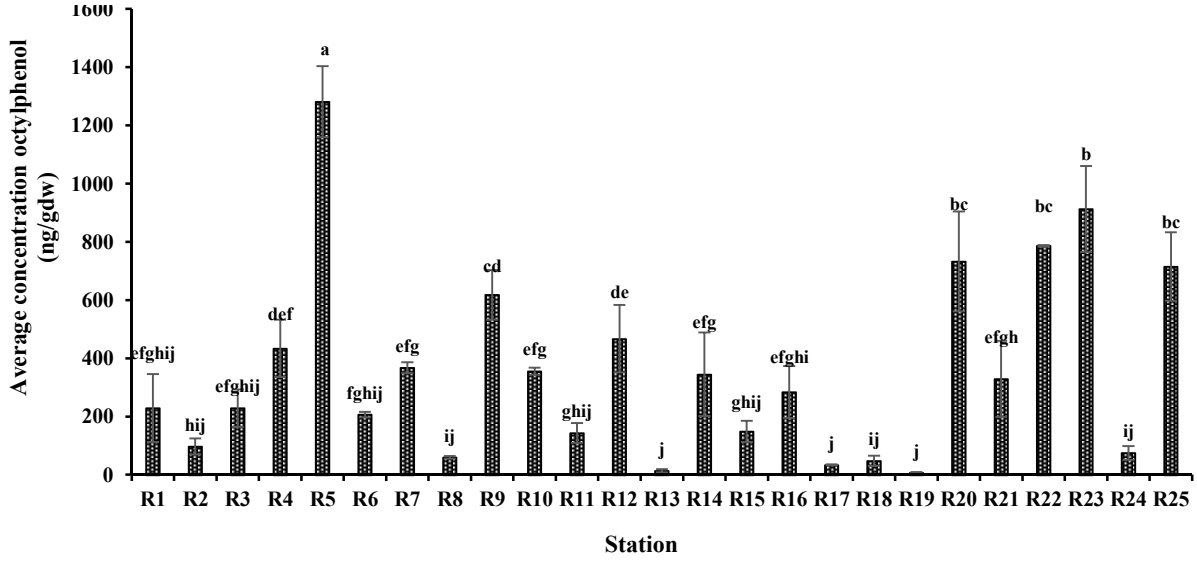

Fig. 3. The average concentration of octylphenol in surface sediments of 25 rivers studied in Mazandaran province

شکل ۳- میانگین غلظت اکتیل‌فنل در رسوبات سطحی ۲۵ رودخانه مورد مطالعه در استان مازندران

www.SID.ir

doi:10.22093/wwj.2019.148977.2748
Archive of SID

ترکیبات در این رودخانه‌ها باشد. پژوهش انجام شده در این زمینه، علت تفاوت در غلظت این ترکیبات در مناطق مختلف را، میزان ورودی فاضلاب به آن بخش بیان نموده است (Liu et al., 2011).

در واقع حضور آلاینده‌های شبه استروژنی در رسوبات می‌تواند متأثر از عوامل متعددی باشد که فاصله از منابع آلاینده یکی از مهم‌ترین موارد ذکر شده در این خصوص است.

در بعضی از پژوهش‌ها نیز فاکتورهایی مانند ته‌نشست‌های مصبی، شوری، دما، اختلاط و پخش‌شدگی فیزیکی از عوامل تأثیرگذار در تجمع این آلاینده‌ها در رسوبات ذکر شده است (Yang et al., 2011). نتایج پژوهش حاضر با پژوهش‌های انجام شده در سایر کشورها روند نسبتاً مشابهی را نشان می‌دهد.

در سال ۱۹۹۹ در انگلستان میزان ترکیبات آلکیل‌فنل در رسوبات اندازه‌گیری شد. نمونه‌ها از دو مصب Tees و Tyne جمع‌آوری شدند. در منطقه صنعتی Tees میزان ۴-نونیل‌فنل در رسوبات ۹۵ تا ng/gdw ۱۶۰۰ و میزان اکتیل‌فنل ۳۰ تا ng/gdw ۳۴۰ و در مصب Tyne که پیشرفت صنعتی کمتری داشته است، میزان این ترکیبات برای ۴-نونیل‌فنل ۳۰ تا ng/gdw ۸۰ و برای اکتیل‌فنل ۲ تا ng/gdw ۲۰ بوده است (Lye et al., 1999).

در مصب رودخانه Pearl که رودخانه‌های زیادی به آن وارد می‌شوند، میزان اکتیل‌فنل و ۴-نونیل‌فنل به‌ترتیب در رسوبات سطحی ۱ تا ng/gdw ۹۳ و ۵۹ تا ng/gdw ۷۸۰۷ بوده است. طبق نتایج این پژوهش در رودخانه‌هایی که در مناطق بسیار صنعتی واقع شده‌اند، میزان این ترکیبات به مراتب بیشتر از سایر نقاط است (Chen et al., 2014).

مقایسه کلی این ترکیبات در رودخانه‌های مورد بررسی نشان داد که مقدار ۴-نونیل‌فنل به مراتب بیشتر از اکتیل‌فنل است. شکل ۴ بیشتر بودن غلظت ۴-نونیل‌فنل نسبت به اکتیل‌فنل در رسوبات سطحی رودخانه‌های مورد بررسی را نشان می‌دهد. این دو ترکیب از مونومرهای سازنده ترکیباتی به نام آلکیل‌فنل‌ها هستند که ۴-نونیل‌فنل ۸۰ درصد و اکتیل‌فنل ۲۰ درصد باقیمانده را به خود اختصاص می‌دهد.

آلکیل‌فنل‌ها در محیط و یا طی فرایندهای تصفیه فاضلاب دچار تجزیه زیستی می‌شوند و در نهایت به مونومرهای سازنده خود تبدیل می‌شوند. علاوه بر این، ضریب لگاریتم اکتانول به آب (LogKo/w) ۴-نونیل‌فنل ۴/۴۸ و اکتیل‌فنل ۴/۱۲ است که نشان‌دهنده تمایل بیشتر ۴-نونیل‌فنل نسبت به اکتیل‌فنل به تجمع در رسوبات و در نتیجه مشاهده غلظت‌های بیشتر در رودخانه‌های

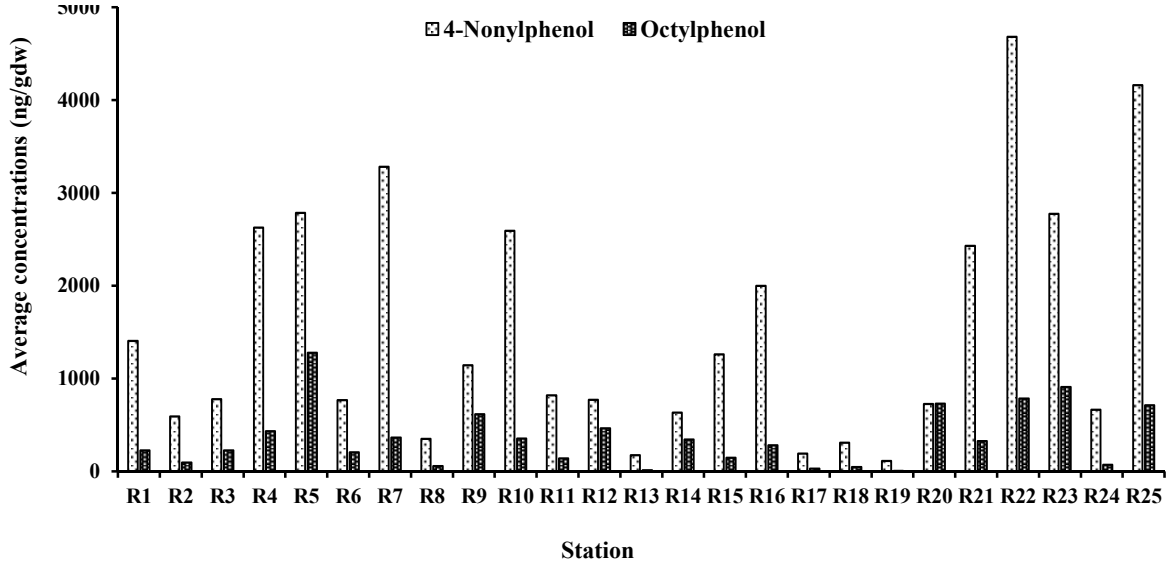

Fig. 4. Comparison of the mean concentration of 4-nonylphenol and octylphenol in surface sediments of 25 rivers studied in Mazandaran province

شکل ۴- مقایسه میانگین غلظت ۴-نونیل‌فنل و اکتیل‌فنل در رسوبات سطحی ۲۵ رودخانه مورد مطالعه در استان مازندران

www.SID.ir

Archive of SID
dx.doi.org/10.22093/wwj.2019.148977.2748

مورد بررسی است (Ahel et al., 1994).

در جدول ۲ مقدار غلظت ۴-نونیل‌فنل و اکتیل‌فنل در رسوبات رودخانه‌های مناطق مختلف جهان برای مقایسه آورده شده است. غلظت این ترکیبات در رودخانه‌های مورد بررسی نسبت به رودخانه‌های Seine در فرانسه، Han در کره جنوبی و رودخانه Huangpu در چین بیشتر بوده است ولی نسبت به تالاب انزلی به مراتب کمتر بوده است. ورود فاضلاب‌های شهری و صنعتی به واسطه توسعه شهرنشینی و گردشگری از جمله عوامل مؤثر هستند. شهرهای پرجمعیت، بخشی از زباله‌های روزانه خود را مستقیماً به رودخانه‌ها و یا اکوسیستم‌های آبی وارد می‌کنند (Takada et al., 1992).

در شهرهای شمالی ایران فاضلاب‌ها به‌طور مستقیم و تصفیه نشده وارد اکوسیستم‌های آبی می‌شوند. احداث تأسیسات تصفیه‌خانه‌های فاضلاب شهری در این مناطق می‌تواند انتشار فاضلاب به اکوسیستم‌های آبی را به میزان قابل توجهی کاهش دهد (Mashinchian Moradi et al., 2012).

۳-۱- همبستگی غلظت ترکیبات ۴-نونیل‌فنل و اکتیل‌فنل

با توجه به نرمال بودن داده‌ها، از آزمون همبستگی پیرسون برای تعیین رابطه بین غلظت ۴-نونیل‌فنل و اکتیل‌فنل استفاده شد. نتایج نشان داد که همبستگی مثبت و معنی‌داری ($p<0/05$ و $r=0/668$) بین میزان غلظت این ترکیبات وجود دارد. همبستگی بین این ترکیبات احتمالاً بیانگر منابع انتشار یکسان آن‌ها در رودخانه‌های مورد بررسی است.

۳-۲- همبستگی غلظت ترکیبات ۴-نونیل‌فنل و اکتیل‌فنل با کربن آلی کل (TOC)

TOC یکی از فاکتورهای مهم در رسوبات است که در تجمع آلاینده‌های آلی تأثیرگذار است با این وجود، این ترکیبات با توجه به ماهیت دوگانه‌ای که دارند، در نبود TOC به واسطه واکنش‌های آب‌دوست در مواد معدنی رسوبات تجمع می‌یابند (David et al., 2009). پژوهش‌های متعدد نشان می‌دهد غلظت آلکیل‌فنل‌ها وابسته به میزان TOC موجود در رسوبات است که نقش مهمی در جذب این ترکیبات دارد (Johnson et al., 1998).

برای بررسی ارتباط بین غلظت ۴-نونیل‌فنل و اکتیل‌فنل در رسوبات سطحی با TOC، از آزمون همبستگی پیرسون استفاده شد. برای به‌دست آوردن TOC از روش کوره استفاده شد. با توجه به نتایج حاصل بین میزان غلظت ترکیبات ۴-نونیل‌فنل و اکتیل‌فنل در رسوبات سطحی رودخانه‌ها همبستگی معنی‌داری مشاهده نشد. نتایج نشان داد که تغییرات غلظت این ترکیبات تابعی از تغییرات غلظت TOC در رسوبات نیست. بنابراین انتظار می‌رود ورود فاضلاب تصفیه نشده عامل کنترل توزیع این ترکیبات در آب‌های ساحلی و رودخانه‌ها باشد. در سال ۲۰۱۵ دونگ و همکاران میزان ترکیبات ۴-نونیل‌فنل و اکتیل‌فنل را در رسوبات سطحی بندر کائوشینگ در تایوان اندازه‌گیری کردند. تجزیه و تحلیل همبستگی نشان داد که کربن آلی کل و مواد آلی نقش مهمی در کنترل غلظت ۴-نونیل‌فنل و اکتیل‌فنل در رسوبات ایفا می‌کند (Dong et al., 2015).

جدول ۲- مقایسه مقادیر گزارش شده غلظت ترکیبات آلکیل‌فنل در رسوبات رودخانه‌های مازندران با برخی مطالعات انجام شده در مناطق مختلف جهان (ng/gdw)

Table 2. Comparison of reported concentrations of alkylphenol compounds in sediments of Mazandaran rivers with some studies in different regions of the world (ng /gdw)

Area	4-Nonylphenol	Octylphenol	Source
France, Seine river	22-2087	1-400	(Fenet et al., 2003)
South Korea, Han River	46-256	-	(Li et al., 2004)
Iran, Anzali Wetland	50-29000	10-1260	(Mortazavi et al., 2012)
China, Huangpu River	119/44	9/49	(Wu et al., 2013)
Iran, 25 Mazandaran Rivers	114/43-4681/31	7/26-1281/52	Present study

www.SID.ir

Archive of SID
dx.doi.org/10.22093/wwj.2019.148977.2748

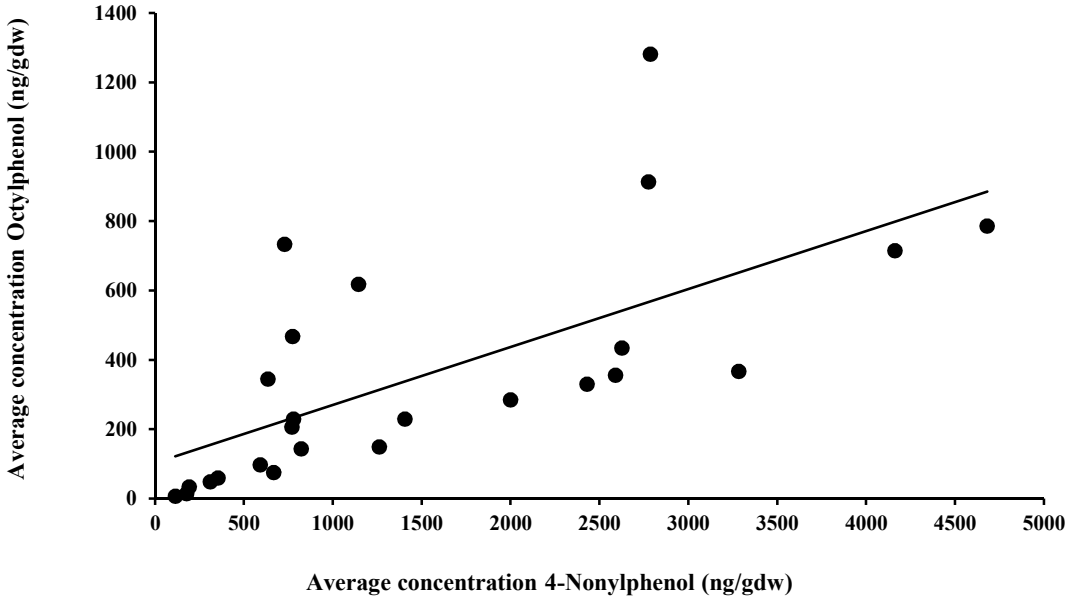

Fig. 5. Correlation between the concentration of alkylphenol compounds in sediments of 25 rivers studied in Mazandaran province

شکل ۵- همبستگی بین غلظت ترکیبات آلکیل‌فنل در رسوبات ۲۵رودخانه مورد مطالعه در استان مازندران

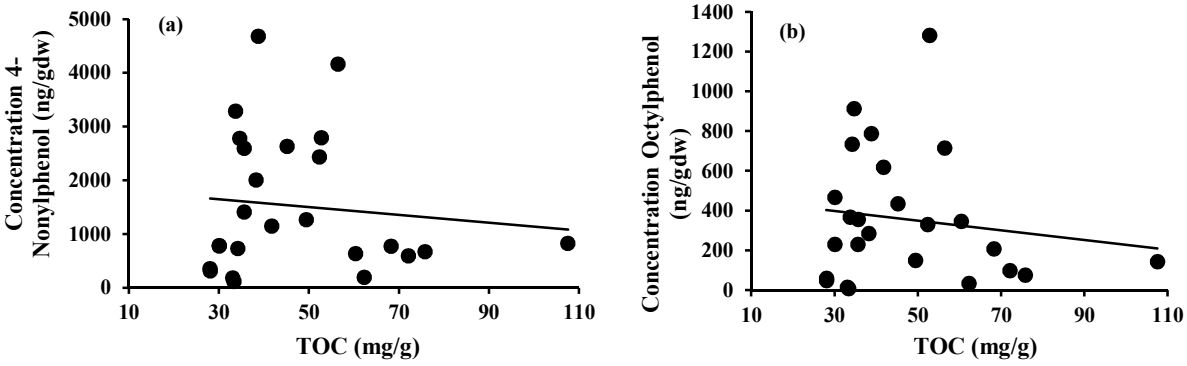

Fig. 6. Correlation 4-nonylphenol (a) and octylphenol (b) concentration in surface sediments of 25 rivers leading to Caspian Sea with TOC

شکل ۶- همبستگی غلظت ۴- نونیل‌فنل (a) و اکتیل‌فنل (b) در رسوبات سطحی ۲۵رودخانه منتهی به دریای خزر با TOC

در شکل ۵ همبستگی بین ترکیبات آلکیل‌فنل در رسوبات رودخانه‌ها و در شکل ۶، همبستگی بین غلظت ۴-نونیل‌فنل و اکتیل‌فنل نشان داده شده است.

۴- نتیجه‌گیری

افزایش فعالیت‌های انسانی در مناطق ساحلی و رعایت نکردن اصول بهداشت محیط توسط گردشگران و ساکنان منطقه سبب افزایش حجم ورود آلاینده‌ها به سواحل و رودخانه‌های این مناطق شده است. حضور ترکیبات شبه استروژنی در غلظت‌های کم باعث ایجاد اثرات منفی بر سیستم تولید مثلی می‌شود و می‌تواند سبب کاهش جمعیت آبزیان شود.

از سوی دیگر این ترکیبات، قابلیت تجمع زیستی دارند و می‌توانند در طول زنجیره غذایی به سطوح بالاتر مانند انسان منتقل شوند و اثرات منفی بر جای بگذارند. غلظت این ترکیبات در

www.SID.ir

Archive of SID
dx.doi.org/10.22093/wwj.2019.148977.2748

رودخانه‌های منتهی به دریای خزر در مقایسه با غلظت‌های گزارش‌شده در سایر نقاط دنیا بیشتر بود. در شهرهای شمالی ایران به علت فقدان سیستم تصفیه فاضلاب، فاضلاب‌ها به‌طور مستقیم و تصفیه نشده وارد اکوسیستم‌های آبی می‌شوند.

احداث تأسیسات تصفیه‌خانه‌های فاضلاب شهری در این مناطق می‌تواند انتشار فاضلاب به اکوسیستم‌های آبی را به میزان قابل توجهی کاهش دهد.

۵- قدردانی

این پژوهش نتیجه پایان‌نامه کارشناسی ارشد آقای نعمت اله کمکی است که در آزمایشگاه دانشکده منابع طبیعی دانشگاه تربیت مدرس انجام شده است. پژوهشگران مراتب سپاس و تشکر خود را از تمامی افرادی که انجام این پژوهش را میسّر نمودند، اعلام می‌نمایند.

References

Ahel, M., Giger, W. & Schaffner, C. 1994. Behaviour of alkylphenol polyethoxylate surfactants in the aquatic environment-II. Occurrence and transformation in rivers. *Water Research*, 28(5), 1143-1152.

Bakhtiari, A. R., Zakaria, M. P., Yaziz, M. I., Lajis, M. N. H., Bi, X. & Rahim, M. C. A. 2009. Vertical distribution and source identification of polycyclic aromatic hydrocarbons in anoxic sediment cores of Chini Lake, Malaysia: perylene as indicator of land plant-derived hydrocarbons. *Applied Geochemistry*, 24(9), 1777-1787.

Chen, R., Yin, P., Zhao, L., Yu, Q., Hong, A. & Duan, S. 2014. Spatial–temporal distribution and potential ecological risk assessment of nonylphenol and octylphenol in riverine outlets of Pearl river delta, China. *Journal of Environmental Sciences*, 26(11), 2340-2347.

Cherniaev, A. P., Kondakova, A. S. & Zyk, E. N. 2016. Contents of 4-nonylphenol in surface sea water of Amur Bay (Japan/East Sea). *Achievements in the Life Sciences*, 10(1), 65-71.

David, A., Fenet, H. & Gomez, E. 2009. Alkylphenols in marine environments: distribution monitoring strategies and detection considerations. *Marine Pollution Bulletin*, 58(7), 953-960.

Dong, C. D., Chen, C. W. & Chen, C. F. 2015. Seasonal and spatial distribution of 4-nonylphenol and 4-tert-octylphenol in the sediment of Kaohsiung Harbor, Taiwan. *Chemosphere*, 134, 588-597.

Fenet, H., Gomez, E., Pillon, A., Rosain, D., Nicolas, J. C., Casellas, C. et al. 2003. Estrogenic activity in water and sediments of a French river: contribution of alkylphenols. *Archives of Environmental Contamination and Toxicology*, 44(1), 1-6.

Iida, Y., Ichiba, H., Saigusa, E., Sato, N. & Takayama, M. 2008. Study of endocrine disruptor octylphenol isomers using collision-induced dissociation mass spectrometry. *Journal of the Mass Spectrometry Society of Japan*, 56(5), 215-222.

Johnson, A., White, C., Besien, T. & Jurgens, M. 1998. The sorption potential of octylphenol, a xenobiotic oestrogen, to suspended and bed-sediments collected from industrial and rural reaches of three English rivers. *Science of the Total Environment*, 210, 271-282.

Li, D., Kim, M., Shim, W. J., Yim, U. H., Oh, J. R. & Kwon, Y. J. 2004. Seasonal flux of nonylphenol in Han river, Korea. *Chemosphere*, 56(1), 1-6.

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 Dianchi Lake, China. *Environmental Pollution*, 159(10), 2815-2822.

www.SID.ir

Lopez Espinosa, M., Freire, C., Arrebola, J., Navea, N., Taoufiki, J., Fernandez, M. et al. 2009. Nonylphenol and octylphenol in adipose tissue of women in Southern Spain. *Chemosphere*, 76(6)**,** 847-852.

Lye, C., Frid, C., Gill, M., Cooper, D. & Jones, D. 1999. Estrogenic alkylphenols in fish tissues, sediments, and waters from the UK Tyne and Tees estuaries. *Environmental Science and Technology*, 33(7)**,** 1009-1014.

Mashinchian Moradi, A., Dashti, A., Fatemi, M. & Aberoumandazar, P. 2012. Study of linear alkyl benzene (LABs) as molecular marker of sewage pollution in Bivalves Mollusk "AnodontaCygnea" in Anzali lagoon. *International Journal of Marine Science and Engineering*, 2(2)**,** 171-176.

Moggs, J. G. 2005. Molecular responses to xenoestrogens: mechanistic insights from toxicogenomics. *Toxicology*, 213(3)**,** 177-193.

Mortazavi, S., Bakhtiari, A. R., 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 Bulletin*, 64(5)**,** 1067-1073.

Nelson, D. W. & Sommers, L. E. 1996. Total carbon, organic carbon, and organic matter. *In: Methods of soil analysis part 3-chemical methods*, American Society of Agronomy, Madison.

Porte, C., Janer, G., Lorusso, L., Ortiz Zarragoitia, M., Cajaraville, M., Fossi, M. et al. 2006. Endocrine disruptors in marine organisms: approaches and perspectives. *Comparative Biochemistry and Physiology Part C: Toxicology and Pharmacology*, 143(3)**,** 303-315.

Soares, A., Guieysse, B., Jefferson, B., Cartmell, E. & Lester, J. 2008. Nonylphenol in the environment: a critical review on occurrence, fate, toxicity and treatment in wastewaters. *Environment International*, 34(7)**,** 1033-1049.

Takada, H., Ishiwatari, R. & Ogura, N. 1992. Distribution of linear alkylbenzenes (LABs) and linear alkylbenzenesulphonates (LAS) in Tokyo Bay sediments. *Estuarine, Coastal and Shelf Science*, 35(2)**,** 141-156.

Vazquez Duhalt, R., Marquez Rocha, F., Ponce, E., Licea, A. & Viana, M. T. 2005. Nonylphenol, an integrated vision of a pollutant. *Applied Ecology and Environmental Research*, 4(1)**,** 1-25.

Wu, M., Wang, L., Xu, G., Liu, N., Tang, L., Zheng, J. et al. 2013. Seasonal and spatial distribution of 4-tert-octylphenol, 4-nonylphenol and bisphenol A in the Huangpu River and its tributaries, Shanghai, China. *Environmental Monitoring and Assessment*, 185(4)**,** 3149-3161.

Xu, X., Wang, Y. & Li, X. 2008. Sorption behavior of bisphenol A on marine sediments. *Journal of Environmental Science and Health, Part A*, 43(3)**,** 239-246.

Yang, G. P., Ding, H. Y., Cao, X. Y. & Ding, Q. Y. 2011. Sorption behavior of nonylphenol on marine sediments: effect of temperature, medium, sediment organic carbon and surfactant. *Marine Pollution Bulletin*, 62(11)**,** 2362-2369.

Zgola-Grzeskowiak, A. & Grzeskowiak, T. 2011. Determination of alkylphenols and their short-chained ethoxylates in Polish river waters. *International Journal of Environmental Analytical Chemistry*, 91(6)**,** 576-584.

www.SID.ir