

The Concentrations of Di (2-Ethylhexyl) Phthalate (DEHP) and Di-n-Butyl Phthalate (DnBP) in the Surface Waters of Anzali Wetland in May 2013

Nasrin Hassanzadeh¹,
Abbas Esmaili Sari²,
Saber Khodabandeh³,
Nader Bahramifar⁴

¹ PhD Student in Environmental Sciences, Faculty of Natural Resources and Marine Science, Tarbiat Modares University, Noor, Iran

² Professor, Department of Environmental Sciences, Faculty of Natural Resources and Marine Science, Tarbiat Modares University, Noor, Iran

³ Associate Professor, Department of Marine Biology, Tarbiat Modares University, Noor, Iran

⁴ Assistant Professor, Department of Environmental Sciences, Faculty of Natural Resources and Marine Science, Tarbiat Modares University, Noor, Iran

(Received July 15, 2014 ; Accepted October 11, 2014)

Abstract

Background and purpose: Today, environmental pollution, especially pollution of aquatic ecosystems, has caused serious problems for humans and other organisms. Endocrine disrupting chemicals are a group of chemical compounds that have serious adverse effects on humans and animals reproduction system. Phthalate acid esters (PAEs) are used as plasticizers which are easily released and transferred from plastics to the environment. To our knowledge, so far, no studies have been done in Iran on contamination levels of 2 PAEs, therefore, this study aimed to determine the concentration of di (2-ethylhexylphthalate) (DEHP) and di-n-butyl phthalate (DnBP) in the surface water of Anzali wetland.

Material and methods: Water samples were taken from stations and prepared using dispersive liquid-liquid microextraction (DLLME) method. Then, they were injected into the Gas Chromatography-mass Spectrometry (GC-MS).

Results: The concentration ranges of DEHP and DnBP in water samples were 0.41-31.15 and 0.03-21.84 (in µg/l), respectively. Among 30 samples analyzed, no sample was found to be free of DEHP and DBP, which indicates these two phthalate esters were ubiquitous in this wetland. The concentrations of DEHP and DnBP in eastern part of Anzali wetland were higher than those of the western part.

Conclusion: Results showed that the concentrations of DEHP and DnBP in the water of Anzali wetland were higher than the environmental risk limit (ERL). DEHP and DnBP are potentially hazardous to the aquatic organisms and humans and could cause serious infertility problems in male species. So, an effective PAE management and control strategy must be implemented in order to reduce the problems caused by PAEs in the environment.

Keywords: Endocrine Disruption Compounds (EDCs), DEHP, DnBP, ecological risk assessment, Anzali wetland

بررسی غلظت دی اتیل هگزیل فتالات و دی بوتیل فتالات در آب-های سطحی تالاب انزلی در اردیبهشت سال ۱۳۹۲

نسرین حسن-زاده^۱

عباس اسماعیلی ساری^۲

صابر خدابنده^۳

نادر بهرامی-فر^۴

چکیده

سابقه و هدف: آلودگی اکوسیستم‌های آبی، موجودات زنده را درگیر مشکلات جدی نموده است. از بین آلاینده‌های مختلف، ترکیبات شبه استروژنی به علت ایجاد اختلال در سیستم تولید مثلی موجودات مختلف قابل توجه هستند. فتالات استرها (عامل روان کننده در ساخت مواد پلاستیکی) به راحتی در محیط زیست پراکنده می‌شوند. تا کنون مطالعه‌ای در خصوص وجود و مقادیر فتالات استرها در محیط زیست ایران انجام نشده است و هدف این مطالعه، تعیین غلظت دو ترکیب پر مصرف فتالات استر شامل DEHP و DnBP در آب تالاب بین‌المللی انزلی بود.

مواد و روش‌ها: برای تعیین غلظت این آلاینده‌ها، نمونه‌های آب از ۳۰ ایستگاه در تالاب انزلی برداشت شد و پس از استخراج با روش میکرو استخراج مایع-مایع پخشی (DLLME)، غلظت این دو ترکیب توسط دستگاه کروماتوگرافی گازی با طیف سنج جرمی تعیین شد.

یافته‌ها: غلظت فتالات‌های DEHP و DnBP در نمونه‌های آبی به ترتیب ۳۱/۱۵-۰/۴۱ و ۲۱/۸۴-۰/۰۳ میکروگرم بر لیتر تعیین شد. در تمام ۳۰ نمونه بررسی شده، این دو ترکیب مشاهده شد. همچنین غلظت دو ترکیب در ایستگاه‌های ناحیه شرقی بسیار بیش تر از نواحی غربی بودند. مقادیر یافت شده این ترکیبات در تالاب بسیار بیش تر از محدوده خطر زیست محیطی تعیین شده بود. **استنتاج:** با توجه به اینکه غلظت‌های به دست آمده در تالاب انزلی بیش تر از محدوده خطر محیط زیستی می‌باشد، به دلیل راه یافتن این ترکیبات به آبریان منطقه و در نهایت انسان، می‌تواند عامل ایجاد اختلالات تولید مثلی از جمله عقیمی جنس نر گردد. لذا اتخاذ یک راه کار عملی و موثر برای کنترل ورود انواع فتالات استرها در تالاب انزلی به منظور جلوگیری از صدمات جدی بسیار ضروری است.

واژه های کلیدی: ترکیبات مختل کننده سیستم درون ریز، دی- اتیل هگزیل فتالات، دی-ان بوتیل فتالات، ارزیابی خطرات اکولوژیک، تالاب انزلی

مقدمه

امروزه با توجه به افزایش روز افزون جمعیت، تولید مواد شیمیایی متنوع، گسترش صنایع مختلف و تهدید سلامت اکوسیستم‌ها و موجودات زنده از جمله انسان، مسأله آلودگی محیط زیست روز به روز اهمیت بیش تری

مؤلف مسئول: عباس اسماعیلی ساری-نور: خیابان امام خمینی، بلوار امام رضا، دانشگاه تربیت مدرس، دانشکده منابع طبیعی E-mail: aesmaili34@yahoo.com

۱. دانشجوی دکتری آلودگی محیط زیست، دانشکده منابع طبیعی، دانشگاه تربیت مدرس، نور، ایران

۲. استاد، گروه محیط زیست، دانشکده منابع طبیعی، دانشگاه تربیت مدرس، نور، ایران

۳. دانشیار، گروه بیولوژی دریا، دانشکده منابع طبیعی، دانشگاه تربیت مدرس، نور، ایران

۴. استادیار، گروه محیط زیست، دانشکده منابع طبیعی، دانشگاه تربیت مدرس، نور، ایران

تاریخ دریافت: ۱۳۹۳/۴/۲۴ تاریخ ارجاع جهت اصلاحات: ۱۳۹۳/۷/۵ تاریخ تصویب: ۱۳۹۳/۷/۱۹

فراوان‌ترین آلاینده‌های محیط زیست می‌باشند و تحقیقات مختلف نشان داده است که فتالات‌ها در همه مطالعات گروه‌های جانوری بر کارکرد سیستم هورمونی بدن و تولید مثل تأثیر گذار هستند (۷-۹).

فتالات‌ها به دلیل تولید فراوان، استفاده زیاد در انواع محصولات، پراکنش و رها سازی وسیع در محیط زیست تأثیرات مزمن بسیار زیادی در طبیعت ایجاد می‌کنند (۱۰،۸). این ترکیبات به طور کلی دارای خواص سوءمختلف از جمله ایجاد صدمات کبدی، کلیوی، سمیت تولیدمثلی، ناهنجاری‌زایی و حتی سرطانی در انسان هستند، که سمیت تولید مثلی فتالات استرها از جمله دلایل مهم برای مطالعه این گروه خاص از آلاینده‌ها می‌باشد (۱۰). تحقیقات متعدد نشان داده است که فتالات‌ها با اتصال به گیرنده‌های هورمونی در بدن منجر به بروز فعالیت‌های آنتی‌اندروژنی، تغییر در ساختار و کارکرد سلول‌های سرتولی بیضه، کاهش تعداد و کیفیت تحرک اسپرم‌ها در جنس نر و تغییر در مقادیر هورمون‌های استروئیدی جنس ماده، بلوغ زودرس، زایمان زودرس و مرگ جنین می‌گردند (۷-۱۰).

در دنیا مطالعات زیادی بر حضور این ترکیبات در اکوسیستم‌های آبی و تأثیرات آن‌ها در موجودات آبی و انسان انجام شده است (۱۴-۱۱). از جمله مطالعه Van Wezel و همکاران در سال ۲۰۰۰ با بررسی آب‌های سطحی در استان کاپ در آفریقا مقادیر DEHP و DnBP ۱۹۷/۴ و ۱۲۱ میکروگرم بر لیتر تعیین شد. همچنین مطالعات در کشور چین توسط Zeng در سال ۲۰۰۸ و Kong در سال ۲۰۱۲ مقادیر این دو ترکیب را به ترتیب به مقدار ۵۵/۵ و ۷۱/۶۲ مشخص نمود. Fatoki در سال ۲۰۰۲ در مطالعه خود مقادیر دو آلاینده در رودخانه‌های مالزی را به مقدار ۱۶/۰۶ و ۱/۶۰ تعیین کرد (۱۴-۱۷). در حال حاضر استفاده از فتالات‌ها در بسیاری از محصولات، در اتحادیه اروپا و آمریکا به دلیل مضرات آن حذف شده است و EPA نیز فتالات‌ها را در لیست اولویت‌های مواد شیمیایی تحت بررسی

پیدا می‌کند. در بین اکوسیستم‌های مختلف، اکوسیستم‌های آبی به عنوان آخرین پذیرنده آلاینده‌های مختلف و محل تجمع و ذخیره این مواد از اهمیت خاصی برخوردار می‌باشند (۱). در بین آلاینده‌های مختلف، ترکیبات مختل کننده غدد درون ریز بدن^۱ (EDCs) از اهمیت ویژه‌ای برخوردارند، که خود شامل طیف وسیعی از ترکیبات شیمیایی شامل مواد دارویی، آفتکش‌ها، فلزات سنگین، سورفکتانت‌های حاوی فنول، فتالات استرها و ... می‌باشند (۴-۲).

آژانس حفاظت محیط زیست^۲ (EPA) ترکیبات مختل کننده غدد درون ریز را به عنوان مواد خارجی که در سنتز، پیوند، انتقال و عملکرد هورمون‌های طبیعی بدن تداخل ایجاد می‌کنند، تعریف نموده است. فتالات استرها^۳ (PAEs) ترکیبات سنتزی هستند که به عنوان عامل نرم کننده^۴ و روان کننده برای ساخت مواد پلاستیکی به پلیمرهای پلی وینیل کلرید (PVC) اضافه می‌شوند. فتالات‌ها در بسیاری از محصولات شامل بسته‌بندی مواد غذایی، مواد آرایشی-بهداشتی، اسباب بازی کودکان، تجهیزات پزشکی، مصالح ساختمانی، تولید حشره کش‌ها، صنایع اتومبیل سازی، داروها، منسوجات، عوامل ویسکوز کننده، پایدار کننده، حلال‌های آلی، شوینده‌ها و ... استفاده می‌شود. فتالات استرها هیچ نوع پیوند شیمیایی با مواد اولیه تولید پلاستیک ندارند و به همین دلیل پس از تولید، رهاسازی این آلاینده‌ها در محیط زیست به راحتی در مراحل مختلف تولید، توزیع، حمل و نقل، استفاده و ... انجام می‌شود (۵-۷).

فتالات‌ها به دلیل حجم بالای تولید، استفاده گسترده از آن‌ها در محصولات مختلف به خصوص مواد پلاستیکی، رهاسازی، انتقال آسان و پراکنش وسیع در بخشهای مختلف محیط زیست به عنوان یک آلاینده مختل کننده سیستم هورمونی درون ریز (EDCs) از اهمیت ویژه‌ای برخوردار هستند، به طوری که جزء

1. Endocrine Disruption Compounds
2. Environmental Protection Agency
3. Phthalate Acid Esters
4. Plasticizer

در بین اکوسیستم‌ها آبی ایران، تالاب بین‌المللی انزلی به عنوان یکی از مهم‌ترین تالاب‌ها در لیست کنوانسیون رامسر می‌باشد که از نظر زیستگاهی محل مناسبی برای تعداد زیادی از پرندگان مهاجر و بومی، ماهی‌ها و سایر موجودات زنده می‌باشد. این تالاب شامل ۴ بخش شرقی، مرکزی، جنوبی (سیاه کشیم) و غربی (آب کنار) می‌باشد. اهمیت اکولوژیکی این تالاب از نظر منابع صیادی، ذخیره‌گاه ژنتیکی انواع مختلفی از موجودات، تامین نیازهای انسانی و ... قابل توجه است. اما در سال‌های اخیر به دلیل ورود آلودگی‌های فراوان از جمله ورود مستقیم فاضلاب‌های شهری، صنعتی، کشاورزی، برهم زدن تعادل ورودی و خروجی تالاب، زهکشی و تغییر کاربری، دفن زباله، معدن کاوی، احداث جاده، فعالیت‌های کشتیرانی، نقل و انتقال نفت، معرفی گونه‌های غیر بومی و ... ساختار اکولوژیکی و زیستی این تالاب دستخوش صدمات زیادی شده است، به طوری که حیات تالاب، موجودات وابسته به آن (پرندگان، ماهی‌ها و ...) و انسان در این منطقه در معرض تهدید می‌باشد و تالاب انزلی به شاخص تالاب‌های در حال تخریب ایران مبدل شده است (۱۹).

به دلیل اهمیت بالای تالاب انزلی از نظر اکولوژیکی، زیستی و اقتصادی به‌عنوان یکی از تالاب‌های بین‌المللی کشور از یک طرف و ورود آلودگی‌های فراوان و متنوع به این تالاب از طرف دیگر، تحقیق حاضر با هدف تعیین غلظت دو ترکیب مهم از فتالات استرها شامل DEHP و DnBP در آب تالاب انزلی به عنوان اولین گزارش در کشور انجام شده است.

مواد و روش‌ها

منطقه مورد مطالعه

منطقه مورد مطالعه در این تحقیق تالاب انزلی واقع در جنوب دریای خزر و در استان گیلان بود. در این منطقه ورود مستقیم فاضلاب‌های شهری، صنعتی و

خود قرار داده است و به همین دلیل فتالات‌ها موضوع مهمی از نظر امنیت محیط زیست جهانی به شمار می‌روند (۱۲).

از جمله مهمترین ترکیبات فتالات‌ها می‌توان DEHP و DnBP^۱ را نام برد که در حجم بالایی تولید می‌شوند و در اکوسیستم‌های آبی قابل ردیابی هستند. به دلیل رهاسازی و پراکنش وسیع، این ترکیبات در لیست اولویت‌های اتحادیه اروپا و EPA قرار دارد و به همین دلیل ترکیبات مناسبی برای ارزیابی خطرات اکولوژیکی^۳ (ERA) در محیط‌های آبی می‌باشند (۸).

DEHP حدود ۳۵ درصد از کل تولید جهانی فتالات را به تنهایی به خود اختصاص داده است. این ترکیب کاربرد وسیعی در تولید پلیمرها و انعطاف پذیری در PVC دارد و در ساخت مصالح ساختمانی، اسباب بازی، کفپوش، لوازم پزشکی و ... به کار می‌رود. جذب فتالات‌ها در رسوبات و نیمه عمر طولانی در سرنوشت و انتقال آن‌ها به موجودات آبی کاملاً موثر است (۶). DnBP نیز کاربرد زیادی به‌عنوان روان‌کننده در ساخت پلیمرهای مختلف پلاستیک، صنایع خودروسازی، ساخت چسب و رنگ، حلال‌ها، لوازم آرایشی و ... دارد. ورود DnBP به محیط زیست در مراحل مختلف تولید، توزیع، مصرف و دفع به آسانی انجام می‌شود و این ترکیب رتبه دوم فتالات‌ها را از نظر پراکنش به خود اختصاص داده است (۱۸). همان‌طوری که برای کل ترکیبات فتالاتی در بالا اشاره شد، مطالعات مختلف در مورد تاثیر حضور DEHP و DnBP در محیط‌های آبی نیز بروز صدمات کبدی و کلیوی، اختلالات تولید مثلی شامل بلوغ زودرس در جنس ماده، ماده‌زایی^۴ تغییر در کیفیت باروری و تولید اسپرم در جنس نر و در نهایت تاثیر بر پایداری جوامع زیستی تاکید دارد (۶، ۸، ۹). مقادیر مجاز دو آلاینده DEHP و DnBP در آب‌های سطحی به ترتیب ۰/۱۹ و ۱۰ میکروگرم بر لیتر می‌باشد (۸).

1. Bis (2-ethylhexyl) phthalate
2. Di-nbutyl phthalate
3. Ecological Risk Assessment
4. Feminizaion

کشاورزی به همراه فعالیت‌های انسانی شامل دفن زباله، معدن کاوی، کشتیرانی و ... صورت می‌گیرد، بنابراین احتمال حضور آلاینده‌های فتالات استر در این تالاب بسیار زیاد است.

نمونه برداری

نمونه برداری در اردیبهشت ماه سال ۱۳۹۲ از آب تالاب انزلی انجام شد. انتخاب ایستگاه‌های نمونه برداری بر اساس حضور منابع آلاینده‌ها، توزیع آن‌ها، پیوستن رودخانه و ورودی‌ها به تالاب، نزدیکی به مناطق بندرگاهی و حمل و نقل، نزدیکی به اجتماعات شهرنشینی، امکانات و سهولت دسترسی (به بخش‌های از تالاب که فاقد گیاهان متراکم از جمله آزولا باشد) صورت گرفت. بر این اساس نمونه برداری از ۳ منطقه شرقی، مرکزی و غرب تالاب انزلی در ۳۰ ایستگاه انجام شد.

روش نمونه برداری بر اساس دستورالعمل ۱۲۲۵ U.S EPA انجام شد (۳۲). جهت اطمینان از همگن بودن نمونه‌های آب در هر محل نمونه برداری و در نظر گرفتن وسعت هر ایستگاه، هر ایستگاه خود به ۳ زیر مجموعه با مساحت هر کدام ۵۰ متر مربع تقسیم شد. سپس در هر ایستگاه تعداد ۳ نمونه آب از ۳ زیر مجموعه (از ستون آب) جمع آوری شد. نمونه‌های آب پس از قرار گرفتن در ظروف شیشه‌ای ۱ لیتری تیره رنگ سریعاً در داخل یخ به آزمایشگاه منتقل شدند تا هر چه سریع‌تر آماده‌سازی شوند.

مواد شیمیایی مصرفی شامل استانداردهای DEHP، DnBP و Benzyl Benzoat با خلوص بالا از شرکت سیگما-آلدریچ خریداری شدند (St. Louis, Missouri, USA). حلال‌های استون و دی کلرو بنزن از شرکت Merck تهیه شدند. جهت تعیین غلظت ترکیبات از دستگاه کروماتوگرافی گازی Agilent 7890N مجهز به آشکار ساز طیف سنج جرمی Mass شرکت Agilent مدل ۸۹۷۵C ساخت کشور

آمریکا استفاده شد. در این تحقیق از روش استخراج میکرو استخراج مایع-مایع پخششی^۱ (DLLME) برای نمونه‌های آب استفاده شد. روش (DLLME) روشی ساده، بهینه، سریع، کارآمد، موثر و با حجم کم حلال مصرفی می‌باشد که اخیراً برای تعیین مقادیر فتالات استرها در آب معرفی شده است (۲۰، ۲۱). در این روش ابتدا ۵ml نمونه آب در یک ویال ۱۰ml شیشه‌ای که انتهای آن مخروطی شکل بود قرار داده شد. سپس ۰/۵ ml استون به عنوان حلال پخش کننده و ۹/۵ ml کلرو بنزن به عنوان حلال استخراجی به ویال اضافه شد. در این مرحله یک محلول کدر در ویال شامل آب، استون و کلروبنزن تشکیل شد و ترکیبات فتالات در آب در قطره‌های بسیار ریز کلروبنزن استخراج شدند. سپس ویال مورد نظر به مدت ۲ دقیقه سانتریوفیوژ (۴۰۰۰ rpm) شد. پس از سانتریوفیوژ، قطره کوچکی در انتهای ویال ته نشین شد. سپس با استفاده از میکرو سرنگ به دقت مقدار ۱ μl از فاز ته نشین شده برداشت شد و برای تعیین غلظت DEHP و DnBP به دستگاه GC-MS تزریق شد. برای اندازه گیری میزان DEHP و DnBP دمای اولیه ستون بر روی ۷۰°C به مدت ۵ دقیقه و سپس افزایش دما به مقدار ۳۰°C به ازای هر دقیقه تا رسیدن به دمای ۱۵۰°C و در ادامه افزایش دما به میزان ۵°C به ازای هر دقیقه تا رسیدن به دمای ۲۷۰°C در نهایت نگه داشتن ستون به مدت ۵ دقیقه در همین دما تنظیم شد. کلیه آزمایشات این تحقیق در آزمایشگاه آنالیز محیط زیست دانشکده منابع طبیعی دانشگاه تربیت مدرس انجام شد.

آنالیزهای آماری با نرم افزار SPSS16 انجام شد. برای تعیین نرمال بودن داده‌ها از آزمون کولموگروف-اسمیرنوف استفاده شد. بررسی وجود یا عدم وجود اختلاف معنی دار بین ۳۰ ایستگاه مختلف با آزمون واریانس یک طرفه (ANOVA) و آزمون چند دامنه‌ای دانکن تعیین شد. همگنی واریانس‌ها نیز با آزمون Leven تست شد.

1. Dispersive Liquid-Liquid Micro Extraction (DLLME)

یافته ها و بحث

جدول شماره ۲: جدول غلظت ترکیبات DEHP و DnBP

(میانگین \pm انحراف معیار) در ۳۰ ایستگاه تالاب انزلی

ایستگاه	غلظت دی اتیل هگزیل فتالات ($\mu\text{g/l}$)	غلظت دی بوتیل فتالات ($\mu\text{g/l}$)
۱	۲۵/۳۶ \pm ۰/۹۵	۱۶/۸۰ \pm ۱/۹۵
۲	۱۸/۲۵ \pm ۱/۰۰	۱۳/۹۲ \pm ۳/۵۱
۳	۲۳/۰۱ \pm ۱/۶۵	۶/۱۳ \pm ۰/۸۳
۴	۲۶/۳۲ \pm ۰/۹۵	۱۶/۲۵ \pm ۲/۰۰
۵	۲۱/۳۰ \pm ۰/۹۲	۹/۵۳ \pm ۰/۶۳
۶	۲۸/۹۱ \pm ۱/۴۹	۲۰/۶۶ \pm ۱/۰۲
۷	۲۷/۹۹ \pm ۲/۲۸	۱۷/۵۸ \pm ۱/۱۹
۸	۳۱/۲۵ \pm ۰/۹۰	۱۹/۴۵ \pm ۰/۶۱
۹	۲۶/۷۳ \pm ۱/۷۰	۱۹/۱۴ \pm ۱/۱۰
۱۰	۲۹/۹۰ \pm ۱/۲۴	۱۹/۷۴ \pm ۰/۸۰
۱۱	۷/۹۵ \pm ۱/۰۶	۱/۱۵ \pm ۰/۱۸
۱۲	۲/۵۰ \pm ۱/۰۹	۰/۰۳ \pm ۰/۰۰
۱۳	۴/۵۶ \pm ۲/۱۲	۲/۳۳ \pm ۰/۶۷
۱۴	۰/۴۵ \pm ۰/۲۲	۰/۸۱ \pm ۰/۲۶
۱۵	۴/۴۷ \pm ۰/۶۶	۳/۵۰ \pm ۰/۶۲
۱۶	۱۴/۲۷ \pm ۲/۰۴	۵/۳۳ \pm ۰/۵۶
۱۷	۲۳/۵۹ \pm ۲/۸۳	۱۵/۴۶ \pm ۰/۵۲
۱۸	۲۲/۰۲ \pm ۱/۸۵	۱۰/۱۳ \pm ۰/۹۴
۱۹	۱۳/۷۳ \pm ۲/۵۳	۴/۵۸ \pm ۰/۶۰
۲۰	۲۲/۱۱ \pm ۱/۶۱	۱۳/۵۳ \pm ۲/۳۷
۲۱	۹/۶۹ \pm ۱/۵۰	۰/۸۱ \pm ۰/۲۷
۲۲	۱۰/۲۷ \pm ۱/۸۹	۰/۲۹ \pm ۰/۱۹
۲۳	۲۷/۲۱ \pm ۲/۸۰	۱۸/۶۴ \pm ۱/۳۵
۲۴	۲/۴۰ \pm ۰/۷۵	۱/۳۳ \pm ۰/۶۱
۲۵	۳/۶۳ \pm ۰/۸۹	۰/۳۸ \pm ۰/۱۵
۲۶	۱۵/۸۶ \pm ۲/۲۶	۰/۶۲ \pm ۰/۰۷
۲۷	۲۷/۸۲ \pm ۱/۳۹	۱۵/۷۱ \pm ۰/۹۴
۲۸	۲۸/۹۰ \pm ۱/۵۲	۱۷/۳۶ \pm ۲/۴۶
۲۹	۵/۲۶ \pm ۰/۵۷	۱/۰۴ \pm ۰/۰۵
۳۰	۵/۸۷ \pm ۱/۵۳	۰/۱۸ \pm ۰/۰۳

نتایج حاصل از اندازه گیری ترکیبات DEHP و DnBP در آب سطحی تالاب انزلی در جدول شماره ۱ ارائه شده است. بر اساس نتایج حاصل از آنالیز آماری، بین غلظت ترکیبات DEHP و DnBP در بین ایستگاه‌های مختلف اختلاف معنی دار آماری مشاهده گردید ($p \leq 0/05$). آزمون Leven ناهمگنی واریانس داده‌ها را نشان داد. نکته قابل توجه این که در همه ایستگاه‌ها غلظت ترکیب DEHP از DnBP بیش تر بوده است. غالبیت ترکیب DEHP در بین سایر ایزومرهای فتالات استر به دلیل مصرف گسترده آن در انواع محصولات تولیدی و اختصاص سهم ۳۵ درصدی آن از کل تولید جهانی فتالات در سایر مطالعات نیز اثبات شده است (۲۲).

جدول شماره ۱: میانگین، حداقل، حداکثر و انحراف استاندارد ترکیبات DEHP و DnBP در آب‌های سطحی تالاب انزلی

نوع فتالات	میانگین \pm SD	میان	حداقل	حداکثر	درصد بازیابی
دی اتیل هگزیل فتالات (DEHP)	۱/۰۳ \pm ۱۷/۰۱	۲۰/۱۵	۰/۴۱	۳۱/۱۵	۹۸
دی-ان بوتیل فتالات (DnBP)	۲/۸۹ \pm ۹/۰۸	۸/۰۲	۰/۰۳	۲۱/۸۴	۹۳

تفاوت غلظت دو ترکیب در ۳۰ ایستگاه مختلف در جدول شماره ۲ نشان داده شده است. همان‌طور که مشاهده می‌شود غلظت دو ترکیب DEHP و DnBP در ایستگاه‌های مختلف بسیار متفاوت است. علت تفاوت در غلظت آلاینده‌های مختلف در محیط‌های آبی متاثر از عوامل زیادی می‌باشد که مهم‌ترین آن‌ها فاصله از منابع آلاینده می‌باشد. در تالاب انزلی نیز منابع آلاینده‌های مختلف از طریق رودخانه‌های طبیعی، فاضلاب‌های مختلف و پساب‌های شهری بندر انزلی و رشت در نقاط مختلف وارد این تالاب می‌شوند. از جمله سایر عوامل موثر بر تفاوت مقادیر آلاینده‌ها می‌توان به تاثیر جریانات آبی، شوری، مواد محلول در آب، دما، اختلاط و پخش شدگی فیزیکی اشاره کرد (۲۲، ۱۰).

بیش‌ترین غلظت هر دو آلاینده در نواحی نزدیک به بندر انزلی و محل ورودی‌های مختلف به تالاب می‌باشد. ایستگاه‌های شماره ۸، ۹، ۱۰ و ۲۳ در منطقه پیر بازار دارای بیش‌ترین مقادیر دو ترکیب هستند. پیر بازار محل ورود فاضلاب‌های شهری و صنعتی بسیار زیادی به این تالاب است. سایر مطالعات نیز حضور مقادیر بالای فتالات‌ها در مجاورت نواحی شهری را نشان دادند (۲۲). همچنین در ایستگاه شماره ۶ نیز که در منطقه نهنگ روگا بزرگ می‌باشد، بالاترین غلظت ترکیب DnBP تعیین شد. نهنگ روگا یکی از مهم‌ترین کانال‌های ورود رواناب و پساب‌های اطراف تالاب به داخل تالاب می‌باشد که در بازدید میدانی نیز آلودگی در این ناحیه و ورود فاضلاب‌ها به صورت مستقیم مشاهده

شد. جزیره بهشتی در شمال تالاب انزلی نیز از جمله مناطق پر تردد کشتیرانی و عبوری در تالاب می باشد که در این تحقیق ایستگاه‌های شماره ۷، ۲۷ و ۲۸ نیز دقیقا مقادیر زیادی از غلظت دو آلاینده فتالات استر را نشان دادند. هم‌جواری تالاب انزلی با شهر بندر انزلی به عنوان شهری با تراکم جمعیتی بالا و تقریبا صنعتی، با فعالیت‌های کشاورزی و بندرگاهی پتانسیل بالقوه‌ای برای تولید و پراکنش وسیع آلاینده‌ها و ورود آن به تالاب انزلی فراهم نموده است (۲۳، ۱۹). در نواحی غربی تالاب انزلی که نسبت به مناطق شرقی، فاصله بیش‌تری با اجتماعات انسانی و صنعتی دارد مقادیر تعیین شده دو ترکیب DEHP و DnBP بسیار کم‌تر از نواحی مرکزی و شرقی تعیین شد. در تالاب انزلی حدود ۱۱ رود اصلی و ۳۰ رود فرعی پس از آبیاری مزارع و شالیزارها به همراه جریان‌های سطحی حوزه آبریزی به وسعت ۳۶۰۰ کیلو متر مربع به این تالاب می ریزند که اکثر این رودی‌ها دارای تمرکز زیادی در نواحی شرقی و مرکزی می باشد. نتایج محققان مختلف نشان می دهد که رودخانه‌ها یکی از مهم‌ترین عوامل در پراکنش فتالات استرها در محیط‌های آبی می باشند (۲۴).

در سایر مطالعات مربوط به بررسی فتالات استرها در اکوسیستم‌های آبی تاثیر فعالیت‌های انسانی و رابطه زباله، ورود پساب‌های صنعتی و شهری و فعالیت‌های کشاورزی همبستگی زیادی با غلظت آلاینده‌های پر مصرف فتالات استر داشته است (۲۸-۲۵). فاضلاب شهر انزلی به صورت نیمه تصفیه مستقیما وارد تالاب می شود. همچنین دفن زباله در اطراف تالاب و رهاسازی مقادیر زیادی از پلاستیک نیز نقش بسیار مهمی در پراکنش فتالات‌ها در منطقه دارد. با توجه به نتایج حاصل از سایر مطالعات وجود ترکیبات DEHP و DnBP در نواحی ساحلی محیط‌های آبی به دلیل تخلیه پساب‌های شهری تصفیه نشده و عدم وجود تسهیلات تصفیه فاضلاب می باشد (۲۹). جدول شماره ۳ مقادیر گزارش شده از

ترکیبات DEHP و DnBP را در مطالعه حاضر در مقایسه با سایر مطالعات در کشورهای مختلف نشان می دهد. بر اساس این مقایسه غلظت دو ترکیب غالب فتالات استر در تالاب انزلی مقادیر حد واسطی را نشان می دهد. تفاوت غلظت این آلاینده‌ها به دلیل تفاوت در ماهیت اکوسیستم‌های مختلف و همچنین میزان فعالیت‌های انسانی بسیار متفاوت است (۳۰). یکی از اهمیت‌های این بررسی ارزیابی کلی مقدار دو آلاینده شبه استروژن در تالاب بین‌المللی انزلی است که تاکنون هیچ ارزیابی از حضور و یا عدم حضور این گروه خاص از آلاینده‌ها صورت نگرفته است.

به دلیل تاثیرات منفی آلاینده‌های فتالات استر بر سلامت جوامع انسانی و اکوسیستم‌های آبی، آژانس حفاظت محیط زیست آمریکا مقادیر استاندارد برای این دو آلاینده در آب و رسوب تعیین کرده است (جدول شماره ۴). اساس تعیین این مقادیر بر پایه حداقل غلظتی است که منجر به بروز خطرات اکولوژیک در محیط آبی می شود، و با عنوان محدوده خطر اکولوژیک^۱ (ERL) در ارزیابی خطرات زیست محیطی در محیط‌های آبی بررسی می شود (۳۱). نتایج این مطالعه و مقایسه میانگین غلظت دو آلاینده DEHP و DnBP به دست آمده با EPA-ERL نشان داد که میانگین DEHP در آب تالاب انزلی ۱۷۰ برابر بیشتر از حد مجاز تعیین شده در اکوسیستم آبی است و این در حالی است که میانگین DnBP در آب این تالاب کم‌تر از مقداری است که منجر به بروز خطرات اکولوژیک در تالاب و زیست‌مندان تالاب شود، هرچند که در برخی از ایستگاه‌های مجاور مناطق شهری و در محل ورود فاضلاب‌های شهری (۶، ۱۰-۸، ۲۳، ۲۷، ۲۸) غلظت DnBP بیش‌تر از مقدار ERL می باشد. تاثیر این ترکیبات در غلظتی بالاتر از محدوده خطر اکولوژیک در بلند مدت می تواند تاثیرات نا مطلوبی بر پایداری و بقاء جمعیت‌های زیست‌مندان این تالاب داشته باشد. مطالعات مختلف با

1. Ecological risk limit (ERL).

حضور ترکیبات فتالات استر در آب‌ها، به دلیل خاصیت مختل‌کنندگی آن‌ها بر هورمون‌های درون‌ریز و خصوصا اختلال در تولید مثل و باروری موجودات زنده و از جمله انسان بسیار تاکید شده است. حضور این ترکیبات در مقادیری بیش‌تر از مقدار آستان‌ها کولوژیک تعیین شده در محیط‌های آبی، به صورت مستقیم و غیرمستقیم بر سلامت انسان و سایر موجودات زنده تأثیرات منفی خواهد داشت (۱۶).

تالاب انزلی اکوسیستم بسیار مناسبی برای انواع جانوران اعم از پرندگان، ماهی‌ها و ... است که ورود و تجمع آلاینده‌ها از جمله آلاینده‌های شبه استروژن مثل فتالات‌ها با تأثیر بر سیستم تولید مثلی آن‌ها منجر به بروز عوارضی شامل ناهنجاری‌های جنسی، اختلالات باروری، ناباروری، ماده‌زایی در موجودات جنس نر، تغییرات در الگوی رفتارهای جنسی و ... می‌گردند که این عوارض در نهایت پایداری این اکوسیستم مهم و زیستمدان آن را تهدید می‌کند. همچنین وجود میزان بالای این ترکیبات در تالاب انزلی خود گویای حضور فراوان آن‌ها در فاضلاب‌هاست که خود بیانگر در معرض بودن انسان‌های منطقه با این ترکیبات مختل‌کننده سیستم آندوکراین بوده که می‌تواند یکی از عوامل ایجاد اختلالات مختلف فیزیولوژیک از جمله اختلالات تولید مثلی در افراد منطقه باشد. نتایج این مطالعه به عنوان اولین گزارش از حضور ترکیبات فتالات استر در یک تالاب مهم کشور، می‌تواند آغازی مناسب برای مطالعات بعدی حضور این ترکیبات در آب‌های شهری مناطق مختلف کشور و بررسی تأثیرات زیستی این آلاینده‌های پر مصرف بر انسان باشد.

جدول شماره ۳: مقایسه مقادیر گزارش شده از ترکیبات DEHP و DnBP در آب دریای خزر با برخی مطالعات انجام شده

منبع	DnBP($\mu\text{g/l}$)	DEHP ($\mu\text{g/l}$)	محل مطالعه
مطالعه حاضر (۳۰)	۹/۰۸	۱۷/۰۱	تالاب انزلی (ایران)
(۲۶)	۱/۶۰	۱۶/۰۶	رودخانه کلنگ (مالزی)
(۳۱)	۷۱/۶۲	۵۵/۱۵	دریاچه بیجینگ (چین)
(۲۷)	۱۲۱	۱۹۷/۴	استان کاب (جنوب آفریقا)
(۲۴)	۱۸/۱۴	۹/۰۱	رودخانه زرد (چین)
(۲۴)	-	۸/۶۴	آب‌های سطحی (تایلند)

جدول شماره ۴: جدول استاندارد خطر اکولوژیک ترکیبات DEHP و DnBP در آب و رسوب/ خاک (۲۹)

ترکیب	ERL آب ($\mu\text{g/l}$)	ERL رسوب/ خاک (mg/kg wt)
دی اتیل هگزیل فتالات (DEHP)	۰/۱۹	۱/۰
دی-ان بوتیل فتالات (DnBP)	۱۰	۰/۷۰

بررسی حضور آلاینده‌های شبه استروژن در محیط‌های آبی و بررسی سمیت‌شناسی آن بر رده‌های مختلفی از موجودات زنده نشان دادند که حضور مقادیر بالای از فتالات استرها توام با سایر آلاینده‌ها در اکوسیستم‌های آبی در مقادیری بیشتر از محدوده مجاز این ترکیبات در بلندمدت منجر به بروز صدمات جبران‌ناپذیری بر موجودات زنده این اکوسیستم‌ها می‌شوند (۱۲، ۱۴). لذا مطالعات بعدی جهت ارزیابی سمیت این غلظت از آلاینده‌ها بر موجودات آبی مدل لازم است تا نسبت به بررسی و تعیین اثرات کشنده یا تراژونیک این گروه خاص از آلاینده‌ها اقدام شود. مطالعات زیادی نشان می‌دهند که پس از تعیین غلظت فتالات استرها در محیط‌های آبی لازم است تا از طریق روش‌های استاندارد سم‌شناسی با موجودات شاخص آبی هر منطقه نسبت به تعیین آستانه تأثیر این مواد اقدام گردد (۲۵).

همان‌طوری که اشاره شد در تحقیقات جهانی بر

References

1. Segner H, Carroll K, Fenske M, Janssen CR, Maack G, Pascoe D, et al. Identification of endocrine-disrupting effects in aquatic vertebrates and invertebrates: report from the European IDEA project. *Ecotoxicol Environ* 2003; 54(3): 302-314.
2. Brouwer A, Lanser PH. A Novel in Vivo Bioassay for (Xeno-) estrogens Using

- Transgenic Zebrafish. *Environ Sci* 2000; 34(20): 4439-4444.
3. Call DJ, Markee TP, Geiger DL, Brooke LT, VandeVenter FA, Cox DA, et al. An assessment of the toxicity of phthalate esters to freshwater benthos. 1. Aqueous exposures. *Environ Toxicol Chem* 2001; 20(8): 1798-1804.
 4. Ankley GT, Jensen KM, Kahl MD, Durhan EJ, Makynen EA, Wehmas LC, et al. Use of chemical mixtures to differentiate mechanisms of endocrine action in a small fish model. *Aquat Toxicol* 2010; 99(3): 389-396.
 5. Moore NP. The oestrogenic potential of the phthalate esters. *Reprod Toxicol* 2000; 14(3): 183-192.
 6. Parkerton TF, Staples CA. An Assessment of the Potential Environmental Risks Posed by Phthalates in Soil and Sediment. *The Handbook of Environmental Chemistry* 2003; 3: 317-349.
 7. Scholz N. Ecotoxicity and biodegradation of phthalate monoesters. *Chemosphere*. 2003; 53(8): 921-926.
 8. Staples CA, Adams WJ, Parkerton TF, Gorsuch JW, Biddinger GR, Reinert KH. Aquatic Toxicity of Eighteen Phthalate Esters. *Environmental Toxicology Review* 1997; 16(5): 875-891.
 9. Adams WJ, Biddinger GR, Robillard KA, Gorsuch JW. A Summary of the Acute Toxicity of 14 Phthalate Esters to Representative Aquatic Organisms. *Environ Toxicol Chem* 1995; 14(9): 1569-1574.
 10. Oehlmann J, Oetken M, Schulte-Oehlmann U. A critical evaluation of the environmental risk assessment for plasticizers in the freshwater environment in Europe, with special emphasis on bisphenol A and endocrine disruption. *Environ Res* 2008; 108(2): 140-149.
 11. Harris CA, Henttu P, Parker MG, Sumpter JP. The estrogenic activity of phthalate esters in vitro. *Environ Health Perspect* 1997; 105(8): 802-811.
 12. Kamrin MA. Phthalate risks, phthalate regulation, and public health: a review. *J Toxicol Environ Health B Crit Rev* 2009; 12(2): 157-174.
 13. Mapuskar K, Pereira C, Rao CV. Dose-dependent sub-chronic toxicity of diethyl phthalate in female Swiss mice. *Pestic Biochem Physiol* 2007; 87(2): 156-163.
 14. Van Wezel AP, van Vlaardingen P, Posthumus R, Crommentuijn GH, Sijm DT. Environmental risk limits for two phthalates, with special emphasis on endocrine disruptive properties. *Ecotoxicol Environ Saf* 2000; 46(3): 305-321.
 15. Zeng F, Cui K, Xie Z, Li Y, Lin Y, et al. Occurrence of phthalate esters in water and sediment of urban lakes in a subtropical city, Guangzhou, South China. *Environ Int* 2008; 34(3): 372-380.
 16. Kong S, Ji Y, Liu L, Chen L, Zhao X, et al. Diversities of phthalate esters in suburban agricultural soils and wasteland soil appeared with urbanization in China. *Environ Pollut* 2012; 170: 161-168.
 17. Fatoki OS, Noma A. Solid Phase Extraction Method for Selective Determination of Phthalate Esters in the Aquatic Environment. *Water Air Soil Pollut* 2002; 140(1-4): 85-98.
 18. Bradlee CA, Thomas P. Aquatic Toxicity of Phthalate Esters. *The Handbook of Environmental Chemistry* 2003; 3: 263-298.
 19. Zamani-Ahmadm Mahmoodi R, Esmaili-Sari A, Mohammadi J, Bakhtiari AR, Savabie-asfahani M. Spatial distribution of cadmium

- and lead in the sediments of the western Anzali wetlands on the coast of the Caspian Sea (Iran). *Mar Pollut Bull* 2013; 74(1): 464-470.
20. Farahani H, Norouzi P, Dinarvand R, Ganjali MR. Development of dispersive liquid-liquid microextraction combined with gas chromatography-mass spectrometry as a simple, rapid and highly sensitive method for the determination of phthalate esters in water samples. *J Chromatogr A* 2007; 1172(2): 105-112.
21. Farajzadeh MA, Mogaddam MR. Air-assisted liquid-liquid microextraction method as a novel microextraction technique; application in extraction and preconcentration of phthalate esters in aqueous sample followed by gas chromatography-flame ionization detection. *Anal Chim Acta* 2012; 728: 31-38.
22. Sun J, Huang J, Zhang A, Liu W, Cheng W. Occurrence of phthalate esters in sediments in Qiantang River, China and inference with urbanization and river flow regime. *J Hazard Mater* 2013; 248-249: 142-149.
23. Mortazavi S, Bakhtiari AR, Sari AE, Bahramifar N, Rahbarizade F. Phenolic endocrine disrupting chemicals (EDCs) in Anzali Wetland, Iran: elevated concentrations of 4-nonylphenol, octylphenol and bisphenol A. *Mar Pollut Bull* 2012; 64(5): 1067-1073.
24. Preston MR, Omran LA. Dissolved and Particulate Phthalate Esters in the River Mersey Estuary. *Mar Pollut Bull* 1986; 17(12): 548-553.
25. Sirivithayapakorn S, Thuyviang K. Dispersion and ecological risk assessment of di (2-ethylhexyl) phthalate (DEHP) in the surface waters of Thailand. *Bull Environ Contam Toxicol* 2010; 84(5): 503-506.
26. Zhang D, Liu H, Liang Y, Wang C, Liang H, Cai H. Distribution of phthalate esters in the groundwater of Jiangnan plain, Hubei, China. *Front Earth Sci China* 2009; 3(1): 73-79.
27. Zheng X, Zhang B-T, Teng Y. Distribution of phthalate acid esters in lakes of Beijing and its relationship with anthropogenic activities. *Sci Total Environ*. 2014; 476-477: 107-113.
28. Wang L, Ying GG, Chen F, Zhang LJ, Zhao JL, Lai HJ, et al. Monitoring of selected estrogenic compounds and estrogenic activity in surface water and sediment of the Yellow River in China using combined chemical and biological tools. *Environ Pollut* 2012; 165: 241-249.
29. Zeng F, Wen J, Cui K, Wu L, Liu M, Li Y, et al. Seasonal distribution of phthalate esters in surface water of the urban lakes in the subtropical city, Guangzhou, China. *J Hazard Mater* 2009; 169(1-3): 719-725.
30. Taylor BF, Curry RW, Corcoran EF. Potential for biodegradation of phthalic Acid esters in marine regions. *Appl Environ Microbiol* 1981; 42(4): 590-595.
31. U.S Environmental Protection Agency Region 9 Laboratory. Field sampling guidance document 1225, surface water sampling. Richmond, California. 2010.