BRIEF REPORT

Concentrationof 4- Nonylphenol, Octylphenol and Bisphenol A, Estrogen Doubt Compounds in Sediments of Southwest Coastal of Caspian Sea (Keyashahr-Astara)

Somayeh Rashidi Yazdaki[1],
Alireza Riahi Baktiari[2]

[1] MSc Student in Environment, Faculty of Natural Resource, Tarbiat Modaress University, Noor, Iran
[2] Assistant Professor, Department of Environment, Faculty of Natural Resource, Tarbiat Modaress University, Noor, Iran

(Received June 25, 2013 ; Accepted October 12, 2013)

Abstract

Background and purpose: Today, environmental pollution, especially pollution of aquatic ecosystems, humans and other organisms are faced with serious problems. Endocrine disrupting chemicals are one group of chemical compounds that are important because of their significant adverse effects in humans and animals. Therefore, this study aimed to determine the concentration of 4-Nonylphenol, Bisphenol A and Octylphenol compounds in surface sediments of 4 areas in the coastal of Caspian Sea.

Materials and methods: Surface sediments samples taken from stations were studied and after preparation (Drying, Extraction, Clean up) the samples were injected into the Gas Chromatography-mass Spectrometry

Results: The concentration ranges of 4-Nonylphenol, Octylphenol and Bisphenol A compounds in surface sediment samples were as follows (in ng/gdw): 16.41-174.48, 5.63-41.90 and 0.3-30.66 respectively. The station that is located in the Anzali region showed significant amounts of all three compounds, Because the sources of these compounds there and the stations that are located in Kaporchal and Astara regions showed extremely low concentration. Compare concentrations were abtained from coasals of Caspian Sea with sediment quality standard showed that these compounds have potential to cause negative effects on the organisms in some stations

Conclusion: There are concerns about the presence of Estrogen Doubt Compounds in the aquatic ecosystems due to the adverse effects of them in biological communities health even at low concentrations.

Keywords: Estrogen Doubt Compounds, Sediments, Wastewaters, Caspian Sea

J Mazand Univ Med Sci 2014; 24(109): 248-256 (Persian).

مجله دانشگاه علوم پزشکی مازندران
دوره بیست و سوم شماره ۱۰۹ بهمن سال ۱۳۹۲ (۲۵۶-۲۴۸)

بررسی غلظت ترکیبات شبه استروژنی ۴- نونیل فنل، اوکتیل فنل و بیس فنل آ در رسوبات سطحی سواحل بخش جنوب غربی دریای خزر (کیاشهر- آستارا)

سمیه رشیدی یزدکی[۱]
علیرضا ریاحی بختیاری[۲]

چکیده

سابقه و هدف: امروزه آلودگی محیط زیست به خصوص آلودگی اکوسیستم‌های آبی جوامع انسانی و سایر موجودات زنده را درگیر مشکلات جدی نموده است. ترکیبات مختل کننده غدد درون ریز یا ترکیبات شبه استروژنی به علت ایجاد اثرات منفی در انسان و حیوانات (ماهیان و دوزیستان) امروزه بسیار شایان توجه‌اند. این مطالعه به منظور تعیین غلظت ترکیبات ۴- نونیل فنل، اوکتیل فنل و بیس‌فنل آ در رسوبات سطحی ۴ منطقه ساحلی (کیاشهر، انزلی، کپورچال و آستارا) در دریای خزر انجام پذیرفت.

مواد و روش‌ها: به منظور بررسی غلظت ترکیبات شبه استروژنی، نمونه‌های رسوب سطحی از عمق ۱۰ متر ۴ منطقه ساحلی در محدوده مورد مطالعه (کیاشهر، انزلی، کپورچال و آستارا) برداشت گردید. پس از آماده‌سازی نمونه‌ها (خشک کردن، استخراج و کروماتوگرافی ستونی) غلظت این ترکیبات توسط دستگاه گاز کروماتوگرافی با طیف سنج جرمی تعیین شد.

یافته‌ها: بر اساس نتایج غلظت ترکیبات ۴- نونیل فنل، اوکتیل فنل و بیس‌فنل‌آ در رسوبات سطحی مناطق مورد مطالعه به ترتیب در محدوده ۱۷۴/۴۸- ۱۶/۴۱، ۴۱/۹۰- ۵/۶۳ و ۳۰/۶۶-۰/۳ نانوگرم به ازای هر گرم وزن خشک تعیین گردید. ایستگاه واقع در منطقه انزلی از هر سه ترکیب مقادیر قابل توجهی نشان دادند که نشان می‌دهد منابع وارد کننده این ترکیبات در منطقه وجود دارد و ایستگاه‌های واقع در منطقه کپورچال و آستارا مقادیر بسیار پایینی نشان دادند. مقایسه غلظت‌های بدست آمده با استاندارد کیفیت رسوب نشان داد که در برخی ایستگاه‌ها این ترکیبات پتانسیل ایجاد اثرات منفی بر موجودات منطقه را دارا می‌باشند.

استنتاج: با توجه به این که این ترکیبات در غلظت‌های کم نیز باعث ایجاد اثرات منفی شده و هم‌چنین قادرند در طول زنجیره غذایی منتقل شوند لذا نگرانی در ارتباط با حضور این آلاینده‌ها در آب‌های ساحلی خزر وجود دارد.

واژه های کلیدی: ترکیبات شبه استروژنی، رسوبات، فاضلاب، دریای خزر

مقدمه

اکثر آلاینده‌ها در اثر فعالیت انسان‌ها پدید می‌آیند و از همراهان دائمی جوامع بشری می‌باشند. از جمله آلاینده‌هایی که امروزه در اکوسیستم‌هایی آبی بسیار مطرح می‌باشند مواد شیمیایی تحت عنوان مواد مختل کننده

مولف مسئول: علیرضا ریاحی بختیاری- نور: خیابان امام خمینی، بلوار امام رضا، گروه محیط زیست، دانشکده منابع طبیعی، دانشگاه تربیت مدرس E-mail: riahi@modares.ac.ir
۱. دانشجوی کارشناسی ارشد محیط زیست، دانشکده منابع طبیعی، دانشگاه تربیت مدرس، نور، ایران
۲. استادیار، گروه محیط زیست، دانشکده منابع طبیعی، دانشگاه تربیت مدرس، نور، ایران

مجله دانشگاه علوم پزشکی مازندران
دوره بیست و سوم شماره ۱۰۹ بهمن سال ۱۳۹۲ (۴۸-۴۱)

تاریخ دریافت : ۱۳۹۲/۴/۴ تاریخ ارجاع جهت اصلاحات : ۱۳۹۲/۶/۱۷ تاریخ تصویب : ۱۳۹۲/۷/۲۰

غدد درون ریز می‌باشند که به علت ایجاد اثرات منفی در انسان و حیوانات (ماهیان و دوزیستان) شایان توجه‌اند. ترکیبات شیمیایی و طبیعی متنوعی وجود دارد که دارای اثرات شبه استروژنی شناخته شده هستند از جمله مواد دارویی، حشره‌کش‌ها (اترازین، دلدرین، توکسافون و...)، BPA[1]، سورفاکتانت‌هایی نظیر الکیل فنل‌ها (OP[2]و 4-NP[3]) و فلزات سنگین. این ترکیبات هم‌چنین شامل استروژن‌های طبیعی مانند 17β-estradiol (E2)، Estrone (E1) و 17α-Ethinylestradiol (EE2) نیز می‌باشند(۱).

آژانس حفاظت محیط زیست (EPA)[4] ترکیبات مختل‌کننده غدد درون ریز را به عنوان مواد خارجی که در سنتز، پیوند، انتقال و یا عملکرد هورمون های طبیعی بدن تداخل ایجاد می‌کنند، تعریف نموده است(۲). اولین بار 4-NP در سال ۱۹۴۰ تولید شد(۳)، اما در طی زمان کاربرد آن به صورت نمایی افزایش یافت. براساس مطالعه Soto، اولین نگرانی‌ها در مورد این ترکیب در سال ۱۹۸۴- ۱۹۸۳پدیدار شد؛ هنگامی که Giger و همکارانش در سوییس متوجه شدند نونیل فنل اتوکسیلات‌ها در محیط‌های آبی و تحت شرایط هوازی به ترکیبات پایدارتری تبدیل شده و قادر به تحریک و تکثیر سلول‌های تومور سینه می‌باشند(۴). نکته مهم این بود که نونیل فنل اتوکسیلات به منومر سازنده خود یعنی 4-NP تبدیل شده و شباهت ساختاری آن با 17β-estradioiباعث می‌شود این ترکیب در بدن موجود مانند استروژن عمل نموده و حتی در اتصال به گیرنده‌های آن با β-estradiol 17رقابت کند.

NP در برگیرنده ۸۵ درصد ایزومرهای NP است که به علت ساختار شیمیایی خود بیش‌ترین اثرات سمی و آسیب رسانندگی به غدد داخلی از آن گزارش شده است. از ترکیبات NP در شویندها، داروهای جلوگیری از بارداری، و پلی مرها استفاده می‌شود(۵). از ترکیبات OP نیز در رزین‌های اپوکس، رنگ‌ها و برخی حشره‌کش‌ها استفاده می‌شود(۶). ترکیب BPA نیز غالباً به عنوان مونومر حد واسط و یا افزودنی در پلاستیک‌ها (پلی کربنات‌ها) و رزین‌های اپوکسی (برای مثال در مواد پوشاننده دندان در دندان‌پزشکی، بسته‌بندی‌های مواد غذایی و نوشیدنی‌ها) استفاده می‌شود(۸،۷).

BPA یکی از اولین مواد شیمیایی کشف شده است که خاصیت شبه استروژنی دارد. تا سال ۱۹۹۸،BPA یک ماده شیمیایی بی خطر با سمیتی به مراتب 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، به علت این‌که بر هورمون‌های تولید مثل اثرات نامطلوبی دارد، به طوری‌که باعث از کار افتادگی، ترشح بی‌رویه و یا تغییرات غیر قابل پیش‌بینی دیگری در آن‌ها می‌شود، لذا از اواخر سال ۱۹۹۸ این ترکیب در لیست مواد شیمیائی خطر آفرین طبقه بندی شد. دارا بودن خاصیت شبه استروژنی و هم چنین مصرف گسترده 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 و استاندارد کیفیت محیط زیست میانگین سالانه OP و NP را در اکوسیستم‌های آبی به ترتیب ۰/۱/µg/L و ۰/۳ اعلام کرد.

اخیراً EPA یک معیار مزمن اعلام نموده و بر اساس آن غلظتNP در آب شیرین نباید بیش‌تر از ۶/۶ µg/L و در آب شور نباید بیش‌تر از ۱/۷ µg/L باشد. امروزه این مواد در همه جای محیط زیست یعنی آب، خاک و هوا وجود دارند و از آن‌جا که مهم‌ترین منشاء آن‌ها

1. Bisphenol A
2. Octylphenol
3. Nonylphenol
4. Environmental Protection Agency

فاضلاب‌های خانگی و صنعتی، جریان‌های نهایی حاصل از تصفیه خانه‌های آب و شیرابه ناشی از محصولات پلی کربناتی می‌باشد، اکثراوارد اکوسیستم‌های آبی می‌شوند و حیات آبزیان را در معرض خطر قرار می‌دهند(۱).

غلظت‌های مختلف شناسایی شده این مواد در آبزیان باعث افزایش مرگ و میر، کاهش باروری، افزایش تولید تخم‌های ناتوان، رفتارهای استرسی، کاهش وزن، شیوع دو جنسیتی، تغییرات ظاهری، رشد غیر نرمال گنادها، کاهش بقا لاروها، تاخیر در ساکن شدن و تغییر نسبت جنسی به سمت جنس ماده (مؤنث سازی) می‌گردد(۹).تحت شرایط هوازی نیمه عمر ترکیبات 4-NPOP, و BPA در آب دریا به ترتیب ۵/۸ ، ۵۰-۲۰ و ۱۴/۵روز می‌باشد و در شرایط بی‌هوازی این ترکیبات در مقابل تجزیه شدن مقاومت بیش‌تری دارند و پایدارترند. از طرفی به دلیل این‌که این ترکیبات به طور مداوم و روزانه از منابع متعدد وارد اکوسیستم های آبی می‌شوند، لذا می‌توانند به میزان قابل توجهی در محیط و به خصوص رسوبات وجود داشته باشند(۱۰). مطالعات بسیاری در ارتباط با بررسی این آلاینده‌ها در دنیا انجام شده است ولی در ایران مطالعات اندکی صورت گرفته است که منحصر به آب‌های شیرین بوده است. جعفری و همکاران، در مطالعه‌ای میزان آلاینده‌های شبه استروژنی را در آب‌های پشت سد تعیین کردند. بر اساس نتایج آن‌ها میزان ترکیب ۰/۰۰۲-۰µg/L,NPگزارش شد(۱۱). هم‌چنین در سال ۲۰۱۲ تعیین غلظت ترکیبات شبه استروژنی در رسوبات تالاب انزلی صورت گرفت و غلظت ۲۹µg/gdw4-NP ، ۴/۳OPµg/gdw و ۷µg/gdw,BPA تخمین زده شد که این مقادیر در مقایسه با مطالعات انجام شده در سایر نقاط دنیا بسیار بالا بود(۱۲).

این مطالعه جهت تعیین غلظت آلاینده‌های شبه استروژنی 4-NP, OP و BPA در رسوبات سطحی سواحل دریای خزر انجام پذیرفته است. با توجه به اهمیت بالای منطقه از حیث اقتصادی و اکولوژیکی، این مطالعه می‌تواند اطلاعات مفیدی از پایش آلاینده‌های شبه استروژنی در سواحل خزر در اختیار نهد و به عنوان پشتوانه علمی به مدیریت حفاظتی این اکوسیستم با ارزش کشور کمک کند.

مواد و روش‌ها

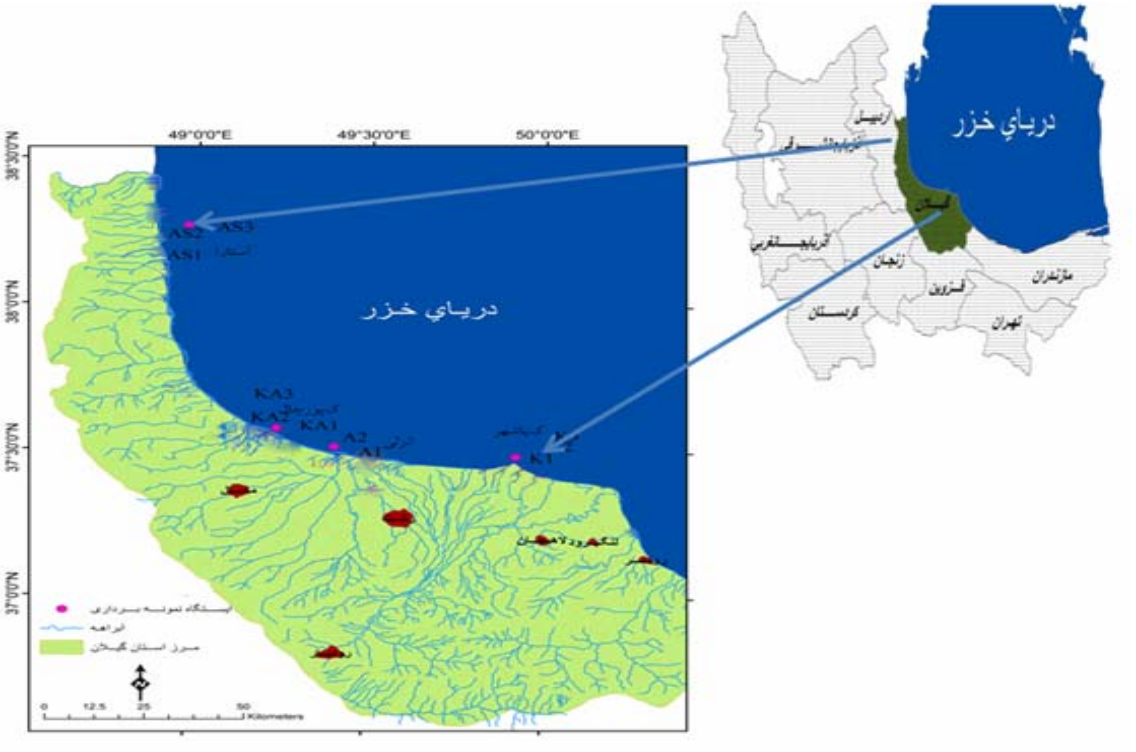
منطقه مورد مطالعه

منطقه مورد مطالعه در سواحل جنوب غربی دریای خزر حد فاصل کیاشهرتا آستارا در استان گیلان را در بر می‌گیرد. ورود پسماندهای تاسیسات ساحلی و فرا ساحلی، تخلیه مستقیم فاضلاب‌های شهری و صنعتی به دریا و رودخانه های منتهی به آن را می توان از منابع ورود آلاینده‌ها به دریای خزر دانست.

نمونه برداری

نمونه برداری در خرداد ماه سال ۱۳۹۱ از رسوبات سطحی سواحل جنوب غربی دریای خزر انجام شد. انتخاب محل‌های‌نمونه‌برداری براساس حضور منابع آلاینده، توزیع آن‌ها، پیوستن رودخانه ها به دریا، مناطق با اهمیت بندرگاهی و حمل و نقل، امکانات و تجهیزات موجود و سهولت دسترسی به محل جهت انجام نمونه‌برداری صورت گرفت. بر این اساس نمونه‌برداری در ۴ منطقه ساحلی که از غرب به شرق شامل آستارا، کپورچال، بندرانزلی و کیاشهر می‌باشند، انجام شد (جدول شماره ۱). در هر منطقه تعداد ۳ عدد نمونه رسوب از لایه سطحی (۵-۰ سانتی‌متری) و از عمق ۱۰ متری با دستگاه نمونه‌بردار گرابونوین (Van Veen Grab) جمع آوری شد. نمونه‌ها پس از قرار گرفتن در داخل فویل آلومینیومی در کلمن حاوی یخ خشک به آزمایشگاه منتقل و سپس در سردخانه در دمای ۲۰°C- تا انجام مراحل بعدی نگهداری شدند. تصویر شماره ۱ نقشه ایستگاه‌های نمونه‌برداری را نشان می‌دهد(۱۲).

مـواد شـیمیایی مـصرفی شـامل اسـتانداردهای OP, BPA, -NP-n-NP d, BPA-d, و حلال‌های آلی از جمله متانول، استون، هگزان نرمال، اسید کلریـدریک و سـیلیکاژل شـرکت Merk سـاخت کـشور آلمـان، دی کلرومتـان شـرکت Scharlau سـاخت کـشور اسـپانیا، متـانـول، استـون و هگـزان نـرمـال(حـلال شست و شـو



تصویر شماره ۱: نقشه ایستگاه های مورد مطالعه در سواحل دریای خزر در محدوده استان گیلان

شرکت دکتـر مجللی سـاخت کـشور ایـران مـی‌باشـند. تجهیزات دستگاهی مـورد اسـتفاده شـامل دسـتگاه گـاز کروماتوگرافی با آشکارساز Mass شـرکت (HP) مـدل ۸۹۷۵ C سـاخت کـشور آمریکـا، آون شـرکت Merk سـاخت کـشور آلمـان، کـوره شـرکت Nabertherm ساخت کشور آلمان، ترازوی دیجیتال بـا دقـت ۰/۰۰۰۱ گرم مدل ۲۵۰L AAA سـاخت کـشور انگلـستان، فریـز درایـر مـدل۷۰۱۲ -OPR-FDU سـاخت کـشور کـره و دستگاه تبخیرکننده چرخشی مدل ۱۰ IKARV می‌باشند. در ابتدا نمونه‌های رسوب به وسیله دستگاه خشک کننده انجمادی به مدت ۷۲ ساعت کاملاً خشک شده و سـپس حدود ۵ گرم از هر نمونه برای استخراج توزین شد. بعـد از اضافه کردنترکیب جانشینی بـه نمونـه جهـت محاسـبه راندمان، استخراج انجام شـد. اسـتخراج ترکیبـات مـورد نظر از رسوبات با استفاده از دسـتگاه سوکـسله و ۱۵۰ml حلال دی کلرومتان در طی ۸-۱۲ ساعت انجام پذیرفت. در مرحلـه بعـد جهـت حـذف گـوگرد بـه نمونـه‌هـای استخراج شده قطعات مس فعال شده با اسید کلریدریک اضافه و به مدت ۲۴ ساعت نگه‌داری شدند. بعد از حلال پرانـی بـا کمـک دسـتگاه تبخیـر کننـد چرخـان، جهـت پاک‌سازی نمونه‌ها و جداسازی ترکیبـات مـورد نظـر از کروماتوگرافی ستونی با سیلیکا ژل ۵ درصـد غیـر فعـال شده با آب استفاده شد. بـرای انجـام ایـن عمـل از ۲۰ml حلال دی کلرومتان و هگـزان بـا نـسبت حجمـی ۶۵:۳۵ برای جدا سازی 4-NP و ۳۰ml,OP حلال دی کلرومتان و استون با نـسبت حجمـی ۸۰:۲۰ بـرای جداسـازی BPA استفاده شد. پس از عبور نمونه‌ها از ستون، حجم محلول با دستگاه تبخیر کننده چرخان کاهش یافـت و سـپس بـا استفاده از گاز نیتروژن حلال به طور کامل تغلـیظ گـشته و در نهایت با افزودن اسـتاندارد داخلـی جهـت تـصحیح

خطـای ناشـی از تزریـق، نمونـه‌هـا بـه دسـتگاه گـاز کروماتوگرافی با آشکارساز جرمی تزریق شدند(۱۳، ۱۴).

اندازه‌گیری آلاینده‌های شبه اسـتروژنی مـورد نظـر بـا اسـتفاده از دسـتگاه GC-MS کـه مشخـصات آن در جدول شماره ۱ آمده است انجام پذیرفت.

جدول شماره ۱: مشخصات دستگاه GC-MS

کشور سازنده	شرکت	مدل	اجزای دستگاهی GC-MS
آمریکا	Agilent,Technologies(HP) A	۷۸۹۰	گازکروماتوگرافی
آمریکا	Agilent,Technologies(HP)C	۵۹۷۵	آشکارساز
آمریکا	Agilent,Technologies(HP)	HP۵	
طول۳۰m، قطرداخلی۰/۲۵ µm و ضخامت فاز ساکن (۰/۲۵µm)		ستون مویئنه	

برای انـدازه‌گیـری میـزان NP-۴ و OP دمـای اولیـه ستون $70^{o}C$ به مدت ۲ دقیقه، سپس افزایش دما به میزان $30^{o}C$ به ازای هر دقیقه تا رسـیدن بـه دمـای $150^{o}C$ و در ادامه افـزایش دمـا بـه میـزان $4^{o}C$ بـه ازای هـر دقیقـه تـا رسیدن به دمای $290^{o}C$ و ۱۰ دقیقه نگه داشتن در همین دما تنظیم گردید.

برای انـدازه‌گیـری میـزان BPA دمـای اولیـه سـتون $70^{o}C$ به مدت ۲ دقیقـه و سـپس افـزایش دمـا بـه میـزان $30^{o}C$ به ازای هر دقیقه تارسـیدن بـه دمـای $150^{o}C$ و در ادامـه افـزایش دمـا بـه میـزان $4^{o}C$ بـه ازای هـر دقیقـه تـا رسیدن به دمای $250^{o}C$ و در نهایت نگه داشتن ستون بـه مدت ۵ دقیقه در همین دما تنظیم شد.

به منظـور بررسـی پـراکنش نرمـال نتـایج از آزمـون Shapiro-Wilk استفاده شد. بررسی وجود یا عدم وجود اخـتلاف معنـی دار بـین ایـستگاه هـای مـورد مطالعـه بـا استفاده از تجزیه واریانس یک‌طرفه (Anova one wey) و آزمون چند دامنه دانکن صورت گرفت. کلیه آنالیزهـای آماری با استفاده از نرم افزار SPSS17 انجام شد.

یافته ها و بحث

نتایج حاصل از آنالیز ترکیباتOP, BPA و NP -۴ در رسوبات سطحی ۴ منطقه ساحلی در دریـای خـزر در جدول شماره ۲، ارائه شده است.

بـر اسـاس نتـایج حاصـل ازآنالیزهـای آمـاری بـین غلظـت ترکیبـات NP -۴ و BPA در بـین ایـستگاه‌هـای مختلف اختلاف معنی داری مشاهده گردید ($p <۰/۰۵$). ولی بین غلظت ترکیب OP در بین ایستگاه‌های مختلـف اختلاف معنـی داری ($p >۰/۰۵$) مـشاهده نـشد. در واقـع پـراکنش و حـضور آلاینـده‌هـای شـبه اسـتروژنی در رسوبات دریایی می‌تواند متاثر از عوامـل متعـددی باشـد که فاصله از منبع آلاینده‌ها یکی از مهم‌ترین موارد ذکـر شده در این خصوص می‌باشد در پاره‌ای از مطالعات نیـز فاکتورهایی مانند تـه‌نشـست‌هـای مـصبی، شـوری، دمـا، اختلاط و پخش‌شدگی فیزیکی از عوامل تأثیر گـذار در تجمع این آلاینده‌ها در دریا ذکر شده است(۱۵).

جدول شماره ۲: حداقل، حداکثر، انحراف استاندارد و میـانگین غلظـت ترکیبات MP- ۴، OP و BPA و در رسوبات سطحی ایستگاه های مورد مطالعه در سواحل دریای خزر

ایستگاه		۴-NP	OP	BPA
کیاشهر	Mean±SD	۱۵۰/۸۱±۲۱/۰۵^{a}	۱۹/۹۹±۱۶/۸۷	۰/۷۲±۰/۲۲
	Min-Max	۱۴۳/۱۵-۱۷۴/۴۸	۵/۶۳-۳۸/۵۸	۰/۵-۰/۹۵
انزلی	Mean±SD	۵۱/۶۲± ۲۶/۱۹^{b}	۲۹/۶±۱۲/۲۹	۱۷/۴۵±۱۳/۲۱^{a}
	Min-Max	۳۳/۱۰-۷۰/۱۴	۱۷/۳۱-۴۱/۹۰	۴/۲۴-۳۰/۶۶
کپورچال	Mean±SD	۳۹/۸±۲۹/۷۷^{bc}	۱۰/۶۲±۲/۶۸	۰/۶۵±۰/۳۵^{b}
	Min-Max	۱۶/۴۱-۲۹/۶۷	ND-۸/۷۳	۰/۳-۱
آستارا	Mean±SD	ND^{c}	ND	۷/۸۸±۱/۴۵^{a}
	Min-Max			۵/۲۱-۱۰/۲۲

حروف a،b،c،d نشان دهنده وجود یا عدم وجود اختلاف معنـی دار در بین ایستگاه های مورد مطالعه می باشند.

ایستگاه‌های واقع در منطقه انزلی از هر سـه ترکیـب غلظت‌های قابل ملاحظه‌ای را نشان دادند. این مـی‌توانـد به دلیل همجواری بـا تـالاب انزلـی باشـد کـه در مجـاور شـهر انزلـی قـرار دارد. شـبکه فاضـلاب شـهر انزلـی از سال ۱۳۲۰ احداث گردیده و اکنون فاقد نظم و عملکـرد مناسب است. شـبکه فاضـلاب موجـود بـه صـورت نیمـه تصفیه، مـستقیماً بـه شـبکه آبـی وارد مـی‌شـود. بـیش‌تـر

فاضلاب‌های این ناحیه از رودخانه‌ها به تالاب منتقل و در نهایت به دریا ریخته می‌شوند. با توجه به سابقه تحقیق در این زمینه و هم‌چنین مطالعات میدانی صورت گرفته رودخانه‌های وارد شده به این منطقه بسیار آلوده بوده و مقادیر بالایی آلودگی به تالاب و در نهایت به دریا وارد می‌کنند. به علاوه جنس رسوبات این ناحیه گلی و رسی می‌باشد(۱۶) این نوع رسوبات اندازه‌های کوچکی داشته و جذب ترکیبات آلی در این نوع رسوبات بیش‌تر است.

در مطالعه‌ای تأثیر ویژگی‌های رسوب روی جذب آلکیل فنل‌ها در نواحی مصبی و دریایی مورد آزمایش قرار گرفت و نتایج حاکی از آن بود که اندازه ذرات فاکتور مهمی در جذب آلاینده‌های آلی در رسوبات هستند و با کاهش اندازه ذرات تمایل ترکیبات آلی به تجمع در رسوبات افزایش می‌یابد(۱۷). بر اساس نتایج این تحقیق ایستگاه‌های واقع در بندرکیاشهر بیش‌ترین غلظت ترکیب NP -۴ را نشان دادند. بندر کیاشهر در نزدیکی پارک ملی بوجاق واقع شده است. این بندر به لحاظ شیلاتی بسیار اهمیت دارد، به دلیل دارا بودن موقعیت ویژه این منطقه بسیار مورد توجه توریست‌ها قرار دارد. هم‌چنین شهرهایی مثل کیاشهر نیز در این محدوده واقع شده‌اند و منطقه تحت تأثیر فعالیت‌های انسانی قرار دارد. رضوان شهر یکی از شهرستان‌های تازه تأسیس گیلان است که در مسیر جاده بندر انزلی به تالش و آستارا واقع شده است یکی از مناطق ساحلی مورد مطالعه در نزدیکی این شهرستان واقع شده است. در این منطقه غلظت‌های پایینی از هر سه ترکیب شناسایی شد.

با توجه به مطالعات میدانی در منطقه کپورچال نسبت به دو منطقه کیاشهر و انزلی منابع وارد کنند آلودگی کم‌تر می‌باشند. در محدوده شهرستان آستارا مقادیر آلکیل فنل‌ها کم‌تر از حد تشخیص دستگاه بود. در ناحیه آستارا رسوبات ماسه‌ای و دانه متوسط می‌باشند(۱۶). میزان جذب آلاینده‌های آلی در این رسوبات نسبت به رسوبات رسی کم‌تر می‌باشد. این امر می‌تواند از دلایل احتمالی کاهش غلظت این ترکیبات در سواحل آستارا باشد. نتایج این تحقیق با یافته‌های برخی مطالعات انجام شده در این زمینه از جمله مطالعه‌ای که در خلیج Masan در کشور کره انجام شد مطابقت دارد بر اساس نتایج این تحقیق ایستگاه‌های واقع در مناطق شهری که تحت تأثیر ورودی فاضلاب قرار داشتند، غلظت بالایی از ترکیب NP -۴ را نشان دادند(۱۸).

با توجه به نتایج حاصل از تحقیقات انجام شده در این زمینه، وجود ترکیباتNP -۴ و OP در رسوبات نواحی ساحلی بیش‌تر به علت تخلیه پساب‌های شهری تصفیه نشده و عدم وجود تسهیلات تصفیه فاضلاب می‌باشد و از منابع اصلی وارد کنند BPA به اکوسیستم‌های ساحلی پساب‌های صنعتی، پلاستیک‌ها و رزین‌ها می‌باشند که در اثر فعالیت‌های صنعتی وارد محیط می‌شوند(۱۹). به طوری‌که شیرابه خارج شده از مکان‌های دفن پسماند حاوی مقادیر بالایی از ترکیب BPA می‌باشد، در استان گیلان ۳۱ مرکز دفن غیر بهداشتی پسماند وجود دارد که غالب آن‌ها در جنگل و حاشیه رودخانه‌ها ایجاد شده‌اند و تهدیدی جدی برای سلامت محیط زیست محسوب می‌شوند.

استاندارد کیفیت رسوب بر اساس ویژگی‌های ماده آلاینده و پتانسیل ایجاد اثرات منفی بر موجودات و هم‌چنین بر اساس استانداردهای اتحادیه اروپا تنظیم شده است(۲۰). جدول شماره ۳ مقایسه غلظت‌های به‌دست آمده از ترکیبات شبه استروژنی مورد مطالعه را با استاندارد کیفیت رسوب نشان می‌دهد.

مقایسه غلظت‌های به‌دست آمده در سواحل دریای خزر با معیار کیفیت رسوب نشان داد که در برخی ایستگاه‌ها این ترکیبات پتانسیل ایجاد اثرات منفی بر موجودات منطقه را دارا می‌باشد.

جدول شماره ۳: مقایسه غلظت های بدست آمده از ترکیبات شبه استروژنی در ایستگاه های مورد مطالعه با استاندارد کیفیت رسوب

اثرات احتمالی / محدوده غلظت	کم ترین اثرات	اثرات متوسط	اثرات منفی	اثرات منفی حاد
NP	۱۸>	۱۸-۱۱۰	۱۱۰-۲۲۰	۲۲۰<

BPA	۳/۴>	۳/۳-۷/۳	۷/۳-۳۶	۳۶<
OP	۱۱>	۱۱-۷۹	۷۹-۷۹۰	۷۹۰<

جدول شماره ۴ مقادیر گزارش شده از ترکیبات NPBPA و OP را در مطالعه اخیر در مقایسه با برخی مطالعات انجام شده در دنیا نشان می‌دهد. بر اساس این مقایسه غلظت ترکیبات شبه استروژنی در دریای خزر مقادیر حد واسطی را نشان داد. غلظت این ترکیبات در مقایسه با پاره‌ای از مناطق مثل سواحل مدیترانه در اسپانیا بیش‌تر بود ولی در مقایسه با غلظت‌های گزارش شده در تالاب انزلی بسیار کم‌تر بود. با توجه به وجود تفاوت‌های بسیار در اکوسیستم دریا با تالاب عوامل تأثیرگزار بر این فرآیند نیز بسیار پیچیده خواهد بود. ولی به طور کلی در تالاب به دلیل آرام‌تر بودن جریان آب، آلاینده‌های ورودی تجمع یافته و در رسوبات باقی می‌مانند ولی در دریا فرآیند پخش شدگی باعث رقیق شدن آلاینده‌ها می‌شود.

جدول شماره ۴: مقایسه مقادیرگزارش شده از ترکیبات OP, NP- و BPA در رسوبات سواحل دریای خزر با برخی مطالعات انجام شده (ng/gdw)

منطقه	NPOPBPA			منبع
مصب Ulsan(کره)	۱۰۴۰	۲۰	۵۴	(۲۱)
دریای شمال(آلمان)	۵۵-۱۳	-	-	(۲۲)
دریای مدیترانه	۹-۱۸	-	-	(۲۳)
سواحل آتلانتیک	۱۰۵۰-۲۳	-	-	(۲۳)
سواحل تایوان	۱۹۰-۱۳۰	۴۹-۲۷	-	(۲۴)
تالاب انزلی(ایران)	۲۹۰۰۰-۵۰۱۲۶۰- ۱۰۶۹۷۰			(۱۲)

حضور ترکیبات شبه استروژنی در غلظت‌های کم نیز باعث ایجاد اثرات منفی بر سیستم تولید مثل شده و می‌تواند سبب کاهش جمعیت آبزیان 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(۲). با توجه به روند رو به تزاید سرطان، چاقی، اختلالات تولید مثلی در جامعه و هم‌چنین وابستگی بالای ساکنین استان‌های شمالی به آبزیان،توجه به ارائه خدمات بهداشتی مانند ایجاد تصفیه‌خانه‌های استاندارد، طراحی مکان دفن بهداشتی پسماند و توجه به میزان مواجهه افراد با این گونه ترکیبات شیمیایی مضر، در اولویت قرار می‌گیرد.

سپاسگزاری

این تحقیق نتیجه بخشی از پایان نامه کارشناسی ارشد خانم سمیه رشیدی یزدکی می‌باشدکه در آزمایشگاه دانشکده منابع طبیعی دانشگاه تربیت مدرس انجام پذیرفته است. پژوهشگران این تحقیق مراتب سپاس و تشکر خود را از تمامی افرادی که انجام این تحقیق را میسر نمودند اعلام می‌نمایند.

References

1. Pojana G, Gomiero A, Jonkers N, Marcomini A. Natural and synthetic endocrine disrupting compounds (EDCs) in water, sediment and biota of a coastal lagoon. Environ Interl 2007; 33(7): 929-936.
2. Campbell CG, Borglin SE, Green FB, Grayson A, Wozei E, Stringfellow WT. Biologically directed environmental monitoring, fate, and transport of estrogenic endocrine disrupting compounds in water: A review. Chemo 2006; 65(8): 1265-1280.
3. Manzano M, Perales J, Sales D, Quiroga J. Effect of concentration on the biodegradation of a nonylphenol polyethoxylate in river water. Bull of Environ Conta and Toxi 1998; 61(4): 489-496.
4. Soto AM, Justicia H, Wray JW, Sonnenschein C. p-Nonyl-phenol: an estrogenic xenobiotic

released from" modified" polystyrene. Environ Hea Pers 1991; 92: 167-173.

5. White R, Jobling S, Hoare S, Sumpter J, Parker M. Environmentally persistent alkylphenolic compounds are estrogenic. Endoc 1994; 135(1): 175-182.
6. Zgoła-Grześkowiak A, Grześkowiak T. Determination of alkylphenols and their short-chained ethoxylates in Polish river waters. Intel J of Environ Analy Chem 2011; 91(6): 576-584.
7. Lee YJ, Ryu H-Y, Kim H-K, Min CS, Lee JH, Kim E, et al. Maternal and fetal exposure to bisphenol A in Korea. Repro Toxi 2008; 25(4): 413-419.
8. Ben-Jonathan N, Steinmetz R. Xenoestrogens: the emerging story of bisphenol A. Tre in Endoc & Meta 1998; 9(3): 124-128.
9. Vazquez-Duhalt R, Marquez-Rocha F, Ponce E, Licea A, Viana M. Nonylphenol, an integrated vision of a pollutant. App Eco and Environ Res 2005; 4(1): 1-25.
10. Ying GG, Kookana RS. Degradation of five selected endocrine-disrupting chemicals in seawater and marine sediment. Environ Sci & Tech 2003; 37(7): 1256-1260.
11. Jafari A, Abasabad R, Salehzadeh A. Endocrine disrupting contaminants in water resources and sewage in Hamadan City of Iran. Ir J of Environ Hea Sci & Engin 2009; 6(2): 89-96.
12. Mortazavi S, Riyahi Bakhtiari A, Sari AE, Bahramifar N, Rahbarizade F. Phenolic endocrine disrupting chemicals (EDCs) in Anzali Wetland, Iran: Elevated concentrations of 4-nonylphenol, octhylphenol and bisphenol A. Mar Pollut Bull 2012; 64(5): 1067-1073.
13. Bakhtiari AR, Zakaria MP, Yaziz MI, Lajis MNH, Bi X, Rahim MCA. 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. App Geochem 2009; 24(9): 1777-1787.
14. Isobe T, Nishiyama H, Nakashima A, Takada H. Distribution and behavior of nonylphenol, octylphenol, and nonylphenol monoethoxylate in Tokyo metropolitan area: their association with aquatic particles and sedimentary distributions. Environ Sci & Tech 2001; 35(6): 1041-1049.
15. Yang G-P, Ding H-Y, Cao X-Y, Ding Q-Y. Sorption behavior of nonylphenol on marine sediments: Effect of temperature, medium, sediment organic carbon and surfactant. Mari Pollut Bull 2011; 62(11): 2362-2369.
16. Mammadov R, Khushravan H, Kaveyanpour MH. Hydrological Atlas of Caspian Sea. 1st ed. Tehran: Publishing of Knowledge Secrets; 2012.
17. Rico-Rico Á, Temara A, Behrends T, Hermens JL. Effect of sediment properties on the sorption of C< sub> 12</sub>-2-LAS in marine and estuarine sediments. Environl Pollut 2009; 157(2): 377-383.
18. David A, Fenet H, Gomez E. Alkylphenols in marine environments: Distribution monitoring strategies and detection considerations. Mar Pollut Bull 2009; 58(7): 953-960.
19. Koh C-H, Khim JS, Villeneuve DL, Kannan K, Giesy JP. Characterization of trace organic contaminants in marine sediment from Yeongil Bay, Korea: 1. Instrumental analyses. Environ Pollut 2006; 142(1): 39-47.
20. Bakke T, Källqvist T, Ruus A, Breedveld GD, Hylland K. Development of sediment

quality criteria in Norway. J of Soi and Sedi 2010; 10(2): 172-178.

21. Khim J, Lee K, Kannan K, Villeneuve D, Giesy J, Koh C. Trace organic contaminants in sediment and water from Ulsan Bay and its vicinity, Korea. Arch Environ Contam Toxicol 2001; 40(2): 141-150.
22. Heemken O, Reincke H, Stachel B, Theobald N. The occurrence of xenoestrogens in the Elbe river and the North Sea. Chemo 2001; 45(3): 245-259.
23. Petrovic M, Fernández-Alba AR, Borrull F, Marce RM, González ME, Barceló D. GBarceló D.Occurrence and distribution of nonionic surfactants, their degradation products, and linear alkylbenzene sulfonates in coastal waters and sediments in Spain. Environ Toxicol Chem 2002; 21(1): 37-46.
24. Cheng CY, Liu LL, Ding WH. Occurrence and seasonal variation of alkylphenols in marine organisms from the coast of Taiwan. Chemo 2006; 65(11): 2152-2159.