14(4) 281-288, Winter 2023

Journal of Animal Environment
(AEJ)
Journal homepage: http://www.aejournal.ir

Original Research Paper

Survey the Eco toxicological potential of pseudo-estrogenic contaminants in estuaries of Iranian coasts of Caspian Sea

Ali Kazemi [*1], ***Sahel Pakzad Toochaei*** [2]

[1] *Department of Environmental Science and Engineering, Faculty of Agriculture and Environment, Arak University, Arak, Iran*
[2] *Department of Natural Ecosystems, Hamoun International Wetland Research Institute, Research Institute of Zabol, Zabol, Iran*

Key Words

Bisphenol A
Nonyl phenol
GC-MC
Golestan
Mazandaran
Guilan
Ecological risk assessment

Abstract

Introduction: Pollution of aquatic ecosystems, including lakes and seas, has become a serious and growing threat to humans and living organisms. The quality of these ecosystems is one of the most important factors for saving the biodiversity and pollutants which can pose serious effects on plants and living organisms. The Caspian Sea is of global importance due to its biodiversity and special geographical conditions. At the same time, due to the high density of urbanization and the existence of various industrial and agricultural activities on the Iranian shores of the Caspian Sea, the qualitative study of rivers has so importance. Therefore, the purpose of this study was to evaluate the concentration of some pseudo estrogenic compounds and their Eco toxicological risk potential in Iran's river estuaries of Caspian Sea.

Materials & Methods: To assess the concentration of Nonylphenol (NP) and bisphenol A (BPA) in Iran's rivers of Caspian Sea, Water samples were collected from 49 estuaries along the coasts of Gillan, Mazandaran and Golestan provinces. After preparation of samples in laboratory, the concentration of NP and BPA was evaluated and Eco toxicological risk assessment was measured with Risk quotion, RQ categories in three levels including low ($RQ<0.1$), moderate ($0.1\leq RQ\leq 1$) and high risk ($RQ\geq 1$).

Results: High Eco toxicological risk for BPA (for fishes) was characterized in Tala River, 18 rivers presenting medium and other rivers performing low risk. Comparing to BPA, NP showed a greater hazard quotient for fishes. The ecological risk assessment has shown that BPA and NP pose a threat to organisms in southern coasts of the Caspian Sea. In conclusion, this study revealed that pollution sources may occurs due to agricultural, urban and industrial wastewater.

Conclusion: Therefore, it is required to control direct flow of wastes from different activities, especially urban wastewater to restore ecological health of estuaries of Caspian Sea.

* Corresponding Author's email: kazemi@rocketmail.com
Received: 30 October 2021; Reviewed: 5 December 2021; Revised: 3 February 2022; Accepted: 6 March 2022
(DOI): 10.22034/AEJ.2022.330218.2759

مقاله پژوهشی

بررسی قابلیت سمیت اکوسیستمی ترکیبات شبه استروژنی در مصب رودخانه‌های سواحل ایرانی دریای خزر

علی کاظمی*[۱]، ساحل پاکزادتوچایی[۲]

[۱] گروه علوم و مهندسی محیط زیست، دانشکده کشاورزی و محیط زیست، دانشگاه اراک، اراک، ایران

[۲] گروه پژوهشی اکوسیستم‌های طبیعی، پژوهشکده تالاب بین‌المللی هامون، پژوهشگاه زابل، زابل، ایران

کلمات کلیدی

بیسفنول A
نونیل فنول
GC-MC
گلستان
مازندران
گیلان
برآورد سمیت اکوسیستمی

چکیده

مقدمه: آلودگی اکوسیستم‌های آبی از قبیل دریاچه‌ها و دریاها به یک تهدید جدی و در حال گسترش برای انسان و موجودات زنده تبدیل شده است. کیفیت این اکوسیستم‌ها از مهم‌ترین عوامل تضمین‌کننده تنوع زیستی بوده و با ورود انواع آلاینده‌ها، اثرات مخربی بر گیاهان و موجودات زنده این منابع وارد می‌گردد. دریای خزر به‌دلیل تنوع زیستی و شرایط جغرافیایی ویژه از اهمیت جهانی برخوردار بوده و به‌دلیل تراکم بالای شهرنشینی و وجود انواع فعالیت‌های صنعتی و کشاورزی در اطراف ساحل، بررسی کیفی رودخانه‌های ورودی به این دریا، از اهمیت به‌سزایی برخوردار است. لذا هدف از تحقیق حاضر، بررسی غلظت برخی ترکیبات شبه‌استروژنی در مصب رودخانه‌های ورودی دریای خزر و تعیین پتانسیل سمیت اکوسیستمی این ترکیبات بود.

مواد و روش‌ها: برای سنجش غلظت آلاینده‌های شبه استروژنی نونیل‌فنول (Nonylphenol, NP) و بیسفنول A (Bisphenol A, BPA)، از مصب ٤۹ رودخانه در سواحل گلستان، مازندران و گیلان نمونه‌برداری شد. پس از تعیین غلظت این ترکیبات، پتانسیل سمیت اکوسیستمی به کمک شاخص ضریب خطر (Risk quotient, RQ) محاسبه گردید. این شاخص، در سه سطح ریسک سمیت کم (RQ<۰/۱)، ریسک سمیت متوسط (۰/۱≤RQ≤۱) و ریسک بالای سمیت (RQ≥۱) درنظر گرفته شد.

نتایج: براساس نتایج تحقیق حاضر، مصب دو رودخانه تالش و آستارا بالاترین غلظت ترکیبات BPA و NP را دارا بودند. هم‌چنین رودخانه طلارود، بیش‌ترین ریسک خطر سمیت اکولوژیکی را از نظر ترکیب BPA (برای ماهیان) دارا بود. سپس تعداد ۱۸ رودخانه سمیت متوسط و سایر رودخانه‌ها نیز حداقل سمیت را دارا بودند. درحالی‌که، غلظت NP در تمامی رودخانه‌ها (برای ماهیان) در دسته سمیت حاد قرار گرفت. برآورد ریسک سمیت اکولوژیکی نشان داد که این ترکیبات در رودخانه‌های مورد مطالعه، می‌توانند برای موجودات آبزی سمی بوده و فعالیت‌های کشاورزی، صنعتی و به‌ویژه فاضلاب شهری می‌توانند تأثیر معنی‌داری بر افزایش آلودگی رودخانه‌های مورد بررسی داشته باشند.

بحث و نتیجه‌گیری: بنابراین بایستی مدیریت بیش‌تری بر کیفیت این رودخانه‌ها انجام و از ورود فاضلاب تصفیه نشده به این رودخانه‌ها جلوگیری شود.

* پست الکترونیکی نویسنده مسئول: kazemi@rocketmail.com

تاریخ دریافت: ۸ آبان ۱٤۰۰؛ تاریخ داوری: ۱۱ آذر ۱٤۰۰؛ تاریخ اصلاح: ۱٤ بهمن ۱٤۰۰؛ تاریخ پذیرش: ۱۵ اسفند ۱٤۰۰
(DOI): 10.22034/AEJ.2022.330218.2759

مقدمه

آلودگی اکوسیستم‌های آبی از جمله دریاچه‌ها و دریاها به یک تهدید جدی و در حال گسترش برای انسان و موجودات زنده تبدیل شده است. کیفیت این اکوسیستم‌ها از مهم‌ترین عوامل تضمین‌کننده تنوع زیستی بوده و با ورود انواع آلاینده‌ها، اثرات مخربی بر گیاهان و موجودات زنده این منابع وارد می‌گردد (۱، ۲). با توجه به‌این‌که رودخانه‌ها و آب‌های سطحی موجب انتقال آلاینده‌ها به دریاچه‌ها می‌شوند، لذا انتقال و انتشار انواع آلودگی‌های صنعتی، انسانی و کشاورزی از طریق رودخانه‌ها از مهم‌ترین عوامل آلوده کننده این اکوسیستم‌ها است. از طرفی دیگر، از آن‌جایی‌که رودخانه‌ها از مهم‌ترین منابع آب شیرین دنیا به‌شمار می‌روند و امکان ورود انواع مواد آلاینده چه به‌طور تصادفی یا به‌طور عمدی به رودخانه‌ها وجود دارد، همواره نگرانی‌هایی را به همراه دارد (۳، ۴، ۵). از انواع آلاینده‌های ورودی به رودخانه‌ها می‌توان نونیل‌فنول (Nonylphenol, NP) و بیسفنول A (Bisphenol A, BPA) که ترکیبات تخریب‌کننده غدد درون‌ریز هستند را نام برد. ترکیب NP به‌عنوان پیش‌ماده در تولید آنتی‌اکسیدان‌ها و روان‌کننده استفاده می‌شود و از جمله متابولیت‌هایی است که پس از تجزیه ترکیباتی که در آن از سورفاکتانت نونیل‌فنول اتوکسیلات (NP ethoxylate) به‌عنوان پیش‌ماده استفاده شده است، به‌طبیعت افزوده می‌شود (۵، ۶). ترکیب BPA نیز برای تولید ترکیبات پلی‌کربنات و رزین‌های اپوکسی، ضدحریق و سایر محصولات ویژه به‌کار می‌رود. تولید و استفاده از محصولات حاوی NP و BPA موجب آزادسازی و انتقال این مواد به آب‌های سطحی می‌شوند، که در نهایت منجر به تجمع و آسیب در بدن آبزیان می‌گردد (۶، ۷). مهره‌داران آبزی مانند ماهیان، ازجمله اولین موجوداتی هستند که تحت تأثیر NP و BPA منتقله از آب قرار می‌گیرند. اکثر این آلاینده‌ها می‌توانند تأثیرات کوتاه‌مدت و پایدار یا بلندمدت بر روندهای رشد، فرایندهای فیزیولوژیک و رفتاری ایجاد کنند که اغلب توسط سیستم غدد درون‌ریز در مهره‌داران، تنظیم می‌شوند. تأثیرات فیزیولوژیکی ناشی از قرار گرفتن مهره‌داران در معرض این ترکیبات شامل ناهنجاری‌هایی در رشد و نمو و تولیدمثل است. زیرا بسیاری از مواد شیمیایی رایج قادر به اتصال گیرنده‌ها به هورمون‌های استروئیدی جنسی هستند. برخی از مطالعات انجام شده نشان داده‌اند که این ترکیبات موجب تأثیرات استروژنیک نیز در آبزیان گردیده‌اند. بر این اساس به آن‌ها مواد شیمیایی مختل‌کننده غدد درون‌ریز گفته می‌شود (۸). از آن‌جایی‌که ساختار NP شبیه به 17β-oestradiol است، این ماده قادر است تا از طریق عملکرد مشابه هورمون‌های طبیعی، از طریق رقابت موفق با اتصال به جایگاه‌های گیرنده استروژن، موجب ایجاد اختلال شود (۹).

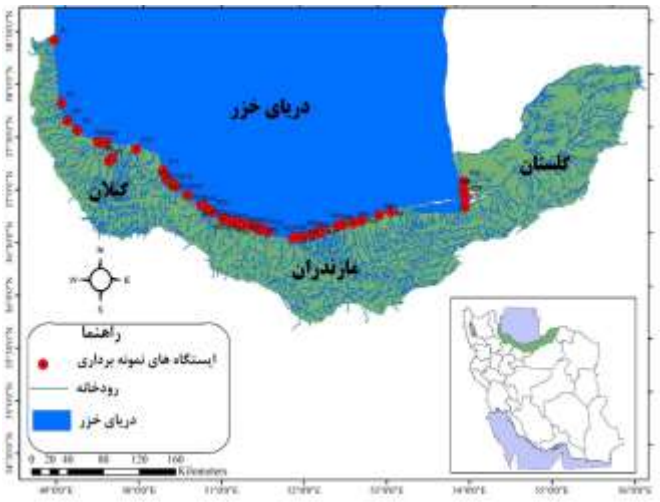
مطالعه Schwaiger و همکاران، نشان داد که غلظت ۱ میکروگرم بر لیتر از ترکیب NP، موجب بروز اختلالات جنسی در ماهی قزل‌آلای رنگین کمان شد (۱۰). هم‌چنین Baek و همکاران، کاهش سنتز استروژن در ماهی گوبی در مواجهه با BPA را گزارش کردند (۱۱). خاصیت ضدآندروژنیک ترکیبات NP و BPA نیز توسط Lee و همکاران، در بررسی اختلال بر عملکرد گیرنده‌های آندروژن مطرح گردید (۱۲). Cileno-Bradi و همکاران، نیز نشان دادند که این ترکیبات آسیب‌های شدیدی بر غدد درون ریز آبزیان ایجاد می‌کنند (۸). از طرفی دیگر، ترکیبات NP و BPA به‌دلیل حلالیت در بافت‌های چرب با دارا بودن LogKow برابر ۴/۴۸ و ۳/۴، خاصیت انباشت زیستی و بزرگ‌نمایی زیستی را دارا هستند (۷). به‌طوری‌که، Lee و همکاران، با بررسی فاکتور تجمع زیستی ترکیبات NP و BPA در رسوبات و برخی ماهیان رودخانه Tamsui (تایوان) نشان دادند که این ترکیبات از قابلیت بالایی در تجمع و بزرگ‌نمایی زیستی در برخی از ماهیان برخوردار هستند (۱۳). لذا با توجه به اثرات مخرب این آلاینده‌ها، بررسی وضعیت آن‌ها در اکوسیستم‌های آبی ضروری است. یکی از فرایندهای موثر بر تعیین وضعیت آلودگی در محیط‌های مختلف، بررسی ریسک سمیت محیطی است. ارزیابی ریسک سمیت محیطی فرایندی است که به‌منظور برآورد احتمال تأثیر مواد شیمیایی در طبیعت انجام می‌شود. ارزیابی ریسک سمیت محیطی، از طریق نسبت غلظت اندازه‌گیری شده (Measured Effective Concentration: MEC) و غلظتی از ترکیب که به‌واسطه آن آسیبی بر موجودات زنده وارد نمی‌شود (Predicted non observed effect concentration, POEC) (حاصل از تست سمیت)، قابل محاسبه است (۱۴). دریای خزر با توجه به موقعیت جغرافیایی، وسعت و تنوع زیستی ویژه، از اهمیت ویژه‌ی جهانی برخوردار است. حدود ۴۴۰۰ کیلومتر از سواحل این دریا و حدود ۱۰ درصد از مساحت حوزه آبریز آن شامل حدود ۳۵۰ رودخانه بزرگ و کوچک در خاک ایران واقع است. هم‌چنین مصب این رودخانه‌ها محل تخم‌ریزی برخی ماهیان ویژه دریای خزر هستند، که بایستی از نظر بررسی سلامت رودخانه مورد توجه قرار بگیرند. چراکه به دلیل تراکم بالای جمعیت و صنایع موجود، رودخانه‌های ورودی به دریای خزر و مصب‌های آن تحت تأثیر ورود انواع فاضلاب‌ها و آلوده کننده‌های انسانی، کشاورزی و صنعتی قرار می‌گیرد (۱۵). بنابراین هدف از انجام مطالعه اخیر، بررسی وضعیت سلامت رودخانه‌های حوزه ایرانی دریای خزر در سه استان گیلان، مازندران و گلستان از نظر غلظت ترکیبات NP و BPA به کمک بررسی ریسک سمیت محیطی این ترکیبات بود.

مواد و روش‌ها

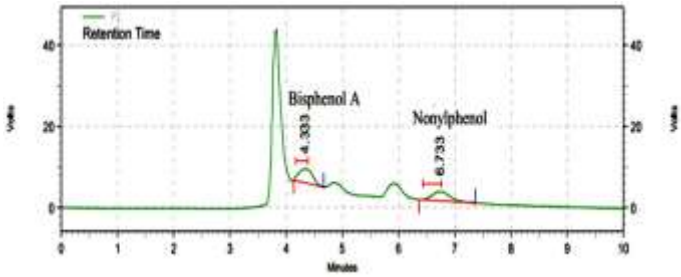
موقعیت جغرافیایی ایستگاه‌های نمونه‌برداری: پس از بررسی میدانی منطقه، تعداد ۴۹ مصب رودخانه در امتداد سواحل سه استان گیلان، مازندران و گلستان براساس معیارهای سازمان حفاظت محیط زیست و تأثیر کاربری‌های انسانی در منطقه، با استفاده از GPS موقعیت‌یابی شدند (شکل ۱). نمونه‌های برداشت‌شده در داخل ظروف شیشه‌ای مات استریل شده به آزمایشگاه منتقل شدند و هر یک از فاکترهای فیزیکوشیمیایی آب از قبیل pH، EC، نیترات و فسفات بر اساس روش استاندارد موجود اندازه‌گیری شد (۱۶).

آنالیز شیمیایی و تعیین کمی نونیل فنول و بیسفنول A: از روش جدا سازی مایع- مایع (liquid-liquid) برای استخراج BPA و NP استفاده شد. بدین‌ترتیب که ۵۰ میلی‌گرم نمک کلرید سدیم به‌همراه ۵۰۰ میلی‌لیتر نمونه در قیف جداکننده ریخته شد. سپس قیف تا حل شدن کامل نمک، هم‌زده شد و محلول به‌دست آمده توسط اسیدکلریدریک، تا pH ۲ اسیدی گردید. به‌منظور استخراج BPA و NP، طی دو بار تکرار، نمونه مخلوط شده همراه با ۵۰ میلی‌لیتر دی‌کلرومتان ابتدا به‌مدت ۵ دقیقه و سپس به‌منظور جداسازی فاز آبی و آلی به‌مدت ۱۰ دقیقه به‌صورت ساکن و رو به پایین نگه داشته شد. آب موجود در حلال استخراج شده با استفاده از انیدرید سولفات سدیم حذف گردید و توسط دستگاه تبخیر کننده دوار و به دنبال آن، گاز نیتروژن خشک شد. ماده خشک باقی مانده با استفاده از یک میلی‌لیتر متانول و یک میلی‌لیتر هگزان، به‌ترتیب برای تعیین کمی و کیفی ترکیبات حل شد. سپس برای شناسایی ترکیبات مدنظر، به دستگاه کروماتوگراف گازی-طیف‌سنج جرمی (Gas chromatography mass spectrometry, GC-MS) و برای اندازه‌گیری کمی به دستگاه کروماتوگرافی مایع با کارایی بالا (HPLC: High performance liquid chromatography,) با دتکتور فلورسانس تزریق شد.

آنالیز کیفی بیسفنول A و نونیل فنول: با استفاده از دستگاه GC-MS تعیین کیفی ترکیبات BPA و NP با حجم یک میکرولیتر نمونه و نوع تزریق اسپلیت‌لس (Split less)، انجام شد. برای انجام کار، برنامه دمایی آون جهت جداسازی پیک‌ها شامل دمای اولیه ستون ۱۰۰ ℃ یک دقیقه و ۱۰ °C به‌ازای هر دقیقه برای افزایش دما تا ۲۹۰ ℃ انجام و در همین دما به‌مدت ۱۰ دقیقه ثابت نگه‌داشته شد. دمای مکان تزریق نیز ۲۸۰ °C و با انرژی یونیزاسیون ۷۰ الکترون ولت انتخاب شد. از گاز بی‌اثر نیتروژن با خلوص ۹۹/۹۹۹ درصد به‌عنوان گاز حامل استفاده شد. یون‌های انتخاب شده ۷۳، ۱۰۷، ۱۲۱، ۱۳۵ و ۲۲۰ جرم بر بار برای NP و ۲۱۳ و ۲۲۸ جرم بر بار نیز برای BPA استفاده شد (شکل ۲).



شکل ۱: رودخانه‌های نمونه‌برداری شده حوزه آبریز بخش ایرانی دریای خزر



شکل ۲: کروماتوگراف یون‌های BPA و NP در یکی از نمونه‌ها

جدول ۱: آنالیز کیفی بیسفنول A و نونیل فنول

Width	Height	Area %	Area	Retention Time	FL Results Name
0.53	3399	53.94	58848	4.333	Bisphenol A
1.00	2299	46.06	50247	6.733	Nonylphenol
	5698	100.00	109095		Total

بررسی ریسک سمیت محیطی Ecotoxicity risk assessment (ERA): به‌منظور بررسی اثر سمیت اکوسیستمی ترکیب BPA و NP لازم است، برآوردی از غلظت آن‌ها در طبیعت انجام شود. اتحادیه اروپا (European union) غلظت PNEC را ۱۵۰۰ نانوگرم بر لیتر تعیین کرده است که هیچ‌گونه تأثیر منفی بر موجودات آبزی نداشته باشد (۱۴). درحالی‌که در مطالعه Wright-Walters و همکاران، این مقدار ۶۰ng/l برای آبزیانی مانند حلزون که بسیار به این ترکیبات حساس هستند تعیین شد (۱۷). هم‌چنین در مطالعه Selvaraj و همکاران، این مقدار برابر ۱۰ng/l براساس حساسترین موجودات از قبیل لارو حشرات تعیین گردید. سمیت اکولوژیکی در ارتباط با ترکیب BPA در مطالعات مختلف (تأثیر بر موجودات پلانکتونی، میکروارگانیزم‌ها، گیاهان، مهره‌داران و بی‌مهرگان) گزارش شده است (۱۸). حداقل مقدار POEC برای ترکیب BPA برای حساس‌ترین گروه آبزیان، معادل

۱۰ ng/l بوده که از طریق تست سمیت لارو حشره *Chironomous riparius* به‌دست آمده است. هم‌چنین مقدار POEC برای ماهیان نیز ۱۰ µg/l تعیین شده است که از طریق تست سمیت بر دو گونه ماهی قنات سرچربی (*Pimephales promelas*) و ماهی گورخری (*Dania rerio*) توسط Villeneuve و همکاران، تعیین شد (۱۹). از طریق این نسبت، شاخص ضریب خطر (Risk quotient, RQ) تفسیر می‌گردد. در یک دسته‌بندی، سطوح مختلف خطر سمیت بدین ترتیب‌است. حداقل ریسک: کم‌تر از ۰/۱، ریسک متوسط: ۰/۱≤RQ<۱ و سطح بالای خطر: RQ≥۱ درنظر گرفته می‌شود(۱۸). هم‌چنین مقدار POEC ترکیب NP در منابع آب شیرین نیز ۴۸۰۰ ng/l تعیین شده است که در محاسبات استفاده گردید (۲۰).

نتایج

نتایج حاصل از بررسی ارزیابی ریسک خطر آبزیان توسط دو ترکیب BPA و NP در جدول ۱ آورده شده است. براساس نتایج حاصل، ترکیب BPA در مصب تمامی رودخانه‌ها (۱۰۰٪) برای گروه حساس، خطرناک بودند. درحالی‌که برای ماهیان ۱۸ رودخانه در دسته متوسط، رودخانه طلارود در دسته پرخطر و باقی رودخانه‌ها در دسته کم خطر قرار گرفتند. ترکیب NP نیز از نظر خطر بر ماهیان بررسی شد که تمامی رودخانه‌ها (۱۰۰٪) پرخطر بودند.

جدول ۲: غلظت BPA و NP و رسیک خطر (RQ) در مصب‌های بررسی شده

رودخانه	BPA (µg/l)	NP (µg/l)	MEC/PNEC BPA (گروه حساس)	MEC/PNEC BPA (ماهیان)	MEC/PNEC NP (ماهیان)	RQ BPA (حساس)	RQ BPA (ماهیان)	RQ NP
آستارا	۴/۶۴	۳/۴۸	۴۶۴	۰/۴۶۴	۷/۲۵	پرخطر	متوسط	**پرخطر**
تالش	۰/۹۲	۲/۵۷	۹۲۰	۰/۰۹۲	۵/۳۵	پرخطر	کم خطر	**پرخطر**
دنیاچال	۰/۷۴	۱/۹۸	۷۴۰	۰/۰۷۴	۴/۱۳	پرخطر	کم خطر	**پرخطر**
شفارود	۰/۷۷	۱/۴۷	۷۷	۰/۰۷۷	۳/۰۵	پرخطر	کم خطر	**پرخطر**
شنبه بازار	۰/۸۰	۰/۶۳	۸۰	۰/۰۸۰	۱/۳۰	پرخطر	کم خطر	**پرخطر**
انزلی	۰/۸۹	۱/۴۴	۸۹	۰/۰۸۹	۲/۹۹	پرخطر	کم خطر	**پرخطر**
طالب‌آباد	۰/۷۶	۱/۹۱	۷۶	۰/۰۷۶	۳/۹۸	پرخطر	کم خطر	**پرخطر**
آهین‌پور	۰/۷۵	۳/۰۸	۷۵	۰/۰۷۵	۶/۴۱	پرخطر	کم خطر	**پرخطر**
زرجوب	۰/۷۷	۲/۱۹	۷۷	۰/۰۷۷	۴/۵۷	پرخطر	کم خطر	**پرخطر**
سفیدرود	۰/۷۶	۴/۶۲	۷۶	۰/۰۷۶	۹/۶۲	پرخطر	کم خطر	**پرخطر**
شلمان‌رود	۰/۶۷	۱/۲۴	۶۷	۰/۰۶۷	۲/۵۸	پرخطر	کم خطر	**پرخطر**
رودسر	۰/۷۴	۲/۵۲	۷۴	۰/۰۷۴	۵/۲۵	پرخطر	کم خطر	**پرخطر**
پلرود	۱/۸۹	۶/۰۷	۱۸۹	۰/۱۸۹	۱۲/۶۵	پرخطر	متوسط	**پرخطر**
کلاچای	۰/۶۹	۰/۶۲	۶۹	۰/۰۶۹	۱/۲۹	پرخطر	کم خطر	**پرخطر**
	۰/۶۸	۰/۲۹	۶۸	۰/۰۶۸	۰/۶	پرخطر	کم خطر	**پرخطر**
چابکسر	۱/۰۹	۱/۲۹	۱۰۹	۰/۱۰۹	۲/۶۹	پرخطر	متوسط	**پرخطر**
کلایه‌بن	۴/۴۱	۱/۶۳	۴۴۱	۰/۴۴۱	۳/۴۰	پرخطر	متوسط	**پرخطر**
چالک‌رود	۰/۸۲	۳	۸۲	۰/۰۸۲	۶/۲۶	پرخطر	کم خطر	**پرخطر**
شیرود	۰/۹۰	۱/۵۶	۹۰	۰/۰۹۰	۳/۲۶	پرخطر	کم خطر	**پرخطر**
تنکابن	۴/۶۴	۱/۲۶	۴۶۴	۰/۴۶۴	۲/۶۲	پرخطر	متوسط	**پرخطر**
ازارود	۰/۸۳	۰/۸۴	۸۳	۰/۰۸۳	۱/۷۵	پرخطر	کم خطر	**پرخطر**
نشتارود	۰/۶۹	۰/۳۷	۶۹	۰/۰۶۹	۰/۷۸	پرخطر	کم خطر	**پرخطر**
کاظم‌رود	۰/۷۹	۰/۲۸	۷۹	۰/۰۷۹	۰/۵۸	پرخطر	کم خطر	**پرخطر**
اسب‌چین	۰/۹۴	۱/۱۲	۹۴	۰/۰۹۴	۲/۳۲	پرخطر	کم خطر	**پرخطر**

رودخانه	BPA (µg/l)	NP (µg/l)	MEC/PNEC BPA (گروه حساس)	MEC/PNEC BPA (ماهیان)	MEC/PNEC NP (ماهیان)	RQ BPA (حساس)	RQ BPA (ماهیان)	RQ NP
طلارود	۱۸/۹۶	۱/۲۳	۱۸۹۶	۱/۸۹۶	۲/۵۶	پرخطر	**پرخطر**	**پرخطر**
اسپی‌رود	۰/۹۱	۶/۹۳	۹۱	۰/۰۹۱	۱۴/۴۲	پرخطر	کم خطر	**پرخطر**
نمک‌آبرود	۰/۹۷	۲/۶۶	۹۷	۰/۰۹۷	۵/۵۴	پرخطر	کم خطر	**پرخطر**
سردابرود	۰/۷۶	۲/۶۰	۷۶	۰/۰۷۶	۵/۴۱	پرخطر	کم خطر	**پرخطر**
چالوس	۰/۶۷	۱۰/۲۲	۶۷	۰/۰۶۷	۲۱/۳۰	پرخطر	کم خطر	**پرخطر**
نوشهر	۳/۵۵	۱۲/۲۹	۳۵۵	۰/۳۵۵	۲۵/۶۱	پرخطر	متوسط	**پرخطر**
ماشلک	۱/۰۲۷	۱۲/۴۲	۱۰۲۷	۰/۱۰۲	۲۵/۸۸	پرخطر	متوسط	**پرخطر**
خیررود	۱	۲/۶۷	۱۰۰	۰/۱	۵/۵۵	پرخطر	متوسط	**پرخطر**
عالم‌کلا	۰/۷۶	۳/۷۷	۷۶	۰/۰۷۶	۷/۸۶	پرخطر	کم خطر	**پرخطر**
رویان	۱/۹۸	۱/۹۶	۱۹۸	۰/۱۹۸	۴/۰۸	پرخطر	متوسط	**پرخطر**
	۱/۴۴	۳/۳۴	۱۴۴	۰/۱۴۴	۶/۹۶	پرخطر	متوسط	**پرخطر**
نور	۱/۳۰	۲/۹۵	۱۳۰	۰/۱۳۰	۶/۱۵	پرخطر	متوسط	**پرخطر**
گمیشان	۶/۰۱	۳/۰۴	۶۰۱	۰/۶۰۱	۶/۳۲	پرخطر	متوسط	**پرخطر**
خواجه‌نفس	۱/۰۵	۰/۵۶	۱۰۵	۰/۱۰۵	۱/۱۶	پرخطر	متوسط	**پرخطر**
قره‌سو	۰/۹۴	۰/۶۶	۹۴	۰/۰۹۴	۱/۳۸	پرخطر	کم خطر	**پرخطر**
	۱/۰۹	۰/۷۹	۱۰۹	۰/۱۰۹	۱/۶۵	پرخطر	متوسط	**پرخطر**
تجن	۱	۱/۳۵	۱۰۰	۰/۱	۲/۸۱	پرخطر	کم خطر	**پرخطر**
سیاه‌رود	۰/۹۸	۱/۶۹	۹۸	۰/۰۹۸	۳/۵۲	پرخطر	کم خطر	**پرخطر**
قائم‌شهر	۰/۸۵	۳/۳۴	۸۵	۰/۰۸۵	۶/۹۶	پرخطر	کم خطر	**پرخطر**
بابلسر	۱/۵۸	۲/۳۰	۱۵۸	۰/۱۵۸	۴/۷۹	پرخطر	متوسط	**پرخطر**
فریدون‌کنار	۰/۸۲	۱/۵۹	۸۲	۰/۰۸۲	۳/۳۱	پرخطر	کم خطر	**پرخطر**
سرخرود	۰/۷۹	۴/۳۸	۷۹	۰/۰۷۹	۹/۱۲	پرخطر	کم خطر	**پرخطر**
محمودآباد	۱/۹۳	۷/۸۶	۱۹۳	۰/۱۹۳	۱۶/۳۸	پرخطر	متوسط	**پرخطر**
	۵/۹۴	۱/۴۱	۵۹۴	۰/۵۹۴	۵/۳	پرخطر	متوسط	**پرخطر**
ایزدشهر	۰/۶۹	۱/۴۲	۶۹	۰/۰۶۹	۲/۹۴	پرخطر	کم خطر	**پرخطر**

بحث

دریای خزر به‌دلیل تنوع زیستی و شرایط جغرافیایی ویژه از اهمیت جهانی برخوردار است. در عین حال، به‌دلیل تراکم بالای شهرنشینی و هم‌چنین وجود انواع فعالیت‌های صنعتی و کشاورزی در سواحل ایرانی دریای خزر، بررسی کیفی رودخانه‌های ورودی به این دریاچه، از اهمیت به‌سزایی برخوردار است. لذا در تحقیق حاضر، به‌منظور بررسی سلامت مصب ۴۹ رودخانه ورودی در سه استان گلستان، مازندران و گیلان، غلظت آلاینده‌های شبه استروژنی BPA و NP بررسی شد. مطالعات مختلف حاکی از موثر بودن تغییرات غلظت ترکیبات آلی با تغییرات فاکتورهای فیزیکوشیمیایی آب است.

به‌عنوان مثال، Lee و همکاران، اظهار داشتند که تغییرات غلظت ترکیبات شبه استروژنی اندازه‌گیری شده تحت تأثیر فاکتورهای فیزیکوشمیایی آب از قبیل pH، اکسیژن محلول، غلظت نیتروژن آمونیاکی و ترکیبات آلی آب قرار دارد (۱۲). ترکیب BAP با $\log_{kow}$ معادل ۳/۴ تمایل بالایی جهت اتصال به ترکیبات آلی را دارا است. در عین حال که ترکیب NP نیز با دارا بودن $\log_{kow}$ معادل ۴/۴۸ از ترکیبات هیدروفوب محسوب می‌شود و تمایل اتصال با ترکیبات آلی را دارد، اما در تحقیق حاضر ارتباط معنی‌داری با ترکیبات آلی نشان نداد. بنابراین ترکیب NP با توجه به این‌که در مقایسه با ترکیب BAP از خاصیت هیدروفوبی کم‌تری برخوردار است، ممکن است در مقایسه با BAP تمایل کم‌تری به اتصال به ذرات آلی موجود در آب

داشته باشد. از طرفی دیگر، علی‌رغم این‌که Ying و همکاران، نشان دادند که نیمه عمر ترکیب NP برابر ۷ روز و نیمه عمر ترکیب BAP کم‌تر و معادل ۴ تا ۲/۵ روز بوده، هیچ ارتباط معنی‌داری بین NP و ترکیبات آلی آب به‌دست نیامد (۲۱). تغییرات و ماندگاری غلظت NP می‌تواند متناسب با تغییرات شرایط هوازی در محیط آبی باشد. بنابراین عامل احتمالی موثر بر عدم ارتباط معنی‌دار بین ترکیب NP با فاکتورهای آلی آب، می‌تواند ناشی از تجزیه ترکیب NP به‌دلیل توان خودپالایی آب و متغیر بودن شرایط هوازی محیط باشد. نتایج به‌دست‌آمده در این بخش با مطالعه Lee و همکاران (۱۲) هم‌خوانی داشت. Lee و همکاران، در بررسی ترکیبات NP و BPA و ارتباط آن‌ها با ترکیبات فیزیکوشیمیایی آب در ۱۶ رودخانه اصلی تایوان غلظت‌های NP و BPA را به‌ترتیب ۰/۰۲-۳/۹۴ و ۰/۰۱-۴۴/۶۵ µg/l اندازه‌گیری کردند. آن‌ها بالاترین غلظت این ترکیبات را در نواحی شهری و صنعتی به‌دست آوردند. در این تحقیق عامل موثر بر کاهش این ترکیبات را تأسیس سیستم مناسب دفع زباله و تصفیه مناسب فاضلاب شهری به‌ویژه در فصول کم باران عنوان گردید. در مطالعه Selvaraj و همکاران، در سه رودخانه جنوبی هند، دامنه غلظت BPA ۲/۸-۱۳۶ ng/l به‌دست آمد (۱۸). منابع اصلی ترکیبات شبه استروژنی، در اکوسیستم‌های آبی، شامل فاضلاب خانگی و صنعتی و روان‌آب‌های شهری و کشاورزی است (۱۸). به‌عنوان مثال، مطالعه Cheng و همکاران، نشان داد که تعداد ۱۸ رودخانه از تایوان حاوی غلظت ۵/۱ میکروگرم بر لیتر از ترکیب NP هستند (۲۲). در مطالعه Kang و همکاران، غلظت BPA در محیط‌های آبی ۲۱-۸ ng/l به‌دست آمد. Lee و همکاران، نیز بالاترین غلظت ترکیبات NP و BPA را در نزدیکی مناطق مسکونی و شهری و هم‌چنین نواحی صنعتی به‌ویژه در نزدیکی صنایعی که در آن‌ها alkyl ethoxylate به عنوان پیش ماده استفاده می‌شود، اندازه‌گیری کردند (۱۲). ترکیبات BPA و NP موجود در محیط‌های مختلف به‌دلیل تأثیرگذاری بر عملکرد غدد درون‌ریز، جزء ترکیبات شیمیایی مخرب شبه استروژنی دسته‌بندی می‌شوند. ترکیب چربی دوست BPA به‌دلیل قابلیت عملکرد استروژنی، اثرات منفی به همراه داشته و قادر است از طریق آب و تجمع در رسوبات به بافت‌های ماهی راه یافته و به‌دلیل شباعت با ساختار 17β-oestradiol بر ساختار هورمونی آن‌ها از طریق رقابت با گیرنده‌های استروژنی، تأثیر منفی داشته باشد (۱۲). در مطالعه‌ای که جهت بررسی اثر BAP انجام شد، غلظت ۱ µg/l موجب ایجاد سندرم تغییر جنسیت در *Marisa cornuarietis* گردید. هم‌چنین غلظت ۱ ng/l ترکیب BAP موجب تغییر غلظت هورمون تیروییدماهی گورخری شد (۱۸). در مطالعه Schwaiger و همکاران، نیز غلظت ۱ µg/l از NP موجب اختلال جنسیتی در نوزادان ماهی رنگین‌کمان گردید (۱۰). در مطالعاتی که بر اثرات مزمن BPA در انسان به‌ویژه اثر بر تولیدمثل، رشد، واکنش‌های متابولیک و التهابی انجام شد، تأثیرات معنی‌دار منفی مشاهده گردید (۱۹). در مطالعه حاضر، نیز سمیت اکوسیستمی BPA در دو گروه بی‌مهرگان (گرو حساس) و ماهیان بررسی شد که تمامی رودخانه‌ها برای دسته حساس جزء رودخانه‌های پرخطر دسته‌بندی شدند. درحالی‌که برای ماهیان رودخانه طلارود در دسته پرخطر قرار گرفت. ترکیب NP نیز از نظر خطر بر ماهیان بررسی شد که تمامی رودخانه‌ها (۱۰۰٪) در دسته پرخطر دسته‌بندی شدند. نتایج مربوط به آنالیز NP در مصب‌های مطالعه شده نشان داد که مقادیر این ترکیب در تمام ایستگاه‌ها در درجه سمی و پرخطر برای ماهیان قرار دارد که عامل افزایش دهنده آن توسعه فعالیت‌های شهرنشینی در اطراف این رودخانه‌ها است. هم‌چنین بخشی از فاضلاب صنعتی کارخانه‌های حوضه و تمامی فاضلاب‌های شهری و روستایی بدون تصفیه به رودخانه تخلیه و باعث آلودگی شدید این رودخانه می‌شوند. یکی دیگر از عوامل موثر بر تغییر غلظت ترکیبات NP و BPA، تغییر غلظت این ترکیبات در رسوبات به‌همراه میزان ترکیبات آلی موجود در رسوبات است. بنابراین، جهت تعیین اطلاعات دقیق‌تر از وضعیت این ترکیبات در مصب‌های مطالعه، تعیین غلظت این ترکیبات در رسوبات مصب‌ها در مطالعات آینده است. چراکه، مطالعه Lee و همکاران، نشان داد که غلظت این ترکیبات ارتباط مثبت و معنی‌داری با غلظت ترکیبات آلی و غلظت ترکیبات NP و BPA در رسوبات و تغییر آن در ستون آب دارد (۱۲). بنابراین آبزیان این رودخانه‌ها، در معرض ریسک بالای خطر ترکیب NP قرار دارند. بنابراین تفاوت در فعالیت‌های شهرنشینی، روستایی و کشاورزی در پیرامون رودخانه‌های مورد مطالعه می‌تواند به‌عنوان عوامل اصلی تفاوت در غلظت این ترکیبات باشد. تحقیقات Liu و همکاران، نیز نشان می‌دهد که مهم‌ترین عامل افزایش‌دهنده آلودگی در مناطق مختلف، میزان ورودی فاضلاب به این مناطق است (۲۳). در مطالعه Gao و همکاران، نیز شاخص ریسک خطر ترکیب BPA برای ۴۲٪ از آبزیان با درجه حاد به‌دست آمد (۲۰). در مطالعه Lee و همکاران، ارزیابی ریسک اکولوژیکی ترکیبات BPA و NP در رسوبات رودخانه Tamsui با ضریب خطر>۱ به‌دست آمد (۱۳). به‌طورکلی، نتایج مطالعه اخیر نشان داد که مصب دو رودخانه تالش و آستارا دارای بیش‌ترین BPA و NP بودند. هم‌چنین مصب رودخانه‌های مورد بررسی از نظر ترکیب NP در دسته سمیت حاد قرار گرفتند. برآورد ریسک سمیت اکوسیستمی ترکیبات نیز نشان داد که ترکیبات NP و BPA در رودخانه‌های نواحی جنوبی دریای خزر، می‌توانند برای موجودات آبزی سمی باشند. درنتیجه با توجه به یافته‌های تحقیق حاضر، تعیین حد مجاز ورود این ترکیبات به رودخانه‌ها و جلوگیری

از ورود غلظت بالای این ترکیبات به رودخانه‌های ورودی دریای خزر ضروری است.

منابع

1. **Deere, J., Moore, S., Ferrey, M., Jankowski, M., Primus, A., Convertino, M., Servadio, J.L., Phelps, N.B.D., Hamilton, C., Chenaux, Y., Dominic, I., Travis, A. and Wolf, T.M., 2020.** Occurrence of contaminants of emerging concern in aquatic ecosystems utilized by Minnesota tribal communities. Science of the Total Environment. 724: 138057.
2. **Gao, X., Wang, X., Li, J., Ai, S., Fu, X., Fan, B., Li, W. and Lio, Z., 2020.** Aquatic life criteria derivation and ecological risk assessment of DEET in China. Ecotoxicology and Environment Safety. 188.
3. **Shirdel, I. and Zabardast Rostami, H.A., 2020.** Assessing the effects of aquaculture farms on water quality of Haraz and Tajan rivers. Journal of Animal Environment. 12(3): 353-364. DOI: 10.22034/aej.2020.120283. (In Persian)
4. **Rastiannasab, A., 2021.** Assessment of some heavy metals concentrations in substrate sediments and muscle of farmed Rainbow trout (*Oncorhynchus mykiss*) on the margin of Bashar River (kohgiluyeh-Boyerahmad). Journal of Animal Environment. 13(2): 287-294. DOI: 10.22034/aej.2021.138294. (In Persian)
5. **Zhou, Q., Yang, N., Li, Y., Ren, B., Ding, X., Bian, H. and Yao, X., 2020.** Total concentrations and sources of heavy metals pollution in global river and lake water bodies from 1972 to 2017. Global Ecology and Conservation. 22: e00925.
6. **Soares, A., Guieysse, B., Jefferson, B., Cartmell, E. and Lester, J.N., 2008.** Nonylphenol in the environment: a critical review on occurrence, fate, toxicity and treatment in wastewater. Environment International. 34: 1033-1049.
7. **Zhang, X., Gao, Y., Li, Q., Li, G., Guo, Q. and Yan, C., 2011**. Estrogenic compounds and estrogenecity in surface water, sediments, and organisms from Yundang lagoon in Xiamen, China. Archive of Environmental Contamination and Toxicology. 61: 93-100.
8. **Celino Brady, F., Lerner, D.T. and Seale, A.P., 2021.** Experimental approaches for characterizing the endocrine, disrupting effects of environmental chemicals in fish, Frontiers in Endocrinology. 11: 619361.
9. **Kozubek, A., Katarzynska Banasik, D., Grzegorzewska, K., Kowalik, K., Hrabia, A. and Sechman, A., 2020.** Nitrophenols are negative modulators of streoidogenesis in preovulatory follicles of the hen (*Gallus domesticus*) ovary: an in vitro and in vivo study. Theriogenology. 157: 162-175.
10. **Schwaiger, J., Mallow, U., Ferling, H., Knoerr, S., Braunbbeck, T., Kalbfus, W. and Negele, R.D., 2002.** How estrogenic is nonylphenol? A transgenerational study using rainbow trout (*Oncorhynchus mykiss*) as a test organism. Aquatic Toxicology. 59(3-4): 177-189.
11. **Baek, H.J., Park, M.H., Lee, Y.D. and Kim, H.B., 2003.** Effect of in vitro xenoestrogens on steroidogenesis in mature female fish, *Chasmichthys dolichognathus*. Fish Physiology and Biochemistry. 28: 413-414.
12. **Lee, C.C., Jiang, L.Y., Kuo, Y.L., Hsieh, C.Y., Chen, C.S. and Tien, C.J., 2013.** The potential role of water quality parameters on occurrence on nonylphenol and bisphenol A and identification of their discharge sources in the river ecosystems. Chemosphere. 91: 904-911.
13. **Lee, C.C., Hsieh, C.Y., Chen, C.S. and Tien, C.J., 2020.** Emergent contaminants in sediments and fishes from the Tamsui River (Taiwan): their spatial, temporal distribution and risk to aquatic ecosystems and human health. Environmental Pollution. 258: 113733.
14. **European Commission. 2001.** Directive 2455/2001/EC of the European Parliament and of the Council of 20 November 2001 establishing improvements on Directive 2000/60/EC. List of priority hazardous substances in the field of water policy. Official Journal of the European Communities. L331/331–L331/335.
15. **Mirzajani, A., Ganeh, A., Khodaparast, H., Gorbanzadeh Zaferani, S.G. and Savadkohi, O.S., 2015.** Study of Caspian Sea river estuaries in Guilan province base on benthic organisms. Journal of Natural Environment. 76(4): 461-474.
16. **APHA. 1998.** Standard method for examination of water and wastewater. American Public Health Association.
17. **Wright Walters, M., Volz, C., Talbott, E. and Davis, D., 2011.** An updated weight of evidence approach to the aquatic hazard assessment of bisphenol A and the derivation a new predicted no effect concentration (Pnec) using a nonparametric methodology. Science of the Total Environment. 409: 676-685.
18. **Selvaraj, K.K., Shanmugam, G., Sampath, S., Larsson, D.G.J. and Ramaswamy, B.R., 2014.** GC-MS

determination of bisphenol A and alkylphenol ethoxylates n river water from India and their ecotoxicological risk assessment. Ecotoxicology and Environmental Safety. 99: 13-20.

19. **Valentino, R., Esposito, V.D., Ariemma. F., Cimmino, I. and Beguinot, F., 2016.** Bisphenol A environmental exposure and the detrimental effects on human metabolic health: is it necessary to revise the risk assessment in vulnerable population? Journal of Environmental investigation. 39: 259-263.

20. **Gao, P., Li, Z., Gibson, M. and Gao, H., 2014.** Ecological risk assessment of nonylphenol in coastal waters of China based on species sensitivity distribution model. Chemosphere. 104: 113-119.

21. **Ying, G.G., Kookana, R.S. and Dillon, P., 2003.** Sorption and degradation of selected five endocrine disrupting chemicals in aquifer material. Water Research. 37: 3785-3791.

22. **Cheng, C.Y., Wu, C.Y., Wang, CH. and Ding, W.H., 2006.** Determination and distribution characteristics of degradation products of nonyphenol polysthoxylates in the rivers of Taiwan. Chemosphere. 65(110): 2275-2281.

23. **Liu, J., Zhang, X.H., Tran, H., Wang, D.Q. and Zhu, Y.N., 2011.** Heavy metal contamination and risk assessment in water, paddy soil, and rice around an electplating plant. Environmental Science and Pollution Research. 18: 1623-1632.