علوم و تکنولوژی محیط زیست ، دوره چهاردهم، شماره دو، تابستان ۹۱

بررسی غلظت سموم کشاورزی ارگانوکلره در رسوبات سواحل جنوبی دریای خزر

مهرزاد کشاورزی فرد[۱]

(mkeshavarzifard@yahoo.com)

علی ماشینچیان مرادی[۲]

سید محمد رضا فاطمی[۲]

عباس اسماعیلی ساری[۳]

تاریخ دریافت:۸۶/۳/۱۵ **تاریخ پذیرش:۸۶/۴/۲۰**

چکیده

سموم ارگانوکلره به علت خاصیت سرطان زایی، اثر سمیت تاخیری و تاثیر این سموم بر سیستم عصبی ماهیان و همین طور انسان، دارای اهمیت زیادی هستند. در این پروژه، غلظت سموم ارگانوکلره شامل لیندان، هپتاکلر، آلدرین، دیلدرین و ددت) در رسوبات سواحل جنوبی دریای خزر در ایستگاه های آستارا، هشتپر، بندر انزلی، کیاشهر، رامسر، چالوس، نور، فریدون کنار، خزرآباد ساری و بندر ترکمن اندازه گیری شد. پس از نمونه برداری از ایستگاه های یادشده، نمونه ها استخراج، جداسازی و تغلیظ گردیدند و سپس توسط دستگاه گازکروماتوگراف مجهز به دتکتور الکترون کپچر مورد آنالیز قرار گرفتند. در نمونه های رسوبات، سم هپتاکلر با میانگین غلظت ۰/۴۹۳ میلی گرم در کیلوگرم وزن تر بیشترین غلظت و سم آلدرین با میانگین غلظت ۰/۰۰۱ > میلی گرم در کیلوگرم وزن تر کمترین غلظت را داشته است. ترتیب این سموم در رسوبات بر اساس میانگین غلظت به این صورت است: آلدرین< لیندان< دیلدرین< ددت< هپتاکلر.

واژه‌های کلیدی: دریای خزر، رسوبات، سموم ارگانوکلره، سواحل جنوبی

۱- کارشناس ارشد بیولوژی ماهیان دریا، دانشگاه آزاد اسلامی واحد علوم و تحقیقات تهران

۲- استادیار گروه بیولوژی دریا، دانشگاه آزاد اسلامی واحد علوم و تحقیقات تهران

۳- دانشیار دانشکده شیلات و بیولوژی دریا، دانشگاه تربیت مدرس تهران

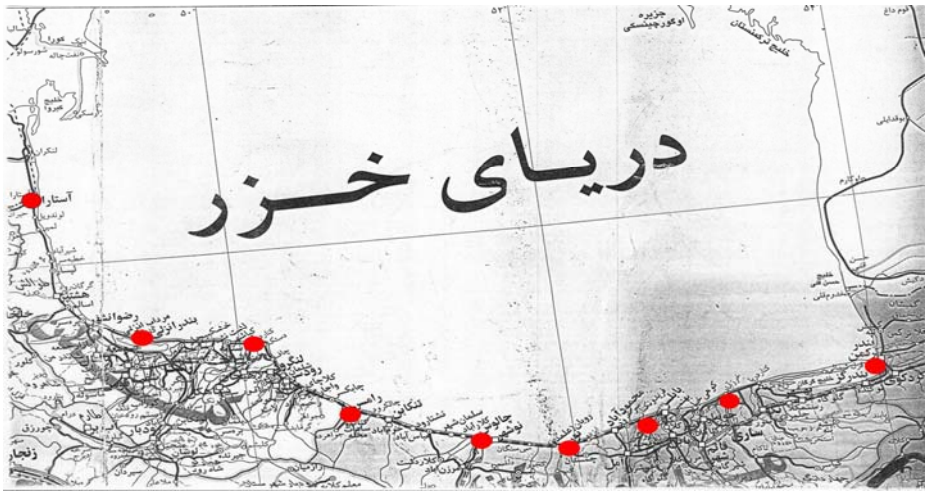
مقدمه

دریاچه خزر بزرگ ترین دریاچه جهان بوده و ۴۰٪ آب های دریاچه ای جهان را در خود جای داده است. این دریاچه از شمال به جنوب کشیده شده است. در حدود ۱۳۰ رودخانه به این دریاچه می ریزند که رودخانه ولگا مهم ترین رودخانه ای است که به آن منتهی می شود و ۸۰٪ آب آن را تامین می کند. کورا و اورال نیز به ترتیب ۶٪ و ۵٪ آب ورودی به دریاچه خزر را تشکیل می دهند (۱و۲). این رودخانه ها حامل سموم ارگانوکلره فراوانی هستند (۳) . این دریاچه توسط پنج کشور ایران، روسیه، آذربایجان، قزاقستان و ترکمنستان احاطه شده است (۴). امروزه دریاچه خزر دچار بحران های زیست محیطی از جمله آلودگی های سموم ارگانوکلره، نفتی و ... می باشد. بنابراین شناخت ویژگی های زیست محیطی، منابع حساس بیوفیزیکی و کانون های آلوده ساز از سوی کشورهای ساحلی آن می تواند راهکاری مناسب در جهت کنترل و پیشگیری هر گونه بحران زیست محیطی را فراهم سازد. به دلیل محصور بودن دریاچه خزر، آلودگی هایی که در آن تخلیه می شوند، بعد از حرکت در سطوح آب، ته نشین شده و غالباً جذب رسوبات می گردند. تولیدات نفتی و همین طور پساب های شرکت های ساحلی که به دریا وارد می شوند، از منابع مهم آلوده کننده این دریا می باشند (۵). از این رو در این پروژه سموم ارگانوکلره لیندان، آلدرین، دیلدرین، هپتاکلر و ددت مورد مطالعه قرار گرفته و غلظت هرکدام در رسوبات ده ایستگاه ساحلی جنوب دریاچه خزر تعیین گردید.

۱- روش بررسی

۱-۱- نمونه برداری

برای نمونه برداری از رسوبات در هر کدام از ایستگاه های مورد بررسی (آستارا، هشتپر، انزلی، کیاشهر، رامسر، چالوس، نور، فریدون کنار، خزرآباد ساری و بندر ترکمن)، در سه ناحیه جداگانه به فاصله ۵ کیلومتری از ساحل که جنس رسوبات گلی و دانه ریز بود، نمونه برداری انجام شد و عمق نمونه برداری معمولا بین ۳۰-۲۰ متر بود. انتخاب ایستگاه های نمونه برداری به گونه ای بود که فاصله ایستگاه ها تقریبا یکسان باشد، به طوری که یک تصویر کلی از وضعیت آلودگی سواحل جنوبی دریای خزر را نشان دهد. برای نمونه برداری از نمونه بردار ون وین گرب که ابزاری مناسب برای نمونه برداری از رسوبات است، استفاده شد. کلیه لوازم نمونه برداری شامل ون وین گرب و ظروف نگه داری نمونه ها، قبل از عملیات نمونه برداری در آزمایشگاه توسط آب و مواد شوینده کاملا شستشو داده شدند، سپس توسط آب مقطر و استن آبکشی و در آون خشک شدند. نمونه ها توسط یخدان های حاوی یخ به آزمایشگاه منتقل گردیدند و در دمای ۱۸- درجه سانتی گراد نگه داری شدند.



شکل ۱- ایستگاه های نمونه برداری در سواحل جنوبی دریای خزر

۱-۲- آنالیز شیمیایی

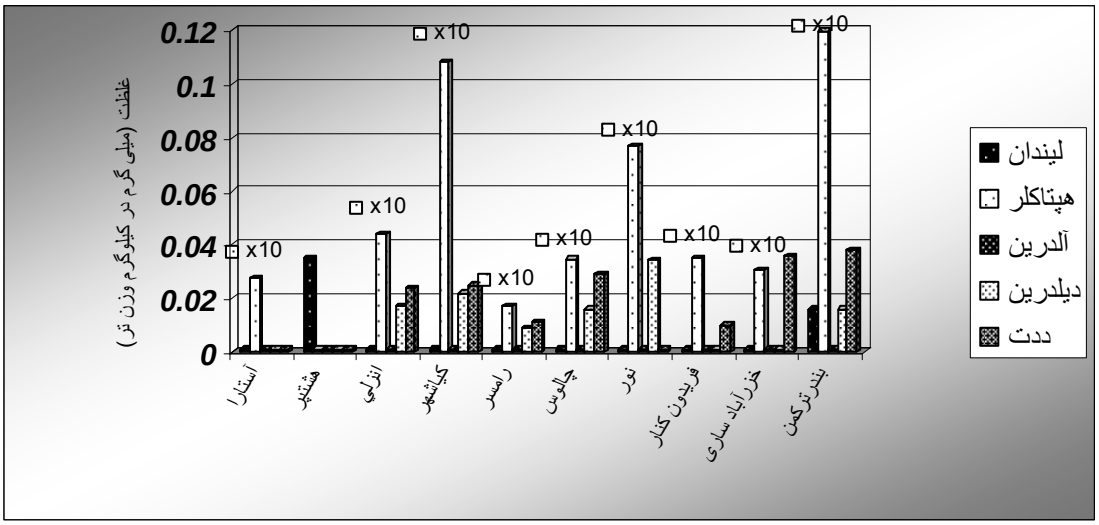
برای آنالیز سموم ارگانوکلره مورد مطالعه (لیندان، هپتاکلر، آلدرین، دیلدرین و ددت)، ابتدا ۲۰ گرم از هر یک از نمونه های رسوب برداشته شد، سپس نمونه های مرطوب به وسیله سولفات سدیم بدون آب (سه تا چهار برابر وزن نمونه) خشک گردیدند. حدود پنج تا ده گرم از نمونه خشک شده به دقت توزین شد و نمونه با استفاده از دستگاه سوکسله توسط حدود ۲۰۰ میلی لیتر هگزان نرمال به مدت حداقل هشت ساعت با دوره گردش حلال به میزان چهار تا پنج مرتبه در ساعت استخراج گردید. بخشی از محلول اندازه گیری و جدا شد و توسط گاز نیتروژن کاملا خشک شد. بقیه محلول استخراج شده درون دستگاه تبخیر دورانی قرار گرفت و تا حجم حدود ۱۵ میلی لیتر تغلیظ گردید. باقی حلال موجود در این محلول توسط دمیدن گاز نیتروژن خشک و تمیز، به ملایمت تا یک میلی لیتر تبخیر و تغلیظ گردید. برای جداسازی سموم ارگانوکلره از ستون فلوروسیل و حلال هگزان و دی کلرومتان استفاده گردید. اندازه گیری سموم ارگانوکلره توسط دستگاه گاز کروماتوگراف مجهز به دتکتور الکترون کپچر انجام شد که با مقایسه سطح زیر منحنی مربوط به هر سم در هر کروماتوگرام حاصل با سطح زیر منحنی سموم استاندارد، غلظت سموم مورد مطالعه محاسبه شد (۶). براساس نتایج به دست آمده نمودارها توسط نرم افزار (Excel رسم شدند.

نتایج

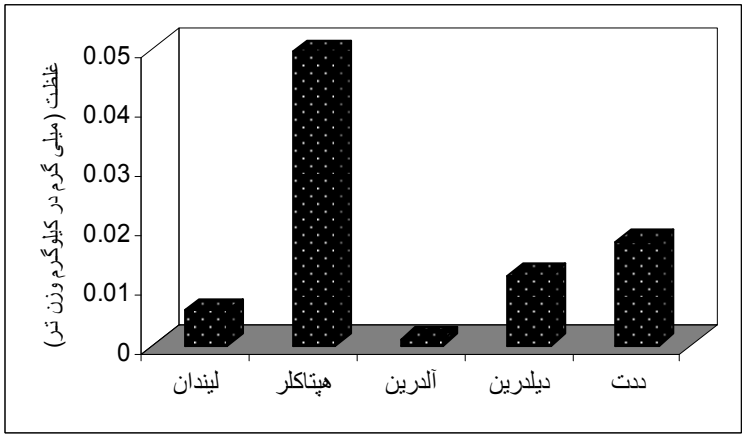
غلظت سموم ارگانوکلره کشاورزی (لیندان، هپتاکلر، آلدرین، دیلدرین و ددت) در ده ایستگاه سواحل جنوبی دریای خزر (آستارا، هشتپر، انزلی، کیاشهر، رامسر، چالوس، نور، فریدون کنار، خزرآباد ساری و بندر ترکمن) اندازه گیری شده که غلظت هر کدام از این سموم در ایستگاه های نمونه برداری شده در جدول ۱ و نمودارهای ۱ و۲ نشان داده شده است.

جدول ۱- غلظت سموم ارگانوکلره در رسوبات در ده ایستگاه نمونه برداری شده در جنوب دریای خزر (برحسب میلی گرم در کیلوگرم وزن تر).

سموم / ایستگاه ها	لیندان	هپتاکلر	آلدرین	دیلدرین	ددت
آستارا	<۰/۰۰۱	۰/۲۷۷	<۰/۰۰۱	<۰/۰۰۱	<۰/۰۰۱
هشتپر	۰/۰۳۵	<۰/۰۰۱	<۰/۰۰۱	<۰/۰۰۱	<۰/۰۰۱
انزلی	<۰/۰۰۱	۰/۴۴	<۰/۰۰۱	۰/۰۱۷	۰/۰۲۴
کیاشهر	<۰/۰۰۱	۱/۰۷۹	<۰/۰۰۱	۰/۰۲۲	۰/۰۲۵
رامسر	<۰/۰۰۱	۰/۱۶۹	<۰/۰۰۱	۰/۰۰۹	۰/۰۱۱
چالوس	<۰/۰۰۱	۰/۳۴۷	<۰/۰۰۱	۰/۰۱۶	۰/۰۲۹
نور	<۰/۰۰۱	۰/۷۶۷	<۰/۰۰۱	۰/۰۳۴	<۰/۰۰۱
فریدون کنار	<۰/۰۰۱	۰/۳۴۹	<۰/۰۰۱	<۰/۰۰۱	۰/۰۱
خزرآبادساری	<۰/۰۰۱	۰/۳۰۵	<۰/۰۰۱	<۰/۰۰۱	۰/۰۳۶
بندر ترکمن	۰/۰۱۶	۱/۱۹۶	<۰/۰۰۱	۰/۰۱۶	۰/۰۳۸
کمترین غلظت	<۰/۰۰۱	<۰/۰۰۱	<۰/۰۰۱	<۰/۰۰۱	<۰/۰۰۱
بیشترین غلظت	۰/۰۳۵	۱/۱۹۶	<۰/۰۰۱	۰/۰۳۴	۰/۰۳۸
غلظت میانگین	۰/۰۰۵۹	۰/۴۹۳	۰/۰۰۱	۰/۰۱۱۸	۰/۰۱۷۶



نمودار ۱- غلظت سموم ارگانوکلره (لیندان، هپتاکلر، آلدرین، دیلدرین و ددت) در رسوبات در ده ایستگاه مورد مطالعه.



نمودار ۲- غلظت میانگین سموم ارگانوکلره در رسوبات ده ایستگاه نمونه برداری شده در سواحل جنوبی دریای خزر.

بحث و نتیجه گیری

در نمودار ۱، غلظت سموم ارگانوکلره در ایستگاه های نمونه برداری شده در رسوبات سواحل جنوبی دریای خزر به تفکیک سم (لیندان، هپتاکلر، دیلدرین و ددت) نشان داده شده است.

سم لیندان در ایستگاه هشتپر با غلظت ۰/۰۳۵ میلی گرم در کیلوگرم وزن تر، بیشترین غلظت را داشته و ایستگاه بندر ترکمن نسبت به سم لیندان در رتبه دوم قرار دارد. در دیگر ایستگاه ها غلظت سم لیندان کمتر از ۰/۰۰۱> میلی گرم در کیلوگرم وزن تر، مشاهده شده است.

آستارا، انزلی، کیاشهر، رامسر، چالوس، نور، فریدون کنار و خزرآبادساری < بندر ترکمن< هشتپر

سم هپتاکلر در ایستگاه بندر ترکمن با غلظت ۰/۱۹۶ میلی گرم در کیلوگرم وزن تر بالاترین غلظت را داشته و در ایستگاه هشتپر، غلظت آن ۰/۰۰۱> میلی گرم در کیلوگرم وزن تر، مشاهده شده است.

هشتپر< رامسر< آستارا< خزرآبادساری< چالوس< فریدون کنار< انزلی< نور< کیاشهر< بندر ترکمن

سم دیلدرین در ایستگاه نور با غلظت ۰/۰۳۴ میلی گرم در کیلوگرم وزن تر، بالاترین غلظت را داشته است. در ایستگاه های آستارا، هشتپر، فریدون کنار و خزرآباد ساری،

غلظت این سم کمتر از ۰/۰۰۱ میلی گرم در کیلوگرم وزن تر بوده است.

آستارا، هشتپر، فریدون کنار و خزرآبادساری< رامسر< (چالوس و بندر ترکمن < انزلی< کیاشهر< نور

سم ددت در ایستگاه بندر ترکمن با غلظت ۰/۰۳۸ میلی گرم در کیلوگرم وزن تر بالاترین غلظت را داشته و در ایستگاه های آستارا، هشتپر و نور غلظتش کمتر از ۰/۰۰۱ میلی گرم در کیلوگرم وزن تر می باشد.

آستارا، هشتپر و نور< فریدون کنار< رامسر< انزلی< کیاشهر< چالوس< خزرآبادساری< بندر ترکمن

نمودار ۲، میانگین غلظت سموم را در رسوبات نشان می دهد. سم هپتاکلر با غلظت میانگین ۰/۴۹۳ میلی گرم در کیلوگرم وزن تر، بالاترین غلظت را به خود اختصاص داده (۹۴٪)، ددت با غلظت میانگین ۰/۰۱۷۶ میلی گرم در کیلوگرم وزن تر، در رتبه دوم قرارگرفته (۳٪)، دیلدرین و لیندان نیز به ترتیب با غلظت ۰/۰۱۱۸ میلی گرم در کیلوگرم وزن تر و ۰/۰۰۵۹ میلی گرم در کیلوگرم وزن تر، در رده های بعدی قرار دارند و آلدرین هم با غلظت ۰/۰۰۱> میلی گرم در کیلوگرم وزن تر، کمترین غلظت را به خود اختصاص داده است. غلظت سموم مورد بررسی در رسوبات به ترتیبی است که در ذیل آمده است. آلدرین < لیندان < دیلدرین < ددت < هپتاکلر

غلظت بالای هپتاکلر و ددت در رسوبات سواحل جنوبی دریای خزر ناشی از کاربرد فراوان این ترکیبات در گذشته و یا در سال های اخیر بوده است، همچنین این مقدار آلودگی، وضعیت بحرانی سموم ارگانوکلره را در نواحی جنوبی و همین طور در دیگر نواحی دریای خزر به علت وجود جریان های دریایی که باعث حرکت آب در دریای خزر می شود، نشان می دهد. غلظت بالای این سموم، ممکن است باعث تاثیرات نامطلوبی بر ماهیان دریای خزر و جمعیت آن ها شود.

مقایسه غلظت میانگین سموم (لیندان، هپتاکلر، آلدرین، دیلدرین و ددت) به دست آمده در رسوبات در ایستگاه های مورد بررسی با مطالعه استفان دمورا و همکاران در سال ۲۰۰۴ در دریای خزر (۶)، نشان می دهد که غلظت سموم یاد شده، در این مطالعه میزان بیشتری نسبت به مطالعه قبلی دارند.

در یک مطالعه در سال ۱۹۹۰ در ویتنام (Cities Vietnam) غلظت سموم ارگانوکلره ددت ۰/۳۴۵ میلی گرم در کیلوگرم وزن خشک و لیندان ۰/۰۰۶ میلی گرم در کیلوگرم وزن خشک گزارش شده است (۸) که در مقایسه با نتایج این مطالعه ددت غلظت بیشتری دارد و لیندان غلظت تقریبا برابری را نشان می دهد.

در مطالعه دیگری در ایالات متحده آمریکا (Coastline, united states) درسال ۱۹۸۶ غلظت سموم ددت و لیندان به ترتیب ۰/۲۲۷ و ۰/۰۰۰۴ بر حسب میلی گرم در کیلوگرم وزن خشک تعیین شده است (۹) که در مقایسه با غلظت این دو سم در این مطالعه، ددت غلظت بیشتر و لیندان غلظت کمتری را نشان می دهد. در مطالعه ای در چین (Xiamen Harbour, China) در سال ۱۹۹۳ غلظت سم ددت ۰/۱۵۷ میلی گرم در کیلوگرم وزن خشک و غلظت لیندان ۰/۰۰۰۶ میلی گرم در کیلوگرم وزن خشک تعیین شده (۱۰) که در مقایسه با غلظت این سموم در این مطالعه ددت غلظت بیشتری داشته و لیندان غلظت کمتری دارد. غلظت سموم ددت و لیندان در مطالعه ای که در سال ۱۹۹۳ در سواحل جنوب غربی دریای بالتیک (South Western coast, Baltic Sea) انجام شد به ترتیب ۰/۰۵۴ و ۰/۰۰۲ میلی گرم در کیلوگرم وزن خشک گزارش شده است (۱۱) که در مقایسه با غلظت این سموم در این مطالعه، ددت غلظت بیشتری داشته و لیندان غلظت کمتری دارد.

در سال ۱۹۹۵ در سواحل رومانیایی دریای سیاه (Romania coastline, Black Sea) غلظت سموم ددت و لیندان به ترتیب ۰/۰۳۶ و ۰/۰۲ میلی گرم در کیلوگرم وزن خشک تعیین شده است (۱۲) که در مقایسه با غلظت آن ها در این مطالعه هر دو سم غلظت بیشتری را نشان می دهند. در یک مطالعه در سال ۱۹۹۷ در سواحل شمالی ویتنام (North coast of Vietnam) غلظت سموم ددت و لیندان به ترتیب ۰/۰۰۸ و ۰/۰۱۷ میلی گرم در کیلوگرم وزن خشک

گزارش شده است (۱۳) که در مقایسه با غلظت آن ها در این مطالعه، غلظت لیندان بیشتر و غلظت ددت کمتر است.

غلظت سموم ددت و لیندان طی سال های ۱۹۹۲-۱۹۹۱ در نواحی شمالی دریای بالتیک (۱۴) و همین طور در سال ۱۹۹۶ در بخش شمال شرقی دریای خزر اندازه گیری شده است (۱۵) که در مقایسه با غلظت آن ها در این مطالعه، غلظت کمتری را نشان می دهند. غلظت سموم ارگانوکلره ددت و لیندان در سال ۱۹۹۵ در بخش های ترکیه ای روسیه ای و اوکراینی دریای سیاه اندازه گیری شده (۱۶) که در مقایسه با غلظت آن ها در این مطالعه، تنها ددت در سواحل اوکراینی دریای سیاه میزان بیشتری نسبت به ددت در این پروژه داشته و در دیگر نقاط غلظت کمتری دارند.

منابع

1. Dummont, H.J., 1995. Ecocide in the Caspian Sea. Nature 337, 673-674.
2. Dummont, H.J., 1998. The Caspian Sea Lake: History, biota, structure, and function. Limnology and Oceanography 43-52.
3. Zhulidov, A. V., Headley, J. V., Pavlov, D. F., Robarts, R. D., Korotova, L. G., Vinnikov, Y. Y., Zhulidov, O. V., 2000. Riverine fluxes of the persistent organochlorine pesticides hexachlorocyclohexane and DDT in the Russian Federation. Chemosphere 41, 829-841.
4. Kosarev, A. N., Yablonskaya, E.A., 1994. The Caspian Sea. SPB Academic Publishing, The Hague. 259 pp.
5. Karpinsky, M. G., 1992. Aspects of the Caspian Sea benthic ecosystem. Marine Pollution Bulletin 24, 384-389.
6. MOOPAM, 1999. Manual of Oceanographic Observation and Pollution Analysis Methods. ROPME - Kuwait
7. Mora Stephen de., Villeeneuve J. P., Shikholeslami, M. R., Cattini, C., Tolosa, I., 2004. Organochlorineated compounds in Caspian Sea sediments. MARINE POLLUTION BULLETIN. 84 (2004) 30-40.
8. Iwata H., Tanabe S., Sakai N., Nishimura A. and Tatsukawa R. (1994a). Geographical distribution of persistent organochlorines in air, water and sediments from Asia and Oceania,and their implications for global redistribution from lower latitudes. Environmental Pollution, 85, pp. 15-33.
9. Wade,T.L.,Atlas,E.L,Brooks,J.M.,Kennicutt II, M. C., Fox, R. G., Sericano, J., Garcia-Romero, B., Defreitas, D., 1988. NOAA Gulfof Mexico status and trends program:Trace organic contaminantdistribution in sediments and oysters.Estuaries 11,171 .179.
10. Hong,H.,Xu,L.,Zhang,L.,Chen,J.C.,Wong,Y.S.,Wan, T.S.M., 1995. Environmental fate and chemistry of organic pollutants inthe sediment of Xiamen harbor and Victoria harbor.Marine Pollution Bulletin 31,229 .236.
11. Dannenberger, D., Lerz, A., 1996. Polychlorinated biphenyls (PCB)and organochlorine pesticides in sediments of the Baltic and coastalwaters of Mecklenburg- Vorpommern.German Journal of Hydrography 48,5 .26.
12. Fillmann,G.,Readman,J.W.,Tolosa,I.,Bartocci,J.,Villeneuve,J.-P.,Cattini,C.,Mee,L.D.,2002.Persistent organochlorine residues in sediments from the Black Sea.Marine Pollution Bulletin44,122 .133.
13. Nhan,D.D.,Am,N.M.,Carvalho,F.P.,Villeneuve,J.-P.,Cattini,C.,

1999.Organochlorine pesticides and PCBs along the coast of NorthVietnam.The Science of the Total Environment 237/238,363 .371.

14. Stranberg,B.,Van Bavel, B., Bergqvist, P.-A., Broman,D., Ishaq, R., N € af, C., Pettersen, H., Rappe, C., 1998. Occurrence, sedimenta-tion, and spatial variations of organochlorine contaminants insettling particulate matter and sediments in the Northern part ofthe Baltic Sea.Environmental Science and Technology 32,1754 . 1759.
15. Moore,M.J.,Mitrofanov,I.V.,Valentini, S.S.,Volkov,V.V.,Kurbskiy,A.V.,Zhim bey,E.N.,Eglinton,L.B.,Stegeman,J.J., 2003.Cytochrome P4501A expression, chemical contaminants and histopathology in roach,goby and sturgeon and chemical contaminants in sediments from the Caspian Sea, Lake Balkhash and the Ily River Delta, Kazakhstan. Marine Pollution Bulletin 46,107 .119.
16. Readman J.W., Fillmann G., Tolosa I., Bartocci J., Villeneuve J.-P., Cattini C., Coquery M.,Azemard S., Horvat M., Wade T., Daurova Y., Topping G. and Mee L.D. (1999). The BlackSea: A comprehensive survey of contamination. Black Sea Environmental Series. Vol. 10, edited by L.D. Mee and G. Topping. UN Publications. New York. Pp. 171-252.