

تعیین غلظت و توزیع فصلی آلاینده‌های دی بوتیل فتالات و دی اتیل هگزیل فتالات در آب‌های سطحی خلیج چابهار

سودابه باقری آباد^۱، محمود نصیری^{۱*}، مرتضی ضیال‌الدینی آورانی^۱، کمال‌الدین کر^۲

۱. گروه شیمی دریا، دانشکده علوم دریایی، دانشگاه دریانوردی و علوم دریایی چابهار
۲. مرکز اقیانوس‌شناسی چابهار، پژوهشکده علوم دریایی، پژوهشگاه ملی اقیانوس‌شناسی و علوم جوی ایران

تاریخ پذیرش: ۱۳۹۷/۱۱/۰۲

تاریخ دریافت: ۱۳۹۶/۰۹/۰۶

شناسه دیجیتال (DOI): [10.22113/jmst.2019.108607.2085](https://doi.org/10.22113/jmst.2019.108607.2085)

چکیده

آلودگی اکوسیستم‌های آبی، موجودات زنده را درگیر مشکلات جدی نموده است. این مطالعه به منظور تعیین غلظت و توزیع فصلی دو ترکیب پرمصرف فتالات استر شامل دی بوتیل فتالات و دی اتیل هگزیل فتالات در خلیج چابهار صورت گرفت. برای تعیین غلظت این آلاینده‌ها، نمونه‌برداری به صورت فصلی از آب‌های سطحی در ۷ ایستگاه و با ۴ بار تکرار در هر ایستگاه در خلیج چابهار انجام شد و پس از استخراج این آلاینده‌ها با روش میکرو استخراج مایع - مایع پخشی (DLLME)، غلظت این دو ترکیب توسط دستگاه کروماتوگرافی گازی با آشکار ساز یونش شعله‌ای (FID) تعیین شد. در این روش ۰/۵ میلی لیتر متانول (به عنوان حلال پخشی) و ۲۰ میکرولیتر از کرین تتراکلرید (به عنوان حلال استخراجی) به سرعت داخل نمونه‌ی آب دریا اضافه شد و بعد از استخراج، فاز ته نشین شده به وسیله سرنگ هامیلتون به دستگاه GC تزریق و اندازه‌گیری گردید. تحت شرایط بهینه شده نمودار کالیبراسیون در محدوده (۶۰۰-۱۰) میکرو گرم بر لیتر رسم شد و حد تشخیص ۰/۰۴ و ۱/۷۸ میکروگرم بر لیتر، فاکتور تغلیظ ۷۹۰ و ۷۷۵، ضریب همبستگی ۰/۹۹۷ و ۰/۹۹۷ و همچنین درصد انحراف استاندارد نسبی ۰/۳۶ و ۵/۸ به ترتیب برای دو ترکیب دی اتیل هگزیل فتالات و دی بوتیل فتالات اندازه‌گیری شد. نتایج نشان داد غلظت دو ترکیب در ایستگاه‌های مختلف بسیار متفاوت است. بین غلظت ترکیبات دی اتیل هگزیل فتالات و دی بوتیل فتالات در بین ایستگاه‌های مختلف، اختلاف معنی‌دار آماری مشاهده گردید ($P \geq 0.05$). قابل توجه این که در همه ایستگاه‌ها غلظت ترکیب دی اتیل هگزیل فتالات از دی بوتیل فتالات بیش‌تر بوده است. غالب بودن ترکیب دی اتیل هگزیل فتالات 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.

واژگان کلیدی: دی بوتیل فتالات، دی اتیل هگزیل فتالات، میکرو استخراج مایع-مایع پخشی، گاز کروماتوگرافی با آشکار ساز یونش شعله‌ای، خلیج چابهار

۱. مقدمه

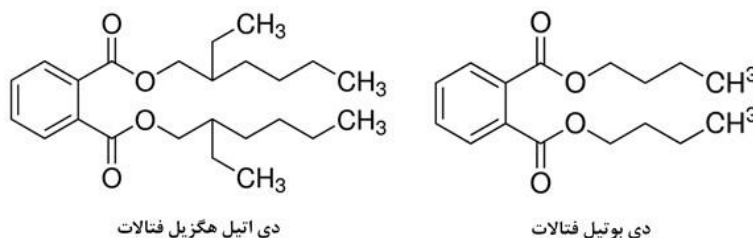
امروزه با توجه به افزایش روزافزون جمعیت، تولید مواد شیمیایی متنوع و گسترش صنایع مختلف، مساله آلودگی محیط زیست و تهدید سلامت اکوسیستم‌ها و موجودات زنده از جمله انسان روز به روز اهمیت بیشتری پیدا می‌کند. در بین اکوسیستم‌های مختلف، اکوسیستم‌های آبی به عنوان آخرین پذیرنده آلاینده‌های مختلف و محل تجمع و ذخیره این مواد از اهمیت خاصی برخوردار می‌باشد (Segner et al., 2003). آلودگی‌های محیط زیستی حاصل از فعالیت‌های صنعتی در دهه‌های اخیر به یک بحران مبدل شده است، زیرا انتشار طیف گسترده‌ای از آلاینده‌ها در جهان موجب تخریب بسیاری از اکوسیستم‌هایی شد که زندگی انسان‌ها به آن وابسته است (Ma et al., 2011). به طور کلی می‌توان گفت که مناطق ساحلی همواره تحت تأثیرات منفی ناشی از فعالیت‌های انسان می‌باشند (Gharechahi and Rahimi, 2016; Mahmoodi et al., 2012). استرهای فتالیک اسید (PAEs) که به طور متداول به آن‌ها فتالات گفته می‌شود از دسته ترکیبات شیمیایی سنتزی می‌باشند که در دهه‌های اخیر به واسطه استفاده بیش از حد آن‌ها در صنایع مختلف، تهدیدی برای سلامت اکوسیستم‌های مختلف به‌شمار می‌آیند. PAEs در دسته‌ی ترکیبات سخت تجزیه‌پذیر، خطرناک و نو پدید قرار دارند (Deblonde et al., 2011) که از انواع آن‌ها می‌توان به دی متیل فتالات (DMP)، دی اتیل فتالات (DEP)، دی بوتیل فتالات (DnBP)، بوتیل بنزیل فتالات (BBzP)، دی اتیل هگزیل فتالات (DEHP) و دی ان اکتیل فتالات (DNOP) اشاره کرد (Cao, 2010). یکی از عمده‌ترین کاربردهای PAEs، استفاده از آن‌ها جهت انعطاف‌پذیری در پلاستیک‌ها می‌باشد به طوری که ۹۰ درصد فتالات‌های تولید شده در اروپا، جهت تولید پلاستیک‌های PVC نرم مورد استفاده قرار می‌گیرند. همچنین در صنایع پزشکی و داروسازی نیز برای تهیه پوشش برخی

قرص‌های دارویی (از قبیل امپرازول، دیانوزین و تئوفیلین)، در تولید چسب‌ها و مصالح ساختمانی، ادوات کشاورزی، تجهیزات پزشکی، دترجنت‌ها، پوشش‌های بسته‌بندی مواد غذایی، اسباب‌بازی کودکان، واکس‌ها، رنگ، جوهرهای پرینت، کفش، کفپوش آشپزخانه، کابل‌های الکتریکی و لوازم مراقبت شخصی مانند عطر، لوازم آرایشی، شامپو، لوسیون‌ها، پاک‌کننده لاک ناخن، مرطوب کننده‌ها، صابون‌های مایع، اسپری‌های مو و در تولید کیسه‌های خون نیز کاربرد دارند (Gangi et al., 1999).

آمار ارائه شده در سال ۲۰۰۵ و ۲۰۰۸ در خصوص بیشترین میزان مصرف استرهای فتالاتی، بیانگر این است که بیشترین مصرف مربوط به استر فتالاتی، DEHP بوده است که بیش از ۵۰ درصد تولید جهانی را (بعلت استفاده در تولید PVC) بخود اختصاص داده است. با توجه به این‌که فتالات‌ها به صورت کووالانت یا شیمیایی با پلیمر پیوند برقرار نکرده، تحت شرایط مختلف در طول زمان می‌توانند از جدار مواد پلاستیکی شسته شده و وارد مواد در تماس با آنها شوند و باعث ایجاد مخاطراتی برای سلامت انسان‌ها و محیط‌زیست شوند (Fasano et al., 2012). مطالعات نشان داده که مصرف بیش از حد PAEs باعث ایجاد اختلال در عملکرد هورمون‌ها و غدد درون ریز (Brar et al., 2009) مشکلات تولید مثلی (Ayranci et al., 2005)، سرطان و جهش زایی ژنی (Mendez et al., 2012)، آسم و آلرژی، سقط مکرر جنین (Liao et al., 2010) و مشکلات کبدی و کلیوی خواهند شد. در حال حاضر این ترکیبات (از جمله DnBP و DEHP) با توجه به تأثیرات منفی آن‌ها بر سلامت انسان در لیست آلاینده‌های دارای اولویت آژانس حفاظت محیط زیست آمریکا و اتحادیه اروپا قرار گرفته است (Liao et al., 2010).

استفاده از تعدادی فتالات‌ها در اتحادیه اروپا جهت استفاده در اسباب بازی کودکان از سال ۱۹۹۹ محدود شده است. همچنین استفاده از برخی از

علمی در خصوص اندازه‌گیری تغییرات فصلی غلظت این آلاینده زیست محیطی در خلیج چابهار انجام نشده است. بنابراین با توجه به ورود فاضلاب‌های صنعتی، رفت و آمد کشتی‌ها، ساخت اسکله و دفن زباله، احتمال حضور آلاینده‌های فتالات استر زیاد بوده و اندازه‌گیری این آلاینده مهم زیستی در این خلیج از اهمیت بالایی برخوردار باشد. این مطالعه به منظور تعیین غلظت فصلی دو ترکیب پرمصرف فتالات استر شامل DnBP و DEHP (شکل ۱) در خلیج چابهار با روش میکرو استخراج مایع-مایع پخشی جفت شده با کروماتوگرافی گازی با آشکار ساز یونش شعله ای، به عنوان یک روش ساده، سریع، کار آمد و ارزان انجام گرفته است.



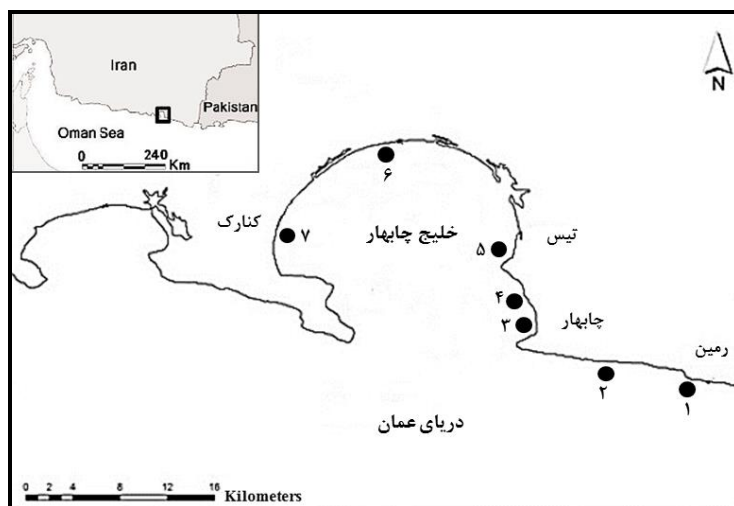
شکل ۱. ساختار شیمیایی DEHP و DnBP

می‌دهد. انتخاب ایستگاه‌های نمونه برداری بر اساس حضور منابع آلاینده، توزیع آن‌ها و ورودی‌ها به خلیج، نزدیکی به مناطق بندرگاهی و حمل و نقل و نزدیکی به اجتماعات شهر نشینی صورت گرفت.

فتالات‌ها مانند DEHP، BBP و DBP در همه اسباب بازی‌ها ممنوع شده است. ایالات متحده هم در سال ۲۰۰۹، تولید برای فروش، توزیع در سطح تجاری و یا صادرات و واردات، اسباب‌بازی کودکان و یا اسباب و اثاثیه کودک که حاوی بیشتر از ۰/۱٪، استرهای فتالاتی DEHP، DBP و BBP باشد را به ایالات متحده غیرقانونی اعلام نمود. با توجه به اهمیت اندازه‌گیری استرهای فتالات، مطالعات زیادی در ایران بر روی اندازه‌گیری این ترکیبات صورت گرفته است (Banitaba et al., 2013; Farajzadeh et al., 2012; Hadjmohammadi et al., 2010). در اکثر مطالعات انجام شده، به بهینه‌سازی روش‌های اندازه‌گیری این ترکیبات پرداخته شده و تاکنون هیچ‌گونه مطالعه‌ی

۲. مواد و روش‌ها

نمونه برداری از آب دریا در چهار فصل از ۷ ایستگاه مختلف در خلیج چابهار واقع در دریای عمان انجام شد. شکل ۲ موقعیت ایستگاه‌های نمونه‌برداری را روی نقشه و جدول ۱ مشخصات جغرافیایی آن‌ها را نشان



شکل ۲. موقعیت ایستگاه‌های نمونه‌برداری در روی نقشه

جدول ۱. مشخصات و موقعیت جغرافیایی ایستگاه‌های نمونه‌برداری

شماره ایستگاه	نام منطقه	طول جغرافیایی	عرض جغرافیایی
۱	اسکله صیادی رمین	۶۰° ۴۴' ۵۴/۵" E	۲۵° ۱۶' ۰۴/۲" N
۲	ساحل دریا بزرگ	۶۰° ۳۹' ۵۷/۵" E	۲۵° ۱۶' ۳۶/۷" N
۳	اسکله شهید کلانتری	۶۰° ۳۷' ۲۰/۵" E	۲۵° ۱۹' ۰۱/۰" N
۴	اسکله تفریحی لیپار	۶۰° ۳۷' ۱۳/۸" E	۲۵° ۱۹' ۰۹/۳" N
۵	اسکله صیادی تیس	۶۰° ۳۵' ۵۸/۹" E	۲۵° ۲۱' ۲۰/۷" N
۶	آب شیرین کن کنارک	۶۰° ۲۹' ۴۲/۰" E	۲۵° ۲۶' ۱۶/۱" N
۷	ساحل کنارک	۶۰° ۲۴' ۱۷/۰" E	۲۵° ۲۲' ۱۷/۵" N

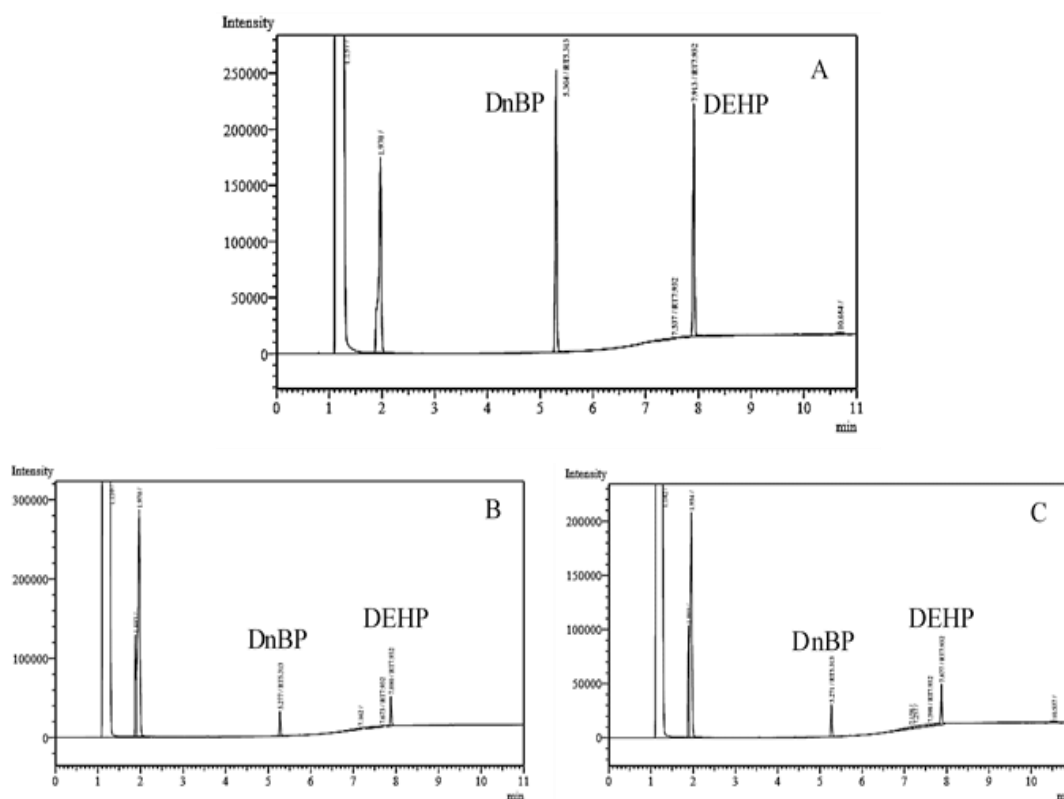
روش نمونه برداری بر اساس دستور العمل ۱۲۲۵ U.S. EPA انجام شد (U.S. EPA, 1999). جهت اطمینان از همگن بودن نمونه‌های آب، از هر ایستگاه تعداد ۴ نمونه آب جمع‌آوری شده و پس از قرار گرفتن در ظروف شیشه‌ای نیم لیتری تیره رنگ سریعاً در داخل یخ به آزمایشگاه منتقل گردید. برای حذف مواد معلق، نمونه‌ها با کاغذ صافی واتمن ۴۵ میکرومتر فیلتر، و پارامتر شیمیایی pH اندازه‌گیری شد. سپس ۸ میلی‌لیتر نمونه آب به داخل یک ویال شیشه‌ای مخروطی شکل منتقل و ۰/۵ میلی لیتر متانول به عنوان حلال پخشی و ۲۰ میکرولیتر کربن تتراکلرید به عنوان حلال استخراجی به آن اضافه گردید. در این مرحله یک محلول کدر در ویال شامل آب، متانول و کربن تتراکلرید تشکیل شد و ترکیبات فتالات در آب در قطره‌های بسیار ریز در کربن تتراکلرید استخراج شدند. سپس ویال مورد نظر به مدت ۵ دقیقه سانتریوفیوژ (۱۶۰۰ rpm) شد. پس از

روش نمونه برداری در انتها ویال ته نشین شد که با استفاده از میکروسرنج، مقدار ۲ میکرولیتر از فاز ته نشین شده برداشته و برای تعیین غلظت DEHP و DnBP به دستگاه GC تزریق شد. برای مناسب پیک‌های آنالیت‌ها در کروماتوگرام، با استفاده از برنامه‌ریزی دمایی، دمای اولیه ستون ۱۸۵ درجه سانتیگراد و به مدت ۴ دقیقه و با سرعت ۲۵ درجه سانتیگراد بر دقیقه به ۲۸۵ درجه سانتیگراد رسیده و ۴ دقیقه در این دما ثابت می‌ماند. همچنین دمای آشکارساز یونیزاسیون شعله‌ای (FID) در ۳۰۰ درجه سانتیگراد تنظیم شد. شکل ۳ کروماتوگرام نمونه استاندارد و همچنین نمونه‌های ایستگاه تیس و دریا بزرگ تزریق شده به دستگاه GC-FID را نشان می‌دهد.

مواد مصرفی شیمیایی شامل استانداردهای DEHP و DnBP با خلوص بالا و حلال‌های استون، متانول و

سوئیس استفاده شد. در این مطالعه، برای تجزیه و تحلیل آماری داده‌ها و بیان اختلاف بین غلظت دو ترکیب در ایستگاه‌های مختلف و در فصول مختلف نمونه‌برداری، از نرم افزار spss16 استفاده شد. از آنالیز واریانس دو طرفه و آزمون چند دامنه‌ای توکی جهت تجزیه و تحلیل مربوط به داده‌های حاصل از آنالیز آب‌های سطحی استفاده شد. برای تعیین نرمال بودن داده‌ها از آزمون کولموگروف - اسمیرنوف استفاده شده و همچنین رسم نمودارها و تهیه جداول توسط نرم افزار Excel 2013 انجام شد.

کربن تتراکلرید از شرکت مرک Merck خریداری شدند. جداسازی و اندازه‌گیری گونه‌ها توسط دستگاه کروماتوگرافی گازی مجهز به آشکارساز یونش شعله‌ای (GC-FID) از شرکت Shimadzu (مدل Shimadzu 2014) ساخت کشور ژاپن انجام شد. از یک ستون مویینه CBP1-S25-050 با قطر داخلی ۰/۳۲ میلی-متر و ضخامت فیلم ۰/۵ میکرومتر و طول ۲۵ متر (ساخت کشور ژاپن) در جداسازی استفاده شد. گاز نیتروژن با درجه خلوص ۹۹/۹۹٪ به عنوان گاز حامل مورد استفاده قرار گرفت. برای اندازه‌گیری pH محلول، از pH سنج (Metrohm) ساخت کشور



شکل ۳. کروماتوگرام (A) نمونه استاندارد (B) نمونه ایستگاه تیس و (C) نمونه ایستگاه دریا بزرگ

شد. منحنی کالیبراسیون با استفاده از سطح زیر پیک گونه‌ها در مقابل غلظت برای هر ترکیب رسم گردید. ضریب همبستگی، حد تشخیص، فاکتور تغلیظ، انحراف استاندارد نسبی و گستره خطی بودن منحنی برای هر ترکیب در جدول ۲ نشان داده شده است.

۳. نتایج

به منظور بررسی ارقام شایستگی روش، منحنی کالیبراسیون برای هر آنالیت رسم شد. و برای رسم منحنی کالیبراسیون چندین نقطه با غلظت‌های مختلف از استاندارد توسط میکرو استخراج استفاده

جدول ۲. مقادیر پارامترهای تجزیه‌ای در اندازه‌گیری DnBP و DEHP با دستگاه کروماتوگرافی گازی با آشکارساز یونش شعله‌ای بر حسب

نام ترکیب	معادله منحنی کالیبراسیون	ضریب همبستگی	گستره خطی	حد تشخیص	انحراف استاندارد نسبی (%) (n=۶)	فاکتور تغلیظ
DnBP	$y=0.002x+0.0294$	۰/۹۹۷	۱۰-۶۰۰	۱/۷۸	۵/۸	۷۷۵
DEHP	$y=0.006x+0.0296$	۰/۹۹۷	۱۰-۶۰۰	۰/۰۴	۰/۳۶	۷۹۰

نتایج اندازه‌گیری غلظت دو ترکیب DEHP و DnBP معادلات منحنی کالیبراسیون بدست آمد که در حاصل از استخراج استر فتالات با چهار بار تکرار از ۷ ایستگاه مختلف و در فصول مختلف با استفاده از

جدول ۳ و ۴ و شکل ۴ گزارش شده‌اند.

جدول ۳. نتایج آنالیز ترکیب دی بوتیل فتالات در ایستگاه‌ها و فصل‌های مختلف بر حسب فصل زمستان

ایستگاه*	فصل بهار	فصل تابستان	فصل پاییز	فصل زمستان
اسکله شهید کلانتری ^a	۳۵/۸۲±۰/۵۹	۲۵/۷۰±۰/۴۲	۲۱/۴۲±۰/۲۸	۲۴/۴۵±۰/۲۵
اسکله صیادی تیس ^a	۳۴/۷۰±۰/۶۰	۳۳/۱۰±۰/۱۴	۱۷/۱۰±۰/۸۲	۲۱/۶۲±۰/۰۵
اسکله تفریحی لیپار ^b	۱۹/۲۵±۰/۵۸	۱۴/۷۷±۰/۴۷	۱۲/۲۷±۰/۱۷	۱۷/۴۷±۰/۳۳
اسکله صیادی رمین ^c	۴۰/۶۲±۰/۳۳	۳۱/۱۵±۰/۱۲	۲۷/۷۰±۰/۲۹	۲۹/۵۰±۰/۱۴
ساحل دریا بزرگ ^d	۲۰/۳۵±۰/۱۲	۱۷/۱۰±۰/۰۸	۱۱/۳۷±۰/۱۲	۱۲/۴۲±۰/۱۵
ساحل کنارک ^e	۲۷/۵۰±۰/۲۹	۱۳/۶۷±۰/۱۵	۱۷/۸۵±۰/۰۵	۱۹/۷۰±۰/۱۴
آب شیرین کن کنارک ^f	۳۹/۹۰±۰/۰۸	۱۹/۹۰±۰/۰۸	۱۴/۱۷±۰/۰۹	۱۸/۷۲±۰/۰۹

*حروف غیر یکسان در ایستگاه‌های متفاوت اختلاف معنی داری (≥ 0.05) را نشان می‌دهد.

جدول ۴. نتایج آنالیز ترکیب دی اتیل هگزیل فتالات در ایستگاه‌ها و فصل‌های مختلف بر حسب فصل زمستان

ایستگاه*	فصل بهار	فصل تابستان	فصل پاییز	فصل زمستان
اسکله شهید کلانتری ^a	۴۶/۵۷±۰/۳۴	۴۰/۴۷±۰/۳۵	۳۰/۴۳±۰/۴۸	۳۴/۴۷±۰/۳۴
اسکله صیادی تیس ^b	۸۱/۸۷±۱/۱۵	۳۹/۸۰±۰/۱۴	۳۰/۷۰±۰/۶۹	۵۳/۴۵±۰/۱۷
اسکله تفریحی لیپار ^c	۳۹/۰۷±۰/۷۰	۲۶/۶۲±۰/۱۸	۲۱/۲۷±۰/۲۹	۲۵/۱۵±۰/۱۲
اسکله صیادی رمین ^d	۴۶/۰۸±۰/۵۱	۳۳/۴۲±۰/۱۵	۲۱/۲۲±۰/۲۳	۳۷/۵۵±۰/۱۷
ساحل دریا بزرگ ^e	۴۶/۳۷±۰/۶۳	۲۱/۹۲±۰/۰۵	۱۴/۰۹±۰/۰۸	۲۱/۶۰±۰/۰۸
ساحل کنارک ^f	۳۶/۲۰±۰/۵۵	۲۰/۸۰±۰/۱۶	۲۲/۴۷±۰/۰۹	۲۹/۴۵±۰/۱۹
آب شیرین کن کنارک ^d	۴۲/۳۵±۰/۱۹	۲۹/۹۰±۰/۰۸	۲۷/۵۷±۰/۳۳	۳۹/۳۷±۰/۰۹

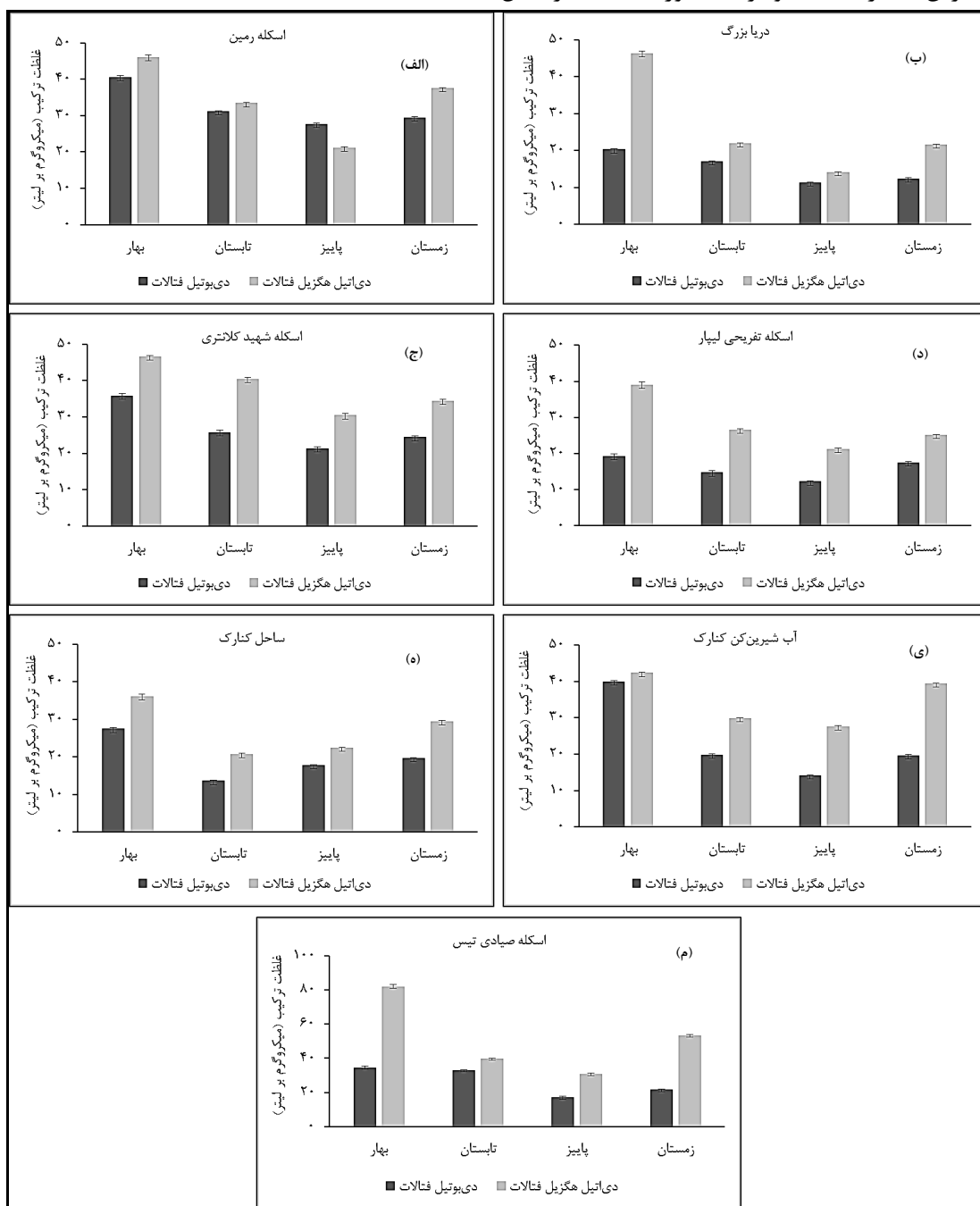
*حروف غیر یکسان در ایستگاه‌های متفاوت اختلاف معنی داری (≥ 0.05) را نشان می‌دهد.

همچنین غلظت DEHP از DnBP بیشتر می‌باشد. از طرفی تنها در فصل پاییز میزان DnBP از DEHP بیشتر بوده است. در ایستگاه ساحل دریا بزرگ نیز در

در شکل ۴-الف) نمودار تغییرات غلظت DnBP و DEHP نشان می‌دهد که در ایستگاه صیادی رمین در فصل بهار این دو ترکیب بیشترین مقدار را دارند و

بهار مشاهده شد (شکل ۴-ج - م)). به طور کلی نتایج نشان داد که در فصل بهار دو ایستگاه اسکله صیادی رمین و اسکله صیادی تیس بیشترین غلظت دو ترکیب مورد مطالعه را دارند و دو ایستگاه ساحل لیپار و کنارک کمترین غلظت را نشان می‌دهند. در فصل تابستان، ایستگاه شهید کلاتری دارای بیشترین غلظت DEHP و ایستگاه صیادی تیس دارای بیشترین غلظت DnBP می‌باشد.

فصل بهار بیشترین مقدار از ترکیبات فتالات استر مشاهده شده و همواره در تمام فصول غلظت DEHP از DnBP بیشتر بوده است و در فصل پاییز نیز غلظت آن‌ها به کمترین مقدار خود می‌رسند (شکل ۴-ب)). در تمام ایستگاه‌های مورد مطالعه روند تغییرات غلظت دو ترکیب مورد نظر، مشابه با تغییرات غلظت آن‌ها در ایستگاه ساحل دریا بزرگ بوده است و تنها در ایستگاه کنارک، برخلاف ایستگاه‌های دیگر کمترین مقدار غلظت دو ترکیب مورد مطالعه در فصل



شکل ۴. غلظت DnBP و DEHP در ایستگاه‌ها و فصول مختلف در خلیج چابهار

بارش کم و تبخیر بالایی می‌باشد. همچنین جریان-های دریایی در این خلیج بصورت موازی با ساحل هستند که باعث انباشتگی زباله‌ها و تجمع آلودگی در ساحل می‌شوند. این زباله‌ها که بیشتر ناشی از مناطق گردشگری از جمله پلاژ تیس، لیپار، دریا بزرگ و زباله‌های شهری و همچنین منابع شیلاتی مانند تورهای ماهیگیری به عنوان زباله‌های ساحلی و دریایی به طور فراوان در سواحل تجمع می‌یابند. مواد نفتی نیز از منابع تولید کننده استرهای فتالات می‌باشند (Duvis et al., 1991). تولید جهانی نفت حدود سه بلیون تن در سال است که نیمی از آن از طریق دریا حمل می‌شود آب به طور معمول در مخازنی که قبلاً حاوی نفت بوده ذخیره می‌گردد. طی تخلیه محموله مقداری از نفت با چسبیدن به دیواره‌ها در مخازن باقی می‌ماند، آب کثیف همراه با نفت طی سفر بازگشتی به دریا تخلیه شده و مسئول قسمت اعظم آلودگی‌ها می‌شود (Clark, 1986). این مواد نفتی، می‌توانند باعث آلودگی آب‌های ساحلی دریای عمان به عنوان گذرگاهی برای رسیدن به منابع نفتی خلیج فارس و خلیج چابهار به عنوان تنها بندر ایران که به آب‌های آزاد متصل است، شوند. اسکله‌های موجود در ساحل خلیج چابهار از جمله اسکله شهید کلانتری، اسکله صیادی کنارک و رمین به دلیل پهلو گرفتن کشتی‌های حامل به عنوان منبع ورود آلاینده-ها به این سواحل محسوب می‌شوند. منابع نفتی که به عنوان سوخت در کشتی‌ها، لنچ‌ها و قایق‌های صیادی نیز استفاده می‌شوند باعث ورود این سوخت‌ها و ترکیبات استرهای فتالات به آب دریا می‌شوند. شاید یکی از منابع مهم ورود استرهای فتالات در اسکله-های صیادی تیس، رمین، کنارک و اسکله شهید کلانتری وجود لنچ‌ها و قایق‌های صیادی دانست. رنگ‌های موجود در بدنه کشتی‌ها و نشن منابع سوختی نیز می‌تواند باعث افزایش بیشتر این آلودگی-ها شود.

در فصل پاییز، ایستگاه اسکله صیادی تیس، شهید کلانتری و اسکله صیادی رمین بیشترین غلظت دو ترکیب مورد مطالعه را دارند و در ایستگاه دریا بزرگ این دو آلاینده در فصل پاییز به کمترین مقدار خود رسیده است. همچنین در فصل زمستان، اسکله صیادی تیس، صیادی رمین، شهید کلانتری و آب شیرین‌کن کنارک دارای بیش‌ترین غلظت دو ترکیب مورد مطالعه بودند.

۴. بحث و نتیجه گیری

بر اساس نتایج حاصل از آنالیز آماری، بین غلظت ترکیبات DEHP و DnBP در بین ایستگاه‌های مختلف اختلاف معنی‌دار آماری مشاهده گردید ($P \geq 0.05$). نکته قابل توجه این که در همه ایستگاه‌ها غلظت ترکیب DEHP از DnBP بیش‌تر بوده است. غالب بودن غلظت 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 (Sun et al., 2013). علت تفاوت در غلظت دو ترکیب DEHP و DnBP در محیط‌های آبی متأثر از عوامل زیادی می‌باشد که مهم‌ترین آن‌ها فاصله از منابع آلاینده است. در خلیج چابهار نیز منابع آلاینده‌های مختلف از طریق فاضلاب‌های مختلف و پساب‌های کارخانه در نقاط مختلف وارد این خلیج می‌شود. از جمله سایر عوامل موثر بر تفاوت مقادیر آلاینده‌ها در فصول مختلف می‌توان به تاثیر جریان‌های آبی، شوری، مواد محلول در آب، دما، اختلاط و پخش شدگی فیزیکی اشاره کرد (Sun et al., 2013). بیش‌ترین غلظت هر دو آلاینده در نواحی نزدیک به بندر چابهار و محل ورودی‌های مختلف به خلیج چابهار می‌باشد. خلیج چابهار به دلیل قرار گرفتن در منطقه گرمسیری دارای میزان

نشان می‌دهد. تفاوت غلظت این آلاینده‌ها به دلیل تفاوت در ماهیت اکوسیستم‌های مختلف و همچنین میزان فعالیت‌های انسانی مختلف است (Taylor et al., 1981).

به دلیل تأثیرات منفی آلاینده‌های فتالات استر بر سلامت جوامع انسانی و اکوسیستم‌های آبی، آژانس حفاظت محیط زیست آمریکا مقادیر استاندارد برای این دو آلاینده در آب تعیین کرده است (جدول شماره ۶). اساس تعیین این مقادیر بر پایه حداقل غلظتی است که منجر به بروز خطرات اکولوژیک در محیط آبی می‌شود و با عنوان محدوده خطر اکولوژیک (ERL) در ارزیابی خطرات زیست محیطی در محیط‌های آبی بررسی می‌شود (U.S EPA, 1999).

نتایج این مطالعه و مقایسه میانگین غلظت دو آلاینده DnBP و DEHP با EPA-ERL نشان داد که میانگین DEHP در آب دریای خلیج چابهار ۳۴۰ برابر بیشتر از حد مجاز تعیین شده در اکوسیستم‌های آبی است و این میانگین برای DnBP در آب این خلیج دو برابر حد مجاز تعیین شده در اکوسیستم‌های آبی می‌باشد که منجر به بروز خطرات اکولوژیک در خلیج و زیست‌مندان خلیج می‌شود.

همچنین منابع پلاستیکی مانند بطری‌ها، تورها، جعبه‌های ماهیگیری و مواد بسته بندی باعث ورود استرهای فتالات به آب‌ها می‌شوند (Jen et al., 2006). اسکله شهید کلانتری، اسکله صیادی تیس و رمین دارای بیش‌ترین مقادیر دو ترکیب هستند. اسکله شهید کلانتری از جمله مناطق پر تردد کشتیرانی و لنج‌ها می‌باشد که در این تحقیق ایستگاه‌های تیس و رمین نیز دقیقاً مقادیر زیادی از غلظت دو آلاینده فتالات استر را نشان دادند. در اکوسیستم‌های آبی تأثیر فعالیت‌های انسانی، ورود پساب‌های صنعتی و شهری همبستگی زیادی با غلظت آلاینده‌های پر مصرف فتالات استر داشته است (Wang et al., 2012). ریختن زباله در اطراف خلیج چابهار و رهاسازی مقادیر زیادی از پلاستیک نیز نقش بسیار مهمی در پراکنش فتالات‌ها دارد. با توجه به نتایج حاصل از سایر مطالعات وجود ترکیبات DEHP و DnBP در نواحی ساحلی، به دلیل تخلیه پساب‌های شهری تصفیه نشده می‌باشد (Zeng et al., 2009). جدول شماره ۵ مقادیر گزارش شده از ترکیبات DEHP و DnBP را در مطالعه حاضر در مقایسه با سایر مطالعات انجام شده در کشورهای مختلف نشان می‌دهد. بر اساس این مقایسه غلظت دو ترکیب غالب فتالات استر در خلیج چابهار مقادیر حد واسطی را

جدول ۵. مقایسه نتایج به‌دست آمده در خلیج چابهار با برخی مطالعات انجام شده

منبع	(DnBP) $\mu\text{g/L}$	(DEHP) $\mu\text{g/L}$	محل مطالعه
مطالعه حاضر	۲۲/۸۳	۳۴/۲۹	خلیج چابهار (میانگین فصول)
Tan et al., 1995	۱/۶۰	۱۶/۰۶	رودخانه کلنگ (مالزی)
Zheng et al., 2014	۷۱/۶۲	۵۵/۱۵	دریاچه بیجینگ (چین)
Olujimi et al., 2012	۱۲۱	۱۹۷/۴	استان کاپ (جنوب آفریقا)
Wang et al., 2012	۱۸/۱۴	۹/۰۱	رودخانه زرد (چین)
Sirivithayapakorn et al., 2010	—	۸/۶۴	آب‌های سطحی (تایلند)

جدول ۶. مقادیر استاندارد خطر اکولوژیک ترکیبات DEHP و DnBP در آب (Zeng et al., 2009).

ترکیب	EPA-ERL آب ($\mu\text{g/L}$)	مطالعه حاضر
دی بوتیل هگزیل فتالات (DEHP)	۰/۱۹	۳۴/۲۹
دی بوتیل فتالات (DnBP)	۱۰	۲۲/۸۳

تغییرات در الگوی رفتارهای جنسی و ... می‌گردند که این عوارض در نهایت پایداری این اکوسیستم را تهدید می‌کند. نتایج این تحقیق به عنوان اولین گزارش در بحث اندازه‌گیری فصلی و حضور ترکیبات فتالات استر در یک خلیج مهم کشور، می‌تواند آغازی مناسب برای مطالعات بعدی حضور این ترکیبات در آب‌های شهری مناطق مختلف کشور و بررسی تاثیرات زیستی این آلاینده‌های پر مصرف بر انسان باشد.

منابع

- Ayranci E. and Bayram E. 2005. Adsorption of phthalic acid and its esters onto high-area activated carbon-cloth studied by in situ UV-spectroscopy. *J Hazard Mater.* 122: 147-153.
- Banitaba MH., Hosseiny D. and Pourahadi A. 2013. Solid-phase microextraction of phthalate esters from aqueous media by electrophoretically deposited TiO_2 nanoparticles on a stainless steel fiber. *J Chromatogr A.* 1283: 1-8.
- Brar SK., Verma M., Tyagi RD., Valero JR. and Surampalli RY. 2009. Concurrent degradation of dimethyl phthalate (DMP) during production of *Bacillus thuringiensis* based biopesticides. *J Hazard Mater.* 171: 1016-1023.
- Cao XL. 2010. Phthalate esters in foods: Sources, occurrence, and analytical methods. *Compr Rev Food Sci Food Saf.* 9: 21-43.
- Clark RB. 1986. Marine pollution. Clarendon Press. New York, USA. 215p.
- Deblonde T., Cossu LC. and Hartemann P. 2011. Emerging pollutants in wastewater: A review of the literature. *Int J Hyg Environ Health.* 214: 442-448.
- Duvis T., Karles G. and Papaspyrides CD. 1991. Plasticized PVC films/petroleum oils: The effect of ultraviolet irradiation on plasticizer migration. *J Appl Polym Sci.* 42: 191-198.
- Farajzadeh MA. and Mogaddam MR. 2012. 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.* 728: 31-38.

تاثیر این ترکیبات در غلظتی بالاتر از محدوده خطر اکولوژیک در بلند مدت می‌تواند تاثیرات نامطلوبی بر پایداری و بقاء جمعیت‌های زیست‌مندان این خلیج داشته باشد (Sun et al., 2013). بررسی حضور آلاینده‌های شبه استروژن در محیط‌های آبی و بررسی سمیت‌شناسی آن بر رده‌های مختلفی از موجودات زنده نشان دادند که حضور مقادیر بالایی از فتالات استرها توأم با سایر آلاینده‌ها در اکوسیستم‌های آبی در مقادیری بیشتر از محدوده مجاز این ترکیبات در بلند مدت منجر به بروز صدمات جبران‌ناپذیری بر موجودات زنده این اکوسیستم‌ها می‌شوند (Kamrin, 2009). لذا مطالعات بعدی جهت ارزیابی سمیت این غلظت از آلاینده‌ها بر موجودات آبی 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 تاثیر این مواد اقدام گردد (Sirivithayapakorn et al., 2010).

همان طوری که اشاره شد در تحقیقات جهانی بر حضور ترکیبات فتالات استرها در آب‌ها، به دلیل خاصیت مختل‌کنندگی آن‌ها بر هورمون‌های درون ریز و مخصوصاً اختلال در تولید مثل و باروری موجودات زنده و از جمله انسان بسیار تاکید شده است. حضور این ترکیبات در مقادیری بیش‌تر از مقدار تعیین شده اکولوژیک در محیط‌های آبی، بر سلامت انسان و سایر موجودات زنده تاثیرات منفی خواهد داشت (Kong et al., 2012). خلیج چابهار اکوسیستم بسیار مناسبی برای انواع جانوران اعم از پرندگان، ماهی‌ها و ... است که ورود و تجمع آلاینده‌های شبه استروژن مثل فتالات‌ها با تاثیر بر سیستم تولید مثلی آن‌ها منجر به بروز عوارضی شامل ناهنجاری‌های جنسی، اختلالات باروری، ناباروری،

- Olujimi O., Fatoki O., Odendaal J. and Daso A. 2012. Chemical monitoring and temporal variation in levels of endocrine disrupting chemicals (priority phenols and phthalate esters) from selected wastewater treatment plant and freshwater systems in Republic of South Africa. *Microchem. J.* 101: 11-23.
- Segner H., Caroll K., Fenske M., Janssen CR., Maack G., Pascoe D., Schafers C., Vandenberg GF., Watts M. and Wenzel A. 2003. Identification of endocrine-disrupting effects in aquatic vertebrates and invertebrates: report from the European IDEA project. *Ecotoxicol Environ.* 54: 302-314.
- Sirivithayapakorn S. and Thuyviang K. 2010. Dispersion and ecological risk assessment of di (2-ethylhexyl) phthalate (DEHP) in the surface waters of Thailand. *Bull Environ Contam Toxicol.* 84: 503-506.
- Sun J., Huang J., Zhang A., Liu W. and Cheng W. 2013. Occurrence of phthalate esters in sediments in Qiantang River, China and inference with urbanization and river flow regime. *J Hazard Mater.* 248: 142-149.
- Tan GH. 1995. Residue levels of phthalate esters in water and sediment samples from the Klang River basin. *Bull Environ Contam Toxicol.* 54: 171-176.
- Taylor BF., Curry RW. and Corcoran EF. 1981. Potential for biodegradation of phthalic Acid esters in marine regions. *Appl Environ Microbiol.* 42: 590-595.
- U.S EPA. 1999. Field sampling guidance document 1225, surface water sampling. Richmond, California, USA.
- Wang L., Ying GG., Chen F., Zhang LJ., Zhao JL., Lai HJ., Chen ZF. and Tao R. 2012. 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.* 165: 241-249.
- Zeng F., Wen J., Cui K., Wu L., Liu M., Li Y., Lin Y., Zhu F., Ma Z. and Zeng Z. 2009. Seasonal distribution of phthalate esters in surface water of the urban lakes in the subtropical city, Guangzhou, China. *J Hazard Mater.* 169: 719-725.
- Zheng X., Zhang BT. and Teng Y. 2014. Distribution of phthalate acid esters in lakes of Beijing and its relationship with anthropogenic activities. *Sci Total Environ.* 476-477: 107-113.
- Fasano E., Bono BF., Cirillo T., Montuori P. and Lacorte S. 2012. Migration of phthalates, alkylphenols, bisphenol A and di (2-ethylhexyl) adipate from food packaging. *Food Control.* 27: 132-138.
- Gangi JD. 1999. Phthalates in PVC medical products from 12 countries. Greenpeace, USA. 1-12
- Gharechahi A. and Rahimi M. 2016. Seasonal Distribution of Oil Pollution of Boats with Two-Stroke Engines on the Southern Coasts of Iran. *Journal of Marine Science and Technology.* 15: 11-20.
- Hadjmohammadi MR., Fatemi MH. and Taneh T. 2010. Coacervative Extraction of Phthalates from Water and Their Determination by High Performance Liquid Chromatography. *J Iran Chem Soc.* 8: 100-106.
- Jen JF. and Liu TC. 2006. Determination of phthalate esters from food-contacted materials by on-line microdialysis and liquid chromatography. *J Chromatogr A.* 1130: 28-33.
- Kamrin MA. 2009. Phthalate risks, phthalate regulation, and public health: a review. *J Toxicol Environ Health B.* 12: 157-174.
- Kong, S., Liu L., Chen L., Zhao X., Wang J., Bai Z. and Sun Z. 2012. Diversities of phthalate esters in suburban agricultural soils and wasteland soil appeared with urbanization in China. *Environ Pollut.* 170: 161-168.
- Liao CS., Chen LC., Chen BS. and Lin SH. 2010. Bioremediation of endocrine disruptor di-n-butyl phthalate ester by *Deinococcus radiodurans* and *Pseudomonas stutzeri*. *J Chemosphere.* 78: 342-346.
- Ma Y., Huang M., Wan J., Wang Y., Sun X. and Zhang H. 2011. Prediction model of DnBP degradation based on BP neural network in AAO system. *Bioresour Technol.* 102:4410-4415.
- Mahmoodi M., Safahieh A., Nikpour Y. and Ghanemi K. 2012. Concentration Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in Coastal Waters of Bushehr Port. *Journal of Marine Science and Technology.* 11: 58-67.
- Mendez DJD., Abdel DMM., Rivera UJ., Sanchez PM. and Bautista TI. 2012. Adsorption/ bioadsorption of phthalic acid, an organic micropollutant present in landfill leachates, on activated carbons. *J Colloid Interface Sci.* 369: 358-365.

Seasonal alteration in distribution and concentration of dibutyl phthalate and diethylhexyl phthalate contaminants in Chabahar Bay

Sodabeh Baghery Abad¹, Mahmoud Nassiri^{1*}, Morteza Ziyaadini Avarani¹, Kamalodin Kor²

1. Department of Marine Chemistry, Faculty of Marine Science, Chabahar Maritime University
2. Chabahar Oceanography Center, Iranian National Institute for Oceanography and Atmospheric Science

(DOI): [10.22113/jmst.2019.108607.2085](https://doi.org/10.22113/jmst.2019.108607.2085)

Abstract:

Environmental pollution imposes serious hazards and problems to the living organisms. This study aimed to determine the concentration and seasonal alteration of diethylhexyl phthalate and dibutyl phthalate in the surface water of Chabahar Bay. Four replicated water samples were taken from the surface layers of seven stations in Chabahar Bay and prepared by dispersive liquid-liquid microextraction (DLLME) method, before being injected into the Gas Chromatography with flame ionization detector. In this method, 0.5 ml of methanol (as diffusion solvent) and 20 μ l of carbon tetrachloride (as extraction solvent) were injected quickly into the sea water samples, and after extraction, the deposited phase was taken by a Hamilton syringe and injected into the GC equipment for measurement. Under the optimum extraction and experimental conditions, the method yields a linear calibration curve in the concentration range from 10 to 600 μ g/L for target analytes. The enrichment factors for diethylhexyl phthalate and dibutyl phthalate were 775 and 790, the correlation factor 0.997 and 0.997, the limits of detection were 0.04 and 1.78 μ g/L and the relative standard deviations of diethylhexyl phthalate and dibutyl phthalate were 0.36 and 5.8, respectively. The results revealed that the concentration of diethylhexyl phthalate and dibutyl phthalate differ considerably at different stations. Significant differences were also observed between the concentration of Diethylhexyl phthalate and dibutyl phthalate at various stations ($P \leq 0.05$). The dominance of diethylhexyl phthalate compound among the other phthalate ester isomers, due to its extensive usage in different plastic products was also proved. Diethylhexyl phthalate comprises almost 35 percent of the total global production of phthalate.

Keywords: Dibutyl phthalate, Diethylhexyl phthalate, Dispersive liquid-liquid microextraction, Chromatography with flame ionization detector, Chabahar Bay

List of tables and figures

- Figure 1. Chemical structure of DnBP and DEHP
Figure 2. Map location of sampling stations
Figure 3. Typical chromatograms of A) Standard sample, B) Tis sample and C) Daryabozorg sample
Figure 4. Concentrations of DnBP and DEHP in different stations and seasons in the Chabahar Bay
Table 1. Geographical location of sampling stations
Table 2. Analytical parameters for determination of DnBP and DEHP by GC-FID
Table 3. The results obtained from analysis of dibutyl phthalate in various stations seasons
Table 4. The results obtained from analysis of diethylhexyl phthalate in various stations and seasons
Table 5. Comparison between the results obtained in Chabahar Bay with some other studies
Table 6. Derived ecological risk levels of DnBP and DEHP in water

* Corresponding author, Email: mdnassiri@cmu.ac.ir