

## تعیین باقی مانده سموم آلی کلره در رسوبات رودخانه‌های گوهر رود و زرجوب رشت و ارزیابی خطرات آن‌ها

شهاب یوسف زاده<sup>۱</sup>

ابراهیم اصغری کلجاهی<sup>۲\*</sup>

[e-asghari@tabrizu.ac.ir](mailto:e-asghari@tabrizu.ac.ir)

نصیر عامل<sup>۳</sup>

تاریخ پذیرش: ۹۵/۳/۲۶

تاریخ دریافت: ۹۴/۹/۲۱

### چکیده

**زمینه و هدف:** در این پژوهش نمونه‌هایی از رسوبات سطحی رودخانه‌های عبوری از شهر رشت برای بررسی و تعیین میزان ۱۹ نوع سم ارگانوکلره (OCPs) با هدف مشخص نمودن پروفایل آلودگی، ویژگی‌های توزیع، عوامل مؤثر و خطرات ناشی از سرطان‌زایی این ترکیبات برداشته و آزمایش شده است. آلاینده‌های آلی کلره (OCPs) با توجه به حضور در همه بخش‌های محیطی، پایداری و تجمع در محیط طبقه‌بندی شده‌اند. سمیت بالای آن‌ها تهدیدی قابل توجه برای سلامت انسان و گونه‌های زیستی است.

**روش بررسی:** شناسایی و تعیین غلظت سموم موجود در نمونه‌ها، از طریق روش میکرواستخراج مایع-مایع و سپس تجزیه و تحلیل توسط دستگاه کروماتوگرافی گازی یونیزاسیون شعله (GC-FID) و ترسیم منحنی کالیبراسیون استاندارد خارجی سموم ارگانوکلره انجام شده است.

**یافته‌ها:** بر اساس نتایج آنالیزها، غلظت کلی سموم ارگانوکلره در نمونه‌های رسوب رودخانه‌های مورد مطالعه در محدوده ۶۰/۲-۲/۶ ng/g با میانگین ۲۰ ng/g است. منابع عمده آلودگی مربوط به هپتاکلر HCHs و DDTs و Endosulfans بوده و بیش‌ترین آلودگی مربوط به آلاینده غالب ایزومر DDE در رسوبات رودخانه پیربازار است.

**بحث و نتیجه‌گیری:** نتایج نشان می‌دهد که میزان متفاوتی از ورودی‌های جدید و مصارف گذشته در منطقه وجود داشته است. تجزیه و تحلیل منابع بالقوه نشان داده که وقوع سطوح بالای باقی‌مانده DDTs و HCHs به کاربرد وسیع این سموم در گذشته باز می‌گردد.

**واژه‌های کلیدی:** سموم ارگانوکلره، رسوبات رودخانه، میکرواستخراج مایع-مایع، خطر سرطان‌زایی.

۱- دانش آموخته کارشناسی ارشد ژئوشیمی، گروه علوم زمین، دانشگاه تبریز، تبریز، ایران.

۲- دانشیار گروه علوم زمین، دانشکده علوم طبیعی، دانشگاه تبریز، تبریز، ایران. \* (مسئول مکاتبات)

۳- دانشیار گروه علوم زمین، دانشکده علوم طبیعی، دانشگاه تبریز، تبریز، ایران.

## **Determination of organochlorine pesticide residues in the sediments of Rasht Rivers and their hazard assessment**

**Shahab Yousefzadeh<sup>1</sup>**  
**Ebrahim Asghari-Kaljahi<sup>2\*</sup>**  
[e-asghari@tabrizu.ac.ir](mailto:e-asghari@tabrizu.ac.ir)  
**Nasir Amel<sup>3</sup>**

Admission Date: June 15, 2016

Date Received: December 12, 2015

### **Abstract**

**Background and Objective:** In this study, some samples of bed sediments from Rasht rivers were obtained and 19 organochlorine pesticides (OCPs) were determined for specifying the contamination profiles, distribution characteristics, effective factors and hazard of carcinogenic compounds. OCPs as Persistent Organic Pollutants (POPs) have shown vast distribution, persistence and accumulation in the environment. Their high toxicity to humans and non-target organisms are a significant threat to human health and biodiversity.

**Method:** Identify and determine the concentrations of organochlorine pesticides analysis were conducted on bed sediment samples by liquid-liquid micro extraction method and then by gas chromatography flame ionization (GC-FID) and via external standard calibration curve drawing.

**Findings:** Based on the analysis, total concentration of OCPs is in the range of 2.6-60.2 ng/g, with an average of 20 ng/g. The main sources of pollution are Heptachlor, HCHs, DDTs and Endosulfans and highest contamination of the dominant pollutant DDE isomers belongs to sediments of Pir Bazar River.

**Discussion and Conclusion:** The results are showed that there were various amounts of new and past entries. The analysis shows that the potential source of high levels of DDTs and HCHs residues of pesticides returns to the past consumptions.

**Keywords:** Organochlorine pesticides (OCPs), River sediments, Liquid-liquid microextraction, Cancer hazard.

---

1- MSc in Geochemistry, University of Tabriz, Tabriz, Iran.

2- Associate Professor, Department of Earth Sciences, University of Tabriz, Iran. *\*(Corresponding Author)*

3- Associate Professor, Department of Earth Sciences, University of Tabriz, Tabriz, Iran.

## مقدمه

سموم ارگانوکلره (OCPS) شامل یک سری از مواد شیمیایی سمی پایدار است که با توجه به ویژگی‌های مهم آن‌ها از جمله پایداری، تجمع و سمّت زیاد، تهدیدی مهم برای سلامت انسان و گونه‌های زیستی به شمار می‌آید (۱). در سال ۲۰۰۱ تعداد ۹ ترکیب سموم ارگانوکلره، از جمله Toxaphene, Aldrin, DDTs, Chlordane, Dieldrin, Endrin, Heptachlor, Mirex و هگزاکلروبنزن (HCB)، به عنوان آلاینده‌های آلی پایدار (POP) در رده انواع مواد شیمیایی آلی که مضرات پایدار برای محیط زیست و اکوسیستم دارند معرفی شدند تا کنترل شوند (۲). این ترکیبات به علت خواص آب‌گریزی می‌توانند در بدن موجودات زنده تجمع یافته و از طریق زنجیره غذایی انتقال یابند. این سموم به طور گسترده در دو دهه گذشته برای مبارزه با آفات در کشاورزی، صنعت و حتی برای مقابله با بیماری‌هایی مانند مالاریا استفاده شده‌اند. OCPS ممکن است به عنوان شبه‌هورمون رفتار کرده و سبب بر هم خوردن سیستم غدد درون‌ریز در حیات وحش، انسان و موجودات آبی شوند (۳). بسیاری از مشکلات مانند آسیب عصبی، بیماری پارکینسون، نقایص مادرزادی، بیماری تنفسی به اختلال این غدد درون‌ریز مرتبط می‌باشند (۴). این ترکیبات در درجه اول از طریق کشاورزی، بارش و یا انتقال جوی، فاضلاب، فرسایش خاک، هم‌چنین در اثر پراکندگی پس از اسپری نمودن آفت‌کش‌ها، نشت تصادفی و کاربرد مستقیم آن‌ها در زمین‌هایی که نزدیک سیستم‌های آبی واقع شده و یا زمانی که در رودخانه‌ها و حوضچه‌ها برای کشتن ماهی‌ها به مصرف می‌رسند وارد محیط زیست آبی می‌شوند (۴). محیط خاک و رسوب منبع مهمی برای تجمع و ته‌نشست OCPS با توجه به قابلیت‌های فوق‌العاده خاک و محیط‌های آبی برای جذب این ترکیبات و یکی از مهم‌ترین راه‌ها برای ورود این سموم به بدن آب‌زیان، به‌خصوص برای موجوداتی که در رسوبات زندگی می‌کنند، مطرح است (۵). در نتیجه، مقدار بسیار زیادی از آفت‌کش‌ها در رسوبات انباشته شده و منبع مهمی برای انتشار مجدد به جو و زه‌کشی توسط آب‌های جاری،

حتی پس از توقف تدریجی تولید این ترکیبات پس از چند دهه می‌باشند. آلاینده‌های آلی در خاک می‌توانند فعالیت‌های میکروبی موجود در خاک را تحت تأثیر قرار داده و یا به طور مستقیم از طریق جذب به پوشش گیاهی وارد زنجیره غذایی شده و در نتیجه منجر به اختلالات در اکوسیستم و یا تأثیر منفی بر سلامت انسان شود (۶). با توجه به استفاده‌های ویژه آن‌ها در فعالیت‌های کشاورزی و صنعتی، OCPS به طور گسترده‌ای در سراسر جهان شناخته شده است. تجزیه و تحلیل این سموم اطلاعات زیادی را در باره منابع تولید این سموم نشان می‌دهد (۲).

رودخانه زرجوب یکی از سرشاخه‌های رودخانه پیربازار است که از ارتفاعات کوه‌های هزار مرز، واقع در جنوب رشت سرچشمه گرفته است و پس از عبور از ضلع شرقی رشت تحت نام زرجوب و الحاق جریانات سطحی و فاضلاب شهری و صنعتی بخش شرقی و جنوب شهر، با رودخانه گوهر رود تلاقی یافته و رودخانه پیربازار را تشکیل می‌دهند (شکل ۱). رودخانه پیربازار در نهایت به تالاب انزلی می‌ریزد. سرشاخه رودخانه زرجوب در بخش سراوان سنگر محل دفن زباله‌های شهری بوده و آلودگی حاصل از زباله‌ها به این رودخانه‌ها انتقال می‌یابد (۷). توسعه فعالیت‌های انسانی در چند دهه اخیر در حوضه آبریز زرجوب به خصوص شهر صنعتی رشت موجب شده که حجم بالایی از آلاینده‌ها وارد رودخانه زرجوب گردد. آب این رودخانه منطقه پیربازار را که منطقه‌ای کشاورزی است و به کشت برنج اختصاص دارد، سیراب می‌سازد (۸). به دلیل این که این دو رودخانه منبع اصلی تأمین آب تالاب انزلی می‌باشند و در انتهای مسیر خود به تالاب انزلی می‌ریزند، وجود مواد سمّی و زباله‌های خطرناک بیمارستانی در این دو رود سبب می‌شود که حیات تالاب بین‌المللی انزلی نیز با خطر مواجه شود؛ بنابراین انجام فعالیت‌های تحقیقاتی در زمینه ارزیابی سطح آلودگی OCPS در رسوبات و آب‌های جاری و تأثیر آن‌ها بر سلامت انسان برای توسعه اصلاح مؤثر محیط زیستی، راهبرد کاهش و

Endrin aldehyde, Heptachlor, Chlordane  $\alpha$ - $\gamma$ -Chlordane,  $\beta$ -BHC,  $\alpha$ -BHC,  $\alpha$ -DDT, DDE, DDD, Methoxychlor, BHC, Endosulfan sulfate,  $\beta$ -Endosulfan و Endosulfan Heptachlor epoxide (Pesticide 8081 standard). از شرکت سیگما آلدریج تهیه گردید. دیگر مواد لازم، سولفات سدیم بدون آب، سیلیکاژل مش ۱۰۰ و پشم شیشه از شرکت مواد شیمیایی مرک آلمان تهیه گردیده است.

#### نمونه برداری و آماده سازی نمونه‌ها

در این تحقیق ابتدا ۹ نقطه نمونه برداری در طول رودخانه‌ها مشخص شد. پنج نمونه رسوب به شماره‌های S1 تا S5 از رودخانه زرجوب و ۴ نمونه رسوب به شماره‌های G1 تا G4 از گوهر رود با استفاده از نمونه‌بردار ستونی از ۵ سانتی‌متری بالایی سطح رسوب برداشته شد. محل نمونه برداری‌ها در شکل ۱ نشان داده شده است.

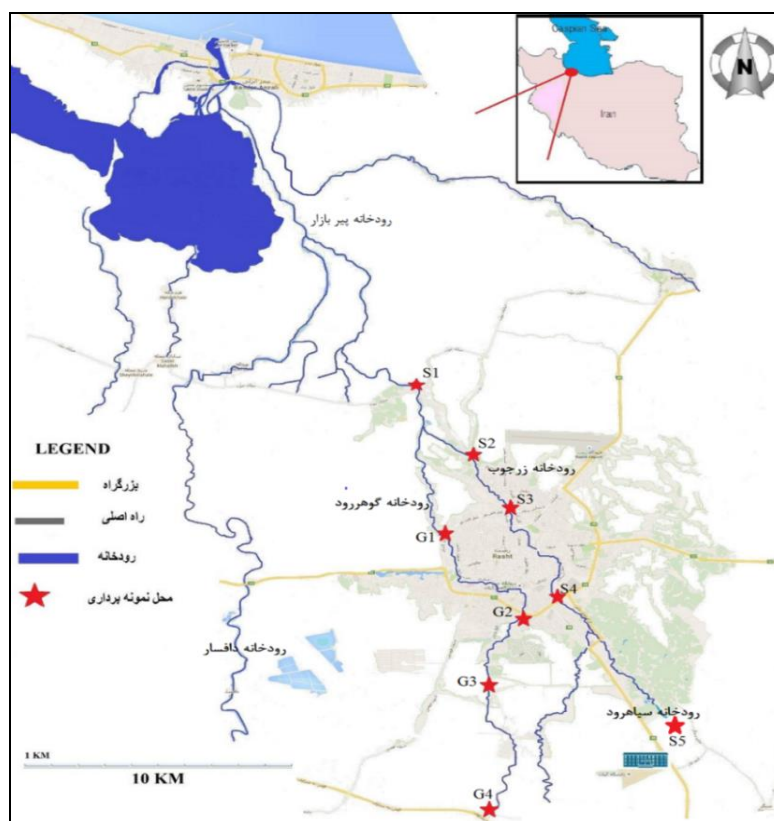
مدل‌های پیش‌بینی در مورد OCPS از اهمیت زیادی برخوردار است.

هدف اصلی این پژوهش مشخص نمودن پروفایل آلودگی، ویژگی‌های توزیع، عوامل مؤثر و سنجش خطرات سرطان‌زایی و سرنوشت OCPS به منظور بررسی سلامت بالقوه محیط زیستی و خطرات ناشی از قرار گرفتن در معرض OCPS در خاک‌های کشاورزی با توجه به حجم بالای فعالیت‌های کشاورزی در شمال کشور و مصرف ۶۰ درصد کل آفت‌کش‌های کشور در منطقه است.

#### مواد شیمیایی مورد استفاده

همه مواد شیمیایی مورد استفاده در این پژوهش شامل تولوئن، هگزان نرمال و استون از درجه خلوص تجزیه‌ای برخوردار بوده و از شرکت مرک آلمان تهیه شدند و بدون آماده سازی قبلی مورد استفاده قرار گرفتند.

محل استاندارد مادر شامل مخلوط ۱۹ سم ارگانوکلره حاوی ترکیبات Aldrin, Dieldrin, Lindane, Endrine,



شکل ۱- نقشه رودخانه‌های مورد مطالعه و نقاط نمونه برداری

Figure 1. The Study Rivers and sampling points

آن افزوده و سپس در ظروف مخصوص جهت آنالیز نگه‌داری شد.

### تجزیه و تحلیل نمونه‌ها

شناسایی و اندازه‌گیری بقایای سموم ارگانوکلره در نمونه‌ها به‌وسیله دستگاه کروماتوگرافی گازی Alignment آمریکا مجهز به ستونکاپیلاری DB-35 به طول ۳۰ متر، قطر داخلی 0.25mm و ضخامت 0.25µm و مجهز به آشکارساز یونیزاسیون شعله (GC-FID) انجام شده است. دماهای محل تزریق و شناساگر به ترتیب ۲۰۰ و ۳۰۰ درجه سانتی‌گراد تنظیم شد و با برنامه دمایی به صورت دمایی ابتدایی ۱۲۰ درجه (به مدت ۱ دقیقه نگه داشته شد) تا ۳۰۰ درجه (برای ۳ دقیقه نگه‌داشته شد) با سرعت ۸/۵ درجه در دقیقه انجام گردید. شناسایی سموم و ترکیبات آلی موجود در نمونه‌ها از طریق ترسیم منحنی کالیبراسیون سطح زیر پیک نمونه به سطح زیر پیک استاندارد خارجی به‌عنوان پاسخ تجزیه‌ای برای محاسبه غلظت استفاده شد. تجزیه و تحلیل آماری با وجود نرم افزار SPSS انجام گرفت. در شکل ۲ نمونه‌ای از منحنی‌های به دست آمده نشان داده شده است.

### مدل خطر سرطان‌زایی

فرمول افزایش خطر ابتلا به سرطان در طول عمر، به اختصار ILCR<sub>2</sub> نشان دهنده افزایش احتمال ابتلا یک فرد به سرطان در طول عمر خود به عنوان نتیجه قرار گرفتن در معرض مواد شیمیایی بالقوه سرطان‌زا است. سه مسیر برای مواجهه انسان با OCPS از طریق آلودگی خاک عبارت‌اند از:

الف) مصرف مستقیم از ذرات بستر

ب) جذب پوستی عناصر ردیاب در ذرات در معرض به پوست

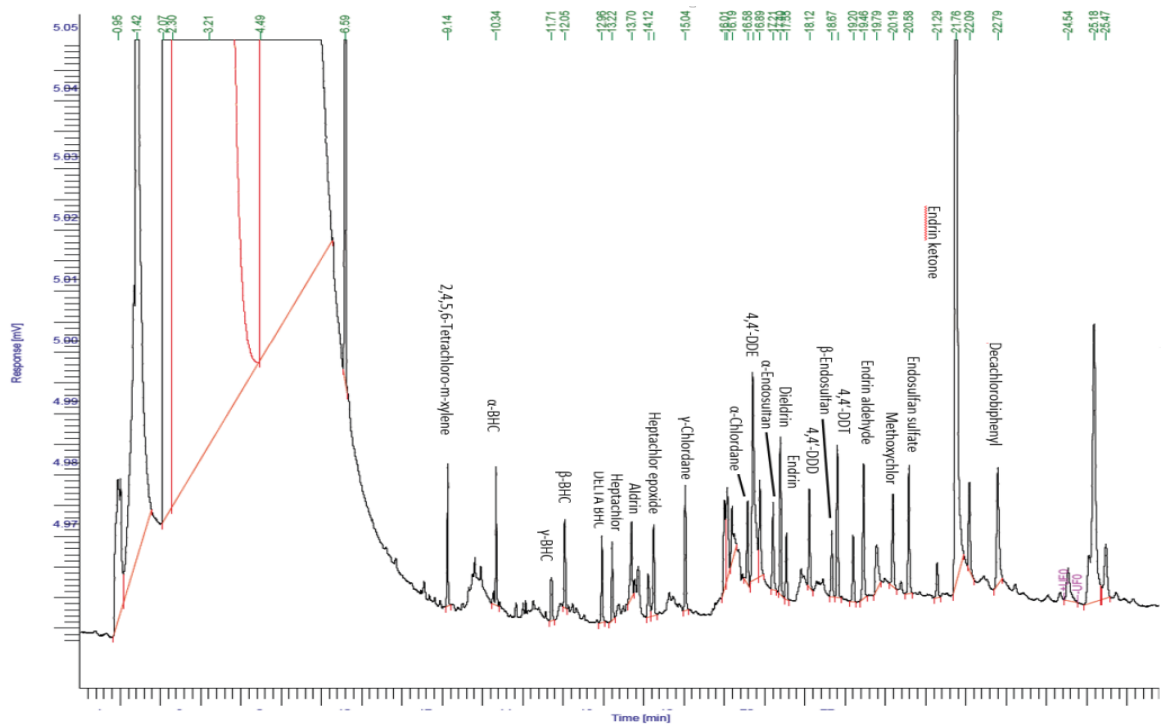
ج) استنشاق ذرات دوباره به حالت تعلیق درآمده ساطع از خاک از طریق دهان و بینی.

بنابر این ILCR از سه مسیر در محدوده مطالعه بوده و با استفاده از معادلات زیر اقتباس از US EPA مدل‌های استاندارد محاسبه شد (۹ و ۱۰).

نقاط نمونه‌برداری به نحوی انتخاب شدند که اولاً پایش کاملی از مسیر رودخانه‌ها صورت گیرد و ثانیاً تأثیر عوامل دیگری مانند موقعیت نقاط نسبت به منابع آلاینده انسانی و صنعتی هم در انتخاب آن‌ها و فواصل شان از هم دیگر مد نظر قرار گیرد. نمونه‌ها در ظروف شیشه‌ای که از قبل با حلال استون شست و شو شده بودند، قرار گرفته و در کم‌تر از ۲۴ ساعت به آزمایشگاه منتقل شده و نمونه رسوب در هوا خشک شده، ساییده و سپس مطابق پیشنهاد Sultana و همکاران (۹) از الک اندازه µm ۶۳ عبور داده شدند. تمام نمونه‌ها در کیسه‌های پلی‌اتیلن بسته بندی و مهر و موم شده و بلافاصله مطابق نظر ژانگ و همکاران (۱) در دمای ۴- درجه سلسیوس ذخیره شدند تا برای تجزیه و تحلیل آماده شوند.

روش استخراج HLLC (۱۰، ۱۱، ۱۲) روشی دوست‌دار محیط‌زیست بوده و عملکردی ساده و سریع داشته و به عنوان روش استخراج انتخاب شد. ایده اصلی در این روش بر اساس استخراج حجم حل شده در محلول هموزنیزه شده با فاز آلی غیرقابل حل در آب به وسیله پدیده جدایش فازها می‌باشد. برای فرآیند استخراج ۵ گرم از نمونه رسوب در یک ارلن ۵۰ میلی‌لیتری ریخته شده و به آن ۱۰ میلی‌لیتر استون و ۰/۵ میلی‌لیتر دی‌کلرومتان اضافه شده و برای ۳۰ دقیقه در لرزاننده مکانیکی با سرعت ۲۵۰ دور در دقیقه تکان داده شد.

برای فرآیند میکرواستخراج پراکنده DLLME<sub>1</sub> حدود ۲/۵ میلی‌لیتر از محلول حاصل جدا شده و به یک لوله آزمایش ۱۰ میلی‌لیتری درب‌دار و با ته مخروطی شکل منتقل شده و سپس ۵ میلی‌لیتر آب دیونیزه شده بدون مواد آلی به آن افزوده و به شدت تکان داده شد و با تشکیل محلول ابری شکل با دستگاه سانتریفیوژ به مدت ۴ دقیقه و با سرعت ۳۰۰۰ دور در دقیقه جداسازی صورت گرفت. فاز آلی جمع شده در ته ظرف به دقت با پیپت جدا شده و با ستون سیلیکا ژل مش ۱۰۰ و سولفات سدیم بدون آب پاک‌سازی شده و سپس باقی‌مانده حاصل با گاز نیتروژن کاملاً تبخیر شده و ۰/۱ میلی‌لیتر دی‌کلرومتان به



شکل ۲- کروماتوگرام نمونه سموم استاندارد در غلظت ۱/۴ پی پی ام

Figure 2. Chromatogram of standard pesticide sample in concentration 1.4 ppm

$$ILCRs_{ingestion} = \frac{C_{soil} \cdot \left( CSF_{ingestion} \cdot \sqrt[3]{\left(\frac{BW}{70}\right)} \right) \cdot IR_{soil} \cdot EF \cdot ED}{BW \cdot AT \cdot CF} \quad (1)$$

$$ILCRs_{dermal} = \frac{C_{soil} \cdot \left( CSF_{dermal} \cdot \sqrt[3]{\left(\frac{BW}{70}\right)} \right) \cdot SA \cdot FE \cdot AF \cdot ABS \cdot EF \cdot ED}{BW \cdot AT \cdot CF} \quad (2)$$

$$ILCRs_{inhalation} = \frac{C_{soil} \cdot \left( CSF_{inhalation} \cdot \sqrt[3]{\left(\frac{BW}{70}\right)} \right) \cdot IR_{air} \cdot EF \cdot ED}{BW \cdot AT \cdot PET} \quad (3)$$

جدول ۱ ذکر شده است (۹ و ۱۳). مجموع خطرات در گروه‌های سنی مختلف به عنوان مجموع خطر فردی برای سه مسیر قرارگرفتن در معرض سموم برآورد شده است. آژانس بین‌المللی تحقیقات سرطان (IARC) بر اساس محاسبات خطر ابتلا به سرطان با استفاده از عوامل شیب سرطان‌زایی، میزان ۴/۱ (میلی‌گرم/کیلوگرم روز) را برای هپتاکلر و ۵/۵ (میلی‌گرم/کیلوگرم روز) را برای اپوکسید هپتاکلر تعیین نموده که بر اساس حداقل نظری میزان سرطان در طول عمر فرد سطح خطر ۶/۱ است (۱۴).

از آن جا که چند پارامتر قرار گرفتن در معرض سموم، مانند وزن بدن، میزان مصرف و استنشاق، با افزایش سن تغییر می‌کند، خطر سرطان طبقه‌بندی شده و برای سه گروه سنی تخمین زده شده است؛ دوران کودکی (۰-۱۰ سال)، نوجوانان (۱۱-۱۸ سال) و بزرگسالی (۱۹-۷۰ سال).

جزئیات پارامترهای قرار گرفتن در معرض و ارزش مورد استفاده برای استخراج افزایش خطر قرار گرفتن در معرض سرطان و عوامل شیب سرطان‌زایی معرفی شده برای OCPs به دست آمده از اطلاعات یک پارچه سیستم خطر IRIS<sup>۱</sup> در

جدول ۱- مقادیر پارامترها برای ارزیابی در معرض سرطان بودن و شیب خطر سرطان‌زایی در سه حالت بلع، تماس پوستی و

استنشاق (۹ و ۱۳)

Table 1. The content of parametes for estimating the probability of cancer during life and cancer hazard gradient (mg/kg/d) in 3 states swallowing, skin touch and breathing (9 and 13)

عوامل موثر	واحد	کودک	نوجوان	بزرگ سال	ترکیبات	CSF بلع	CSF پوستی	CSF استنشاق
وزن بدن (BW)	kg	۱۳/۹۵	۴۶/۷۵	۵۸/۷۵	$\alpha$ -HCH	۶/۳۰	۴/۴۹	۶/۳۰
میزان برخورد (IRsoil)	Mg/d	۲۰۰	۱۰۰	۱۰۰	$\beta$ -HCH	۱/۸۰	۱/۹۸	۱/۸۶
دفعات تماس (EF)	d/yr	۳۵۰	۳۵۰	۳۵۰	$\gamma$ -HCH	۱/۳۰	۱/۳۴	۱/۸۰
مدت تماس (ED)	Yr	۶	۱۴	۳۰	$\delta$ -HCH	۱/۸۰	NA	۱/۸۰
میانگین طول عمر (LT)	D	LT.365	LT.365	LT. 365	DDE	۳/۴۰	۴/۸۶	NA
طول عمر (LT)	Yr	۷۲	۷۲	۷۲	DDD	۲/۴۰	۳/۴۳	NA
مساحت سطح تماس (SA)	cm <sup>2</sup> /d	۲۸۰۰	۲۸۰۰	۵۷۰۰	DDT	۳/۴۰	۴/۸۶	۳/۴۰
میزان تماس پوستی (FE)	بدون واحد	۰/۶۱	۰/۶۱	۰/۶۱	ALDRIN	۱/۷۰	۱/۷۰	۱/۷۲
عامل تماس سطحی (AF)	Mg/cm	۰/۰۲	۰/۰۲	۰/۰۷	Dieldrin	۱/۶۰	۱/۶۰	۱/۶۱
عامل جذب پوست (ABS)	بدون واحد	۰/۱۳	۰/۱۳	۰/۱۳	Heptachlore	۴/۵	۶/۲۵	NA
میزان استنشاق (IRair)	M3/d	۱۰/۹	۱۷/۲	۱۷/۵	Chlordane	۳/۵۰	۷	۳/۵۰
عامل واحد اجزا (PET)	M3/kg	۱/۳۶×۱۰۹	۱/۳۶×۱۰۹	۱/۳۶×۱۰۹	HCB	۱/۶	۳/۲	NA

نتایج و بحث

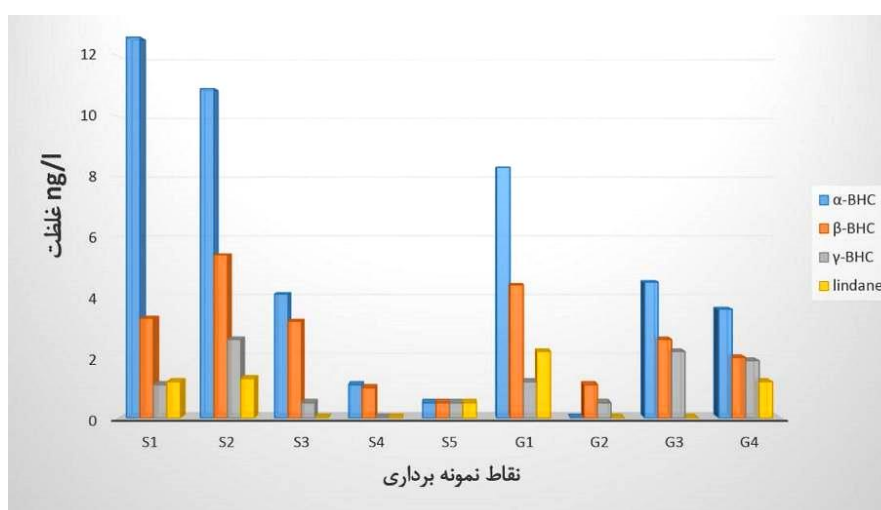
### ۱- آفت کش‌ها و محصولات

در مجموع ۱۹ ترکیب در نمونه‌های خاک مشاهده شده است. آلاینده‌های عمده شناسایی شده در نمونه‌های خاک شامل ایزومرهای DDT و محصولات تخریب آن‌ها (DDD) و (DDE)، ایزومرهای HCH، آلدین، دیلدین، اندرین، اندوسولفان، کلردان و هپتاکلر می‌باشد. به‌طور کلی میزان ترکیبات لیندان و متابولیت‌های آن بین ۰/۵، ۱۲/۶ و ND<sub>1</sub> مشاهده شده و بیش‌ترین میزان موجود مربوط به  $\alpha$ -BHC در نمونه S1 می‌باشد. تفاوت در ترکیبات ایزومرهای HCH در

محیط زیست می‌تواند منبع آلودگی را آشکار کند. HCH صنعتی تقریباً حاوی ۶۰-۷۰ درصد آلفا HCH و ۱۲-۵ درصد  $\beta$ -HCH و ۱۰-۶ درصد  $\gamma$ -HCH و لیندان حاوی بیش از ۹۹ درصد  $\delta$ HCH است. ایزومرهای HCH مشخصات و ویژگی‌های فیزیکی شیمیایی متفاوتی دارند. آلفا HCH و گاما HCH به علت ضریب ثابت بالای قانون هنری به راحتی در رسوبات تجزیه می‌شوند، بعلاوه تجزیه بیولوژیکی این آفت‌کش‌ها در رسوبات یا خاک‌هایی که بار بیولوژیکی زیادی دارند بیشتر است. HCH از دیگر حشره‌کش‌های آلی کلره قطبی‌تر و بیش‌تر در آب حل و تقریباً سریع به محصولات قابل حل در آب متابولیزه می‌شوند و هم‌چنین با افزایش مواد آلی

از دلایل وجود میزان بالای ایزومر  $\beta$ -HCH فشار بخار و تجزیه پذیری پایین آن در مقایسه با دیگر ایزومرهاست. از طرفی ممکن است  $\gamma$ -HCH و  $\alpha$ -HCH در محیط زیست به  $\beta$ -HCH تبدیل شوند، به همین علت  $\beta$ -HCH در اکثر رسوباتی که در آن آلاینده صنعتی به تازگی وارد نشده باشد، ایزومر غالب است و در صورتی که  $\gamma$ -HCH ایزومر غالب باشد نشان از ورود جدید لیندان در محیط زیست دارد (۱۶). در توضیح علت کاهش غلظت این دو حشره کش، باید به ماهیت فیزیکوشیمیایی  $\gamma$ -HCH و  $\beta$ -HCH در رسوب توجه شود. در مقایسه با دیگر سموم ارگانوکلره، ایزومرهای HCH نشانگر فشار بخار نسبتاً بالا و ضریب اکتانول آب پایین (Kow) بوده و به همین دلیل آن‌ها آسان‌تر به مسافت‌های طولانی حمل می‌شوند. این واقعیت به وجود غلظت‌های پایین‌تر خاک از HCHs نسبت به DDTs در مناطق مورد مطالعه منجر شده است (۱۳).

در رسوب تجزیه HCHها در این فاز افزایش می‌یابد و در نتیجه هر چه مقدار ماده آلی رسوب بیشتر شود، مقدار غلظت آفت‌کش‌های HCH کاهش می‌یابد (۱۵). استفاده از لیندان در این کاربری‌ها بیش‌تر در خزانه‌های نشا برنج است و برای آفت‌کش در شالیزارها و مزارع استفاده گسترده‌ای می‌شود (۵). در میان ایزومرهای HCH، نسبت بالاتری از  $\alpha$ -HCH (۴۲ درصد) در خاک و پس از آن  $\beta$ -HCH (۳۶ درصد) و گاما (۲۲ درصد) مشاهده شده است. بررسی نسبت ایزومریک و نسبت ماده والد/متابولیت، باعث می‌شود منابع انتشار گذشته، حال و آلاینده تشخیص داده شود (۱۵). این امر نشان دهنده تحول کم‌تر  $\alpha$ -HCH و  $\gamma$ -HCH به  $\beta$ -HCH و ورودی جدید HCH در منطقه مورد مطالعه است. نسبت  $\alpha / \gamma$ -HCH در تمام نمونه‌ها مورد مطالعه قرار گرفته کم‌تر از ۳ بوده و می‌توان نتیجه گرفت که خاک‌های کشاورزی از حوضه ورودی لیندان تازه دریافت کرده‌اند (شکل ۳).



شکل ۳- مقادیر سموم BHC و متابولیت‌های آن در نقاط نمونه برداری

Figure 3. The content of BHC pesticides and their metabolites in the sampling points

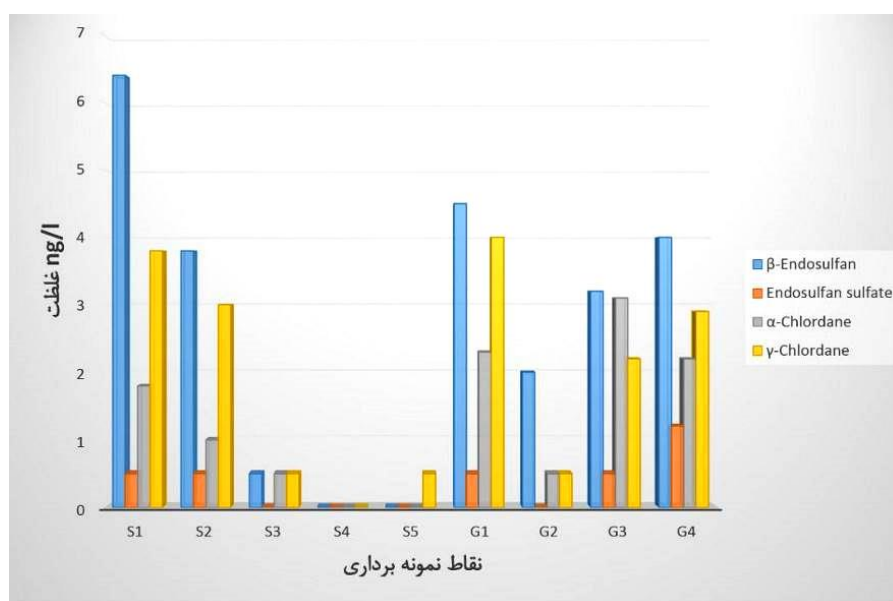
پارتیشن بالا (KOW=4.89-6.91) شرایط لازم برای DDT برای تجمع زیستی را در موجودات فراهم می‌کند (۱۷). به طور کلی هنگامی که DDT با میکروارگانیسم‌ها تحت شرایط هوایی تجزیه می‌شود، ایزومر DDE و وقتی تحت شرایط بی‌هوایی تجزیه می‌شود، ایزومر DDD مهم‌ترین

در تمام نمونه‌های رسوب، میزان ایزومرهای DDE بیش‌ترین میزان را داشته و نشانگر تبدیل DDT به ایزومرهای خود در محیط می‌باشد. DDT و متابولیت‌های آن در محیط بسیار پایدار بوده و تا ۵۰ درصد میزان اولیه می‌تواند در خاک ۱۰-۱۵ سال پس از کاربرد باقی بماند. این پایداری، همراه با ضریب



اندوسولفان آسان‌تر از  $\beta$ -اندوسولفان در خاک تجزیه می‌شود، نسبت  $\alpha/\beta$ -اندوسولفان می‌تواند برای قضاوت در مورد سن باقی مانده سموم در منطقه مورد استفاده قرار گیرد (۹). در این مطالعه  $\alpha$ -اندوسولفان در نمونه‌های خاک با توجه به شکل ۴ قابل اندازه‌گیری نبوده و نشان می‌دهد که باقی مانده‌های اندوسولفان در این مناطق از نوع کاربرد در گذشته و باقی مانده تحول یافته به صورت  $\beta$ -اندوسولفان بوده است.

ترکیبی است که به دست می‌آید. به طوری که نسبت  $DDD/ DDE$  می‌تواند به عنوان شاخصی برای تغییر شکل  $DDT$  تحت شرایط اکسایش - کاهش متفاوت استفاده شود. میزان بالا نسبت  $DDT/ (DDE + DDD)$  نوع ورودی گذشته را نشان می‌دهد، در حالی که میزان نسبت بسیار کم‌تر انواع تازه را نشان می‌دهد (۱۸). بنابراین نتایج نشان دهنده عدم ورود جدید این ترکیبات می‌باشد. در مورد اندوسولفان باید گفت که به صورت ترکیب صنعتی شامل نسبت  $\alpha/\beta$ -اندوسولفان حدود  $2/33$  می‌باشد.  $\alpha$ -



شکل ۴- میزان سموم اندوسولفان و CDs در نقاط نمونه برداری

Figure 4. The content of endosulfan and CDs pesticides in the sampling points

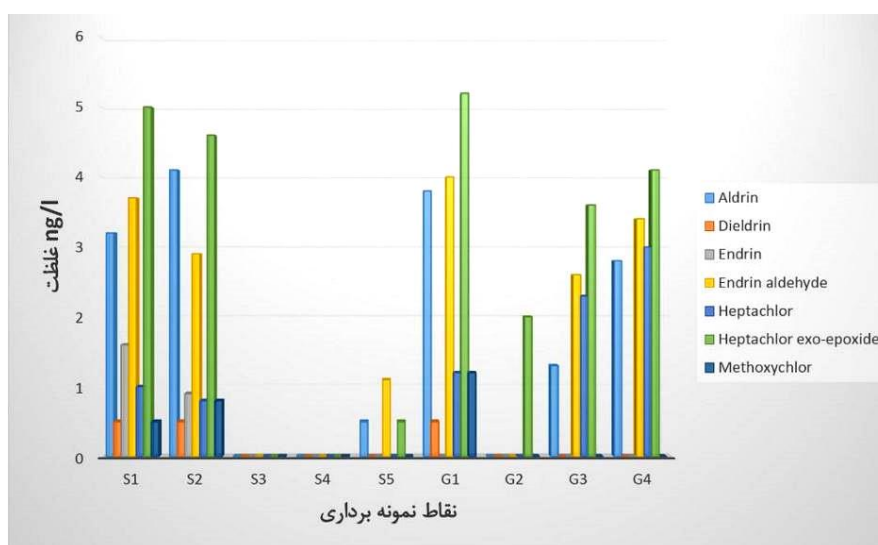
نسبت هپتاکلر اپوکسید / هپتاکلر بزرگ‌تر از ۱ است، آلودگی هپتاکلر به احتمال زیاد سرچشمه استفاده قدیمی از هپتاکلر دارد.

مطالعات نشان داده است که ترانس کلردان آسان‌تر است از  $Cis$ -کلردان در محیط زیست تجزیه می‌شود و اگر نسبت سیسکلردان/ترانس کلردان بیش‌تر از ۱ باشد به طور کلی نشان‌دهنده کلردان باقی مانده قدیمی است (۹). نسبت سیس کلردان/ ترانس کلردان کم‌تر از ۱ در خاک، کاربرد فعلی کلردان را در این مناطق نشان می‌دهد.

هپتاکلر از لحاظ کاربردی متشکل از حدود  $73\%$  هپتاکلر و  $22\%$  ترانس کلردان است و حلالیت کم در آب دارد (۱۹). اپوکسید هپتاکلر با ثبات‌تر از هپتاکلر بوده و تنها کمی محلول در آب است. هر دو ترکیب پایدار و تغلیظ زیستی در محیط دارند. اپوکسید هپتاکلر در خاک برای مدت طولانی باقی می‌ماند، نیمه عمر آن در خاک در مناطق معتدل ۲ سال برحسب نوع خاک است (۱۹). شایان ذکر است که هپتاکلر در طبیعت به دلیل تجزیه، بیشتر به شکل اپوکسید دیده می‌شود. (۱۴) به نظر می‌رسد بالا بودن میزان هپتاکلر اپوکسید نسبت به هپتاکلر با توجه به شکل ۵ به این علت باشد. هنگامی که

حداکثر آلودگی می‌باشد. می‌توان دریافت که ایستگاه S1 به دلیل حداقل ارتفاع و حداقل شیب و نیز با کاربری اراضی کشاورزی با سطح زیاد در محدوده رودخانه پیربازار، باقی مانده سموم مصرفی در سالهای گذشته هنوز به مقدار اندک در محدوده مورد مطالعه وجود دارد و مقدار آن به دلیل گفته شده نسبت به سایر نقاط بیش تر است.

همچنین با توجه به نمونه‌های رسوب و مقایسه آلدرین و دیلدرین مشاهده می‌شود که دیلدرین بیش تر از آلدرین است. آلدرین در محیط خیلی سریع تغییر شکل داده و به دیلدرین تبدیل می‌شود که حالت سمی بسیار بالایی دارد. به نظر می‌رسد بالاتر بودن ایزومر دیلدرین نسبت به آلدرین در نمونه‌ها به دلیل مصرف آلدرین در گذشته بوده که تبدیل به دیلدرین شده است. با توجه به موقعیت نقاط مورد مطالعه، مشاهده می‌شود که ایستگاه S1 که در رودخانه پیربازار قرار دارد دارای



شکل ۵- میزان سموم ارگانوکلوهره و متابولیت‌های آن‌ها در نقاط نمونه برداری

Figure 5. The content of organochlorine pesticides and their metabolites in the sampling points

با نام تجاری تیودان در مزارع و درختان میوه و سبزی‌های استان شمالی، علت زیاد بودند و سم اندوسولفانو هپتا کلر اپوکسید است. غلظت بالای هپتا کلرو د.د.ت در رسوبات ناشی از کاربرد فراوان این ترکیبات در گذشته و یا در سال‌های اخیر بوده است. به طور کلی در تمامی نمونه‌ها مقادیر به دست آمده از حداکثر مقدار کل آلودگی سازمان بهداشت جهانی (WHO) کم تر می‌باشد.

## ۲- خطر سرطان زایی

برای اکثر برنامه‌های نظارتی، ILCR بین ۴/۱۰ و ۶/۱۰ نشان دهنده خطر بالقوه است، در حالی که ایمنی مجازی توسط ILCR از ۶/۱۰ یا کم تر مشخص شده و خطر سلامت به طور بالقوه بالا توسط ILCR بزرگ تر از ۴/۱۰ برآورد شده است

حدود ۳۲ درصد از کل محصولات زراعی، باغی و شالی استان در سه شهرستان رشت، صومعه سرا و انزلی که در اطراف تالاب انزلی قرار گرفته‌اند، واقع شده است و از این مقدار حدود ۲۱ درصد، متعلق به شهرستان رشت است. از آنجایی که این شهرستان در حوزه بخش شرقی تالاب قرار گرفته است و این که فاضلاب‌های شهرستان‌های رشت و انزلی از طریق رودخانه‌های بخش شرقی، مخصوصاً رودخانه پیربازار به این بخش می‌ریزند. با توجه به شروع فعالیت‌های کشاورزی در منطقه از اوایل بهار و این که نمونه برداری این تحقیق در اردیبهشت ماه انجام گرفت، به نظر می‌رسد یکی از دلایل زیاد بودن آلاینده‌ها می‌تواند به دلیل مصرف سموم در کشاورزی در این فصل باشد. مصرف سالانه مقدار زیادی از سم اندوسولفان

2. Li, Y. Niu, j. Shen, Z. Zhang, C. Wang, Z. He, T., 2014, Spatial and seasonal distribution of organochlorine pesticides in the sediments of the Yangtze Estuary, *Chemosphere* 114, 233-240
3. Gaber, S., 2014, Developing a Gas Chromatography-Flame Ionization Detector Analytical Method for the Analysis of Organochlorine Pesticides Residues, *World Applied Sciences Journal* 31 (11), 1911-1916
4. Cortada, C. Vidal, L. Pastor, R. Santiago, N. Canals, A., 2009, Determination of organochlorine pesticides in water samples by dispersive liquid-liquid microextraction coupled to gas chromatography-mass Spectrometry, *Analytica Chimica Acta*, 649, 218-2212
5. Taheri, K., Bahramifar, N., Moradi, H., 2013, The study of concentration and sources of HCH isomers in the Ghaemshahr Siahroud sediments, *Journal of Environmental studies*, 40(1), 260-269. (In Persian)
6. Yang, B. Han, B. Xue, n. Zhou, L. Li1, F., 2015, Air-soil exchange of organochlorine pesticides in a sealed chamber, *journal of environmental sciences*, No. 27, 241-250
7. Eskandari, M., 2011, Feasibility and evaluation of sewerage water using in the irrigation with nano-technology, Final report, Gilan Regional Water Authority, Academic center for education and culture and research of Tarbiat Modarres university. (In Persian)
8. Khaledian, M., Motamed, M., Rezaei, M., Ghareh-Sheikh-Bayat, M. and Maleknia, B., 2014, Effects of heavy

(۱۳). نتایج به دست آمده همگی کم‌تر از این مقادیر بوده و پتانسیل خطر بالایی را در منطقه مطالعاتی نشان نداده است.

### نتیجه‌گیری

مطالعه حاضر اولین تحقیق انجام شده درباره وضعیت آلاینده‌های OCPs در رسوبات رودخانه‌های شهر رشت به شمار می‌رود. برای بررسی میزان آلاینده‌های مذکور از رسوبات رودخانه‌های رشت در ۹ نقطه نمونه برداری و آزمایش گردیده است. نتایج آزمایش‌ها و بررسی‌ها نشان می‌دهد که باقی‌مانده سموم OCPs در اکثر نمونه‌ها کم بوده و منشأ آن‌ها غالباً از منابع استفاده شده در گذشته می‌باشد. شواهد نشان‌دهنده ادامه کاربرد از سم لیندان در برخی از بخش‌های منطقه مورد مطالعه است. با توجه به میزان حد مجاز سموم معرفی شده توسط WHO در این تحقیق مشاهده شد که میزان سموم موجود در آب رودخانه‌های مورد مطالعه کم‌تر از این حد بوده و نشان‌گر وجود خطر مهمی نمی‌باشد. هرچند غلظت‌های اندازه‌گیری شده در نمونه‌ها بالا نیست، با این حال همواره باید این نکته را مد نظر قرار داد که به علت تجمع زیستی این سموم در چرخه حیاتی مانند تجمع در بافت چربی موجودات دریایی، تجمع در فرآورده‌های لبنیات و تجمع در بافت، پوست سبزی‌ها و میوه‌ها و ... ممکن است غلظت این سموم در این نمونه‌ها قابل توجه بوده و مصرف زیاد این گونه‌های غذایی مضر باشد. از آن جایی که این آلاینده‌ها پایدار بوده و بقایای آن‌ها تا سال‌ها در طبیعت باقی می‌ماند وجود این آلودگی در نمونه‌های آبی بسیار مضر بوده و آب را غیرآشامیدنی می‌کند، هنوز هم پتانسیل بالایی از خطر سرطان‌زایی برای جمعیت‌های در معرض این سموم، به‌ویژه کشاورزان وجود دارد.

### Reference

1. Zhang, L. Dong, L. Shi, S. Zhou, L. Zhang, T. Huan, Y., 2009, Levels, compositions and distributions of organochlorine pesticide residues in soil 5-14 years after clean-up of former storage sites in Tanzania *Chemosphere*, No. 77, 628-633

- H. Hinga Sandy, E. Yang, J. Xing, X., 2014, Risk assessment and influence factors, southeast China, *Journal of Geochemical Exploration*
14. Yu, Y., Li, Y., Shen, Z., Yang, Z., Mo, L., Kong, Y., Lou, I., 2014, Occurrence and possible sources of organochlorine pesticides (OCPs) and polychlorinated biphenyls (PCBs), China, *Chemosphere*, 114, 136-143
15. Manz, M., Wenzel, K. D., Dietze, U. D., Schürmann, G., 2001, Persistent organic pollutants in agricultural soils of central Germany, *The Science of the Total Environment*, 277, 187-198
16. Javedankheradi, E., Esmaili Sari, A., Bahramifar, N., 2011, Investigation of Persistent Organic Pollutants Residue in Sediments of International Anzali Wetland, Iran, *Journal of Environmental Studies*, 37(57), 35 - 44. (In Persian)
17. Ritter, L., Solomon, K. R., Forget, J., 2012, persistent organic pollutants, Canadian Network of Toxicology Centres
18. Marco Mahugija, J. A., Henkelmann, B., Schramm, K. W., 2014, Levels, compositions and distributions of organochlorine pesticide residues in soil 5-14 years after clean-up, *Chemosphere*, 117, 330-337
19. Fan, A. N., Alexeeff, T. V., 1999, Public Health Goal for Heptachlor and Heptachlor Epoxide in Drinking Water, Office of Environmental Health Hazard Assessment California Environmental Protection Agency.
- metals concentration of irrigation water from different sources on the contamination of paddy field soil, *Journal of Water and Soil Conservation*, 21(4), 275-284. (In Persian)
9. Sultana, J., Hussain Syed, J., Mahmood, A., Ali, u., Abdur Rehman, M. A., Naseem Malik, R., Li, J., Zhang, G., 2014, Investigation of organochlorine pesticides from the Indus Basin, Pakistan: Sources, air-soil exchange fluxes and risk assessment, *Science of the Total Environment*, No. 497-498, 113-122
10. Hu, J. Fu, L. Zhao, X. Liu, X. Wang, H. Wang, X. Dai, L., 2009, Dispersive liquid-liquid microextraction combined with gas chromatography-electron capture detection for the determination of polychlorinated biphenyls in soils, *Analytica Chimica Acta* 640, 100-105.
11. Moinfar, S. Milani Hosseini, M., 2009, Development of dispersive liquid-liquid microextraction method for the analysis of organophosphorus pesticides in tea, *Journal of Hazardous Materials*, 169, 907-911.
12. Wang, X. Zhao, X. Liu, X. Li, Y. Fu, L. Jia Hu. Huang, C., 2008, Homogeneous liquid-liquid extraction combined with gas chromatography-electron capture detector for the determination pesticide, *analytica chimica acta* 620, 162-169
13. Qu, C. Qi, S. Yang, D. Huang, H. Zhang, J. Chen, W. Keleta Yohannes,