



وزارت نیرو
شرکت مدیریت منابع آب ایران
شرکت آب منطقه‌ای مازندران
گروه تحقیقات کاربردی و معاونت مالی و پشتیبانی



خلاصه گزارش طرح

**بررسی میزان آلاینده‌های آلی (بیسفنول A و نونیل فنول)، فلزات سنگین،
آنیون‌ها و کاتیون‌ها در ورودی دشت و مصب رودخانه‌های مهم استان مازندران
و مقایسه بین ایستگاه‌های مورد مطالعه از لحاظ آلاینده‌های مختلف**

طرح تحقیقاتی سرباز نخبه

پژوهشگر
علی کاظمی

مدیر پروژه و ناظر
حسینعلی زبردست رستمی

تاریخ انتشار
زمستان ۱۳۹۷

**دبیرخانه گروه تحقیقات
شرکت آب منطقه‌ای مازندران**

استان مازندران، ساری، کیلومتر ۳ جاده ساری - قائمشهر
شرکت آب منطقه‌ای مازندران کدپستی : ۴۸۱۵۸۹۸۶۴۳
تلفکس گروه تحقیقات : ۳۳۳۴۷۸۱۵ (۰۱۱)
تلفن : ۳۳۳۴۷۸۰۱-۴ (۰۱۱) دورنگار : ۳۳۳۴۷۸۰۰ (۰۱۱)
پست الکترونیک: wrm.mz.research@gmail.com
وب سایت : www.mzrw.ir



وزارت نیرو
شرکت مدیریت منابع آب ایران
شرکت آب منطقه‌ای مازندران
گروه تحقیقات کاربردی و معاونت مالی و پشتیبانی

خلاصه گزارش طرح

بررسی میزان آلاینده‌های آلی (بیسفنول A و نونیل فنول)، فلزات سنگین،
آنیون‌ها و کاتیون‌ها در ورودی دشت و مصب رودخانه‌های مهم
استان مازندران و مقایسه بین ایستگاه‌های مورد مطالعه
از لحاظ آلاینده‌های مختلف

طرح تحقیقاتی سرباز نخبه

پژوهشگر
علی کاظمی

مدیر پروژه و ناظر
حسینعلی زبردست رستمی

تاریخ انتشار
زمستان ۱۳۹۷

پروژه ارزیابی اثربخشی و مستندسازی پروژه‌های تحقیقاتی

شناسنامه طرح

این گزارش نتیجه اجرای طرح تحقیقاتی سرباز نخبه معرفی شده از طریق مرکز نخبگان و استعدادهای برتر نیروهای مسلح کشور و شرکت مدیریت منابع آب ایران با عنوان «بررسی میزان آلاینده‌های آلی (بیسفنول A و نونیل فنول)، فلزات سنگین، آنیون‌ها و کاتیون‌ها در ورودی دشت و مصب رودخانه‌های مهم استان مازندران و مقایسه بین ایستگاه‌های مورد مطالعه از لحاظ آلاینده‌های مختلف» می‌باشد که موافقت انجام آن طی نامه شماره ۹۳/۱۹۱/۱۹۳۱۲ مورخ ۹۳/۱۰/۲۰ شرکت مدیریت منابع آب ایران به شرکت آب منطقه‌ای مازندران اعلام گردیده است .

راهبری این طرح تحقیقاتی با تعامل و همکاری از سوی گروه تحقیقات کاربردی و معاونت مالی و پشتیبانی شرکت انجام گردیده است. پژوهشگر این طرح سرباز نخبه آقای **علی کاظمی** بوده و مدیر پروژه و داوری نهایی طرح نیز توسط آقای **حسینعلی زبردست رستمی (از شرکت آب منطقه‌ای مازندران)** انجام گردیده است.

گروه تحقیقات کاربردی
شرکت آب منطقه‌ای مازندران

بررسی میزان آلاینده‌های آلی (بیسفنول A و نونیل فنول)، فلزات سنگین، آنیون‌ها و کاتیون‌ها در ورودی دشت و مصب رودخانه‌های مهم استان مازندران و مقایسه بین ایستگاه‌های مورد مطالعه از لحاظ آلاینده‌های مختلف
پژوهشگران: علی کاظمی و حسینعلی زبردست رستمی

چکیده

امروزه آلودگی محیط زیست به‌خصوص آلودگی اکوسیستم‌های آبی، جوامع انسانی و سایر موجودات زنده را درگیر مشکلات جدی نموده است. همراه با رشد روز افزون جمعیت، به طبع استفاده از مواد شیمیایی نیز در بخش‌های مختلف صنعتی، خانگی و کشاورزی افزایش یافته است. ترکیبات مختل کننده غدد درون ریز یا ترکیبات شبه استروژنی به‌علت ایجاد اثرات منفی در انسان و حیوانات (ماهیان و دوزیستان) شایان توجه‌اند. این مطالعه به‌منظور تعیین غلظت ترکیبات نونیل فنول و بیسفنول A در نمونه‌های آب مصب ۹ رودخانه سواحل جنوب غربی منتهی به دریای خزر و بررسی هم‌بستگی این ترکیبات با مقادیر اکسیژن‌خواهی شیمیایی (COD)، اکسیژن خواهی بیولوژیکی (BOD) و pH انجام پذیرفت. در این پژوهش میزان پارامترهای مختلف براساس روش‌های استاندارد آب و سبب اندازه‌گیری شد. برای استخراج بیسفنول A و نونیل فنول در نمونه‌های آب رودخانه از روش جدا سازی مایع-مایع استفاده گردید. و میزان بیسفنول A و نونیل فنول با دستگاه کروماتوگرافی مایع با کارایی بالا اندازه‌گیری شد. نتایج نشان داد که وجود این ترکیبات شبه استروژنی در مقادیر کم نیز اثرات منفی در سلامت جوامع زیستی ایجاد می‌کند، لذا نگرانی در ارتباط با حضور این آلاینده‌ها در منابع آبی کشور وجود دارد.

کلید واژه‌ها: بیسفنول A، نونیل فنول، سواحل غربی دریای خزر

مقدمه

افزایش بی‌رویه جمعیت و رشد فزاینده شهرنشینی در سال‌های اخیر با گسترش جوامع شهری دنیا به‌خصوص در کشورهای در حال توسعه سبب انواع آلودگی‌های زیست محیطی و به‌خصوص

آلودگی منابع آب و خاک شده است. توسعه شهرنشینی تغییرات قابل توجهی در کاربری زمین ایجاد می‌کند و اثرات قابل توجهی بر ساختار، الگوها و عملکرد اکوسیستم‌های مختلف زمین دارد (۱ و ۲). بهره‌برداری بیش از حد خاک، استفاده مداوم از منابع آب سطحی و زیر، استفاده از مواد شیمیایی در کشاورزی (کودها و آفت‌کش‌ها)، تخلیه فاضلاب‌های شهری در محیط‌های آبی و دفع پسماند شهری به صورت غیر اصولی اثرات منفی معنی‌داری بر محیط زیست داشته است (۳، ۴، ۵ و ۶). استفاده غیرمعتاد از زمین و بهره‌برداری بی‌رویه از منابع آبی و تخریب جنگل‌ها هر روز ادامه دارد. امروزه اراضی طبیعی مورد تهدید قرار گرفته و بخش زیادی از آن‌ها به زمین‌های کشاورزی، صنعتی و شهری تبدیل شده است.

آلودگی آب امروزه یکی از مهم‌ترین معضلات جهان و نگرانی‌های زیست‌محیطی محسوب می‌شود و به صورت‌های مختلف در آب‌های سطحی و زیر زمینی با شدت‌های متفاوت ایجاد شده است. به طوری که طبقه‌بندی کیفی آب‌های سطحی و زیرزمینی بر اساس نوع استفاده متفاوت است. امروزه با پیشرفت صنایع، افزایش جمعیت و با افزایش شهرنشینی و عدم کنترل مناسب زیست محیطی، خطرات زیادی از نظر آلودگی آب‌ها وجود دارد (۷). به طور کلی، آب‌های سطحی پتانسیل زیادی برای آلوده شدن دارند. این منابع از دیرباز به طور جدی از سوی جوامع شهری و مراکز صنعتی مورد تهدید بوده‌اند. با توجه به این که منابع آب سطحی به‌عنوان یکی از عمده‌ترین منابع آب آشامیدنی مورد استفاده انسان قرار می‌گرفتند، حفاظت آن‌ها از آلوده شدن سهم عمده‌ای در توسعه بهداشت ملی و منطقه‌ای دارد.

در این میان رودخانه‌ها به دلیل نقش حیاتی که به‌ویژه در تامین آب مناطق شهری و روستایی دارند، از اهمیت ویژه‌ای برخوردارند. رودخانه‌ها یکی از مهم‌ترین منابع آب قابل حصول و در دسترس انسان بوده که به دلیل اهمیت آن همواره جوامع انسانی و مراکز صنعتی در نزدیکی آن برپا شده است. این امر خود باعث دخل و تصرف غیرطبیعی و امکان تغییر شرایط آن از وضعیت طبیعی و مناسب به وضعیت نامطلوب می‌گردد. از طرفی رودخانه‌ها به علت عبور از بسترها و مناطق مختلف، نوسانات کیفی زیادی دارند (۱، ۲، ۳، ۶ و ۸). کاربری زمین یکی از مهم‌ترین عوامل اثرگذار بر کیفیت منابع آب

سطحی و به‌خصوص رودخانه‌ها می‌باشد. هم‌زمان با افزایش جمعیت، الگوهای کاربری زمین تغییر می‌کند. به‌دلیل افزایش باورنکردنی نرخ شهرنشینی در کشورهای در حال توسعه سطوح غیرقابل نفوذ در مناطق شهری گسترش یافته است. بنابراین رواناب ناشی از بارندگی‌ها، پساب‌های کشاورزی، تخلیه پساب‌های شهری و فاضلاب خانگی و صنعتی به رودخانه‌ها، منجر به افزایش میزان مواد مغذی و دیگر آلاینده‌ها شیمیایی به داخل رودخانه‌ها و منابع آب سطحی می‌گردد. دخالت‌های انسانی در بیشتر کاربری‌ها مختلف اراضی منجر به بروز تغییرات فیزیکی، شیمیایی در رودخانه‌ها و منابع آب همجوار می‌گردد. این تغییرات عموماً منفی بوده و بهره‌برداری از منابع آبی را به‌شدت محدود می‌کند (۷ و ۸).

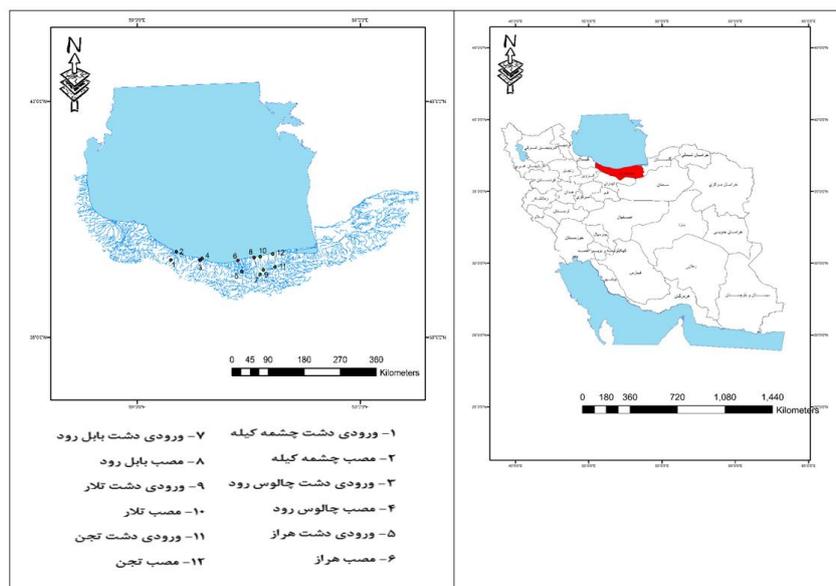
دریای خزر یکی از پهنه‌های با ارزش آبی کشور محسوب می‌شود که رودهای جاری در ۵ کشور همسایه تامین‌کننده آب این دریا می‌باشند. در این میان کشور ایران با دارا بودن بیش از ۲۴۴ رودخانه‌ی فصلی و دائمی در حاشیه‌ی این دریا نقش مهمی را در این راستا ایفا می‌نماید (پورحدیث و همکاران، ۱۳۸۹). رودخانه‌های این ناحیه ارزش اکولوژیکی بسیار بالایی دارند و بسیاری از گونه‌های با ارزش دریای خزر از جمله ماهیان خاویاری، سفید و آزاد ماهی برای تولید مثل و زاد و ولد به این رودخانه‌ها وابسته‌اند. علاوه بر این رودخانه‌ها به عنوان یکی از مهم‌ترین ورودی‌ها نقش به‌سزایی در آلودگی این دریا داشته و همه ساله میزان زیادی پساب کشاورزی و صنعتی از طریق این رودخانه‌ها به دریا انتقال می‌یابد (امینی رنجبر، ۱۳۸۵).

مواد و روش‌ها

موقعیت جغرافیایی و ایستگاه‌های نمونه‌برداری در استان مازندران

استان مازندران با مساحتی بالغ بر $23756/4$ کیلومتر مربع که $1/46$ درصد مساحت کل کشور را شامل می‌شود، ایناستان بین 35 درجه و 47 دقیقه تا 38 درجه و 5 دقیقه عرض شمالی و 50 درجه و 32 دقیقه تا 56 درجه و 14 دقیقه طول شرقی از نصف‌النهار گرینویچ قرار گرفته است. حد شمالی آن دریای مازندران و کشور ترکمنستان حد جنوبی آن استان تهران و استان سمنان حد غربی آن استان گیلان و حد شرقی آن استان خراسان می‌باشد. در این پژوهش، نمونه‌های آب از ورودی و مصب ۶

رودخانه مهم سواحل جنوبی دریای خزر (چشمه کیله، چالوس رود، هراز، بابل رود، تالار و تجن)، در استان مازندران جمع‌آوری شد (شکل ۱).



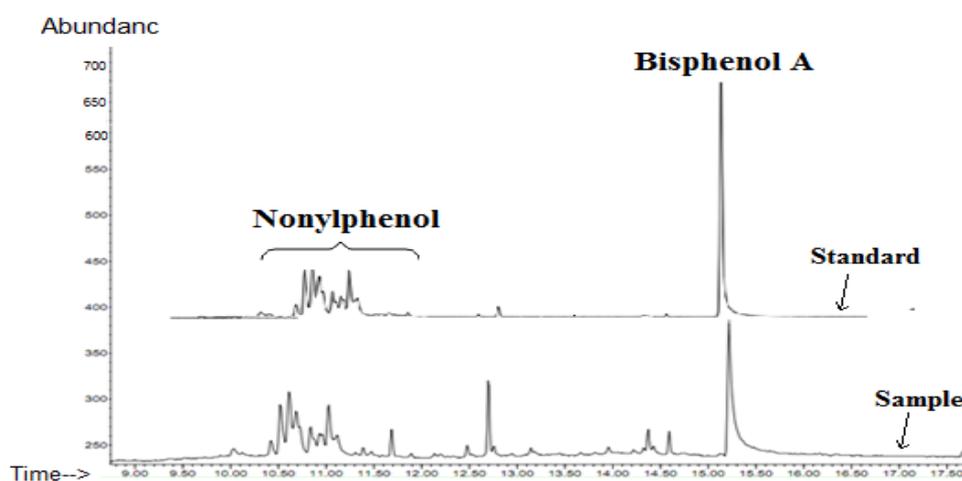
شکل ۱- نقشه و محل نمونه‌برداری از ایستگاه‌های مختلف

آنالیز شیمیایی

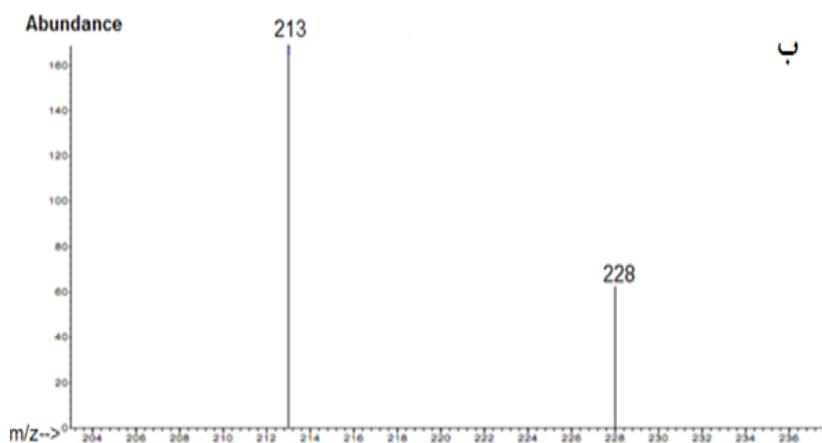
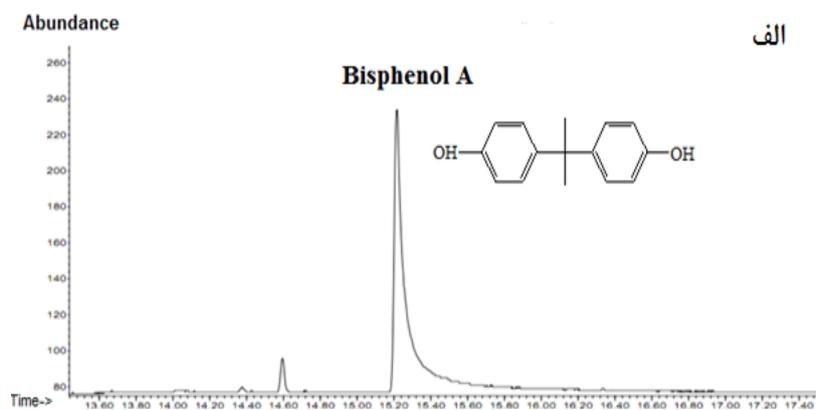
تعدادی از پارامترهای فیزیکی و شیمیایی آب از قبیل اکسیژن محلول (DO)، هدایت الکتریکی (EC) و pH در محل و با استفاده از دستگاه مولتی لاین، اندازه‌گیری شد. سپس نمونه‌های آب رودخانه با استفاده از ظروف پلاستیکی یک لیتری جهت سنجش مقادیر سایر پارامترهای کیفی آب شامل اکسیژن‌خواهی بیولوژیکی (BOD)، اکسیژن‌خواهی شیمیایی (COD)، نیتريت (NO_2)، نیترات (NO_3)، فسفات (PO_4)، آمونیوم (NH_4^+)، مواد جامد معلق (TSS) و مواد جامد محلول (TDS) به آزمایشگاه دانشکده منابع طبیعی و علوم دریایی دانشگاه تربیت مدرس جهت اندازه‌گیری انتقال داده شد.

آنالیز GC/MS برای تعیین کیفی بیسفنول A و نونیل فنول

برای تعیین کیفی بیسفنول A و نونیل فنول از دستگاه کروماتوگرافی گازی (GC) با دکتور MS استفاده شد. برنامه دمایی آن برای جداسازی پیک‌ها شامل دمای اولیه ستون 100°C برای مدت ۱ دقیقه، سپس افزایش دما با میزان 10°C به ازای هر دقیقه تا رسیدن به دمای 290°C و در نهایت دمای آن به مدت ۱۰ دقیقه در همین دما نگه داشته شد. دمای مکان تزریق 280°C قرار داده شد و از انرژی یونیزاسیون 70 الکترون ولت استفاده گردید. گاز حامل به کار رفته گاز بی‌اثر هلیوم با درجه خلوص $99/999$ درصد بود. حجم نمونه تزریق شده به دستگاه برای تعیین کیفی بیسفنول A و نونیل فنول به مقدار 1 میکرو لیتر بود و نوع تزریق به دستگاه در حالت اسپلیت‌لس (split less) بود. یون‌های انتخاب شده 73 ، 107 ، 121 ، 135 و 220 جرم بر بار برای نونیل فنول، 213 و 228 جرم بر بار برای بیسفنول A استفاده شد. شکل‌های ۲، ۳ و ۴ کروماتوگراف‌های و نمودار یون‌های انتخاب شده برای شناسایی بیسفنول A و نونیل فنول را نشان می‌دهد.



شکل ۲- کروماتوگراف استاندارد و نمونه بیسفنول A و نونیل فنول

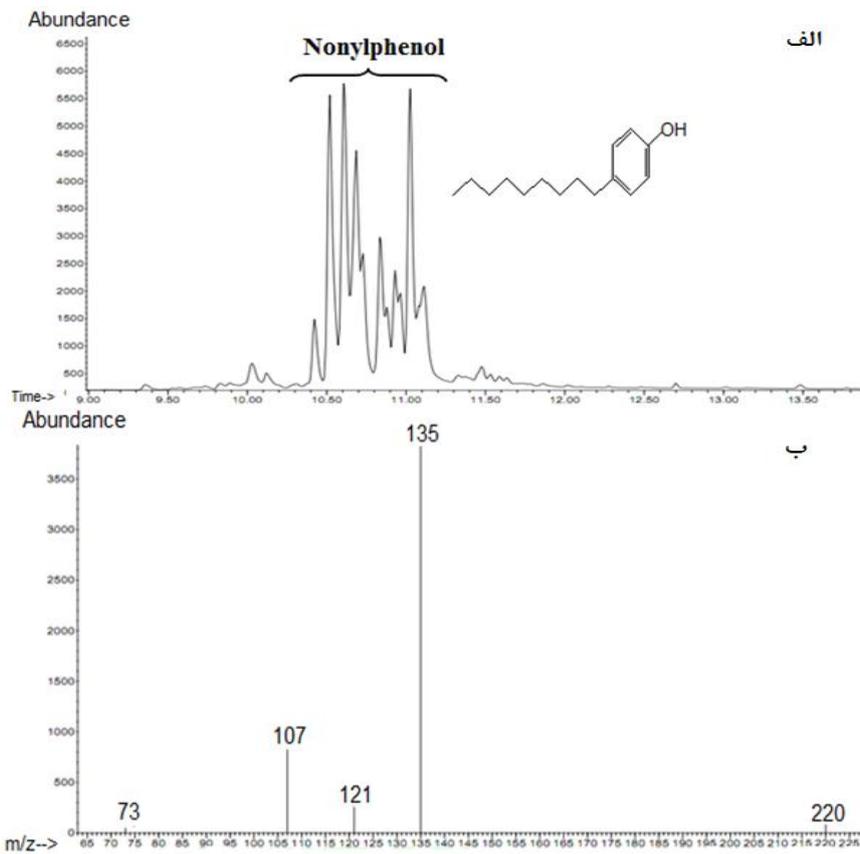


شکل ۳- کروماتوگراف (الف) و یون‌های انتخاب شده (ب) بیسفنول A در نمونه‌ها

تجزیه و تحلیل آماری داده‌ها

تجزیه و تحلیل داده‌های به دست آمده با نرم‌افزار آماری SPSS نسخه ۱۷ با استفاده از آنالیز واریانس یک طرفه (One-way ANOVA) و نرمال‌سازی داده‌ها با روش کولموگراف-اسمیرنوف انجام شد. برای مقایسه میانگین‌ها از آزمون دانکن (Duncan) در سطح احتمال ۵ درصد ($P=0.05$) استفاده گردید. محاسبه داده‌ها و ترسیم نمودارها با EXCEL انجام شد.

بررسی میزان آلاینده‌های آلی (بیسفنول A و نونیل فنول) ...



شکل ۴- کروماتوگراف (الف) و یون‌های انتخاب شده (ب) نونیل فنول در نمونه‌ها

نتایج و بحث

میانگین غلظت فاکتورهای EC, DO, NO_3^- , NH_3^- , HCO_3^- , CL^- , SO_4^{2-} , PO_4^{3-} , Turbidity, BOD, COD, TDS, TSS, T و pH در نمونه‌های آب ورودی و مصب رودخانه‌های سواحل جنوب غربی دریای خزر (چشمه کیله، چالوس رود، هراز، بابل رود، تلار و تجن) بر اساس میلی‌گرم بر لیتر و کدورت برحسب NTU و هدایت الکتریکی (EC) براساس میکروزیمنس بر سانتی‌متر و دمای آب (T) براساس درجه سانتی‌گراد اندازه‌گیری شده است. میانگین pH بین ۷/۷ تا ۸/۷ EC بین ۳۶۹ تا ۱۹۴۵۰ (میکروزیمنس بر سانتی‌متر)، DO بین ۵/۱ تا ۱۳/۷ میلی‌گرم بر لیتر، TDS بین ۲۳۶ تا ۱۳۰۳۱ میلی‌گرم

بر لیتر، Turbidity بین ۶ تا ۱۴۲۰ برحسب NTU، TSS بین ۵ تا ۹۹۳ میلی گرم بر لیتر، HCO_3^- بین ۱۰۹/۸ تا ۲۵۶/۲ میلی گرم بر لیتر، CL^- بین ۱۴/۲ تا ۵۶۰۹ میلی گرم بر لیتر، SO_4^- بین ۱۹/۲ تا ۲۵۱۲ میلی گرم بر لیتر، NO_3^- بین ۱ تا ۹ میلی گرم بر لیتر، PO_4^{3-} بین ۰/۰۴ تا ۱/۴۴ میلی گرم بر لیتر، NH_3 بین ۰ تا ۳/۵۶۲ میلی گرم بر لیتر، T بین ۱۷/۶ تا ۳۵ سانتی گراد، BOD بین ۱ تا ۳۰ میلی گرم بر لیتر، COD بین ۵/۳ تا ۷۱/۵ میلی گرم بر لیتر و Total hardness (سختی کل) برحسب میلی گرم بر کیلوگرم CaCO_3 بین ۷۵ تا ۲۰۵۰ اندازه گیری شد. مقادیر بیشتر فاکتورهای اندازه گیری شده در ورودی دشت و مصب رودخانه‌های مورد مطالعه در بیشتر رودخانه‌ها، در مصب رودخانه‌های مورد مطالعه بیشتر از ورودی دشت رودخانه‌ها می‌باشد که این می‌تواند به علت عبور رودخانه از مرکز شهرها و مناطق جمعیتی و ورود فاضلاب‌های شهری، روستایی، کشاورزی و صنعتی به داخل رودخانه باشد. بنابراین تفاوت در فعالیت‌های شهرنشینی، روستایی، صنعتی، تفریحی و کشاورزی در پیرامون رودخانه‌های مورد مطالعه می‌تواند به عنوان عوامل اصلی تفاوت در غلظت این ترکیبات در این رودخانه‌ها باشد. تحقیقات انجام پذیرفته در این زمینه مهم‌ترین علت تفاوت در غلظت این ترکیبات را در بین مناطق مختلف، میزان ورودی فاضلاب به آن بخش بیان نموده است (۹).

نتایج حاصل از اندازه‌گیری بیسفنول A و نونیل فنول مورد مطالعه در ایستگاه‌های مختلف در جدول ۲ نشان می‌دهد میانگین بیسفنول A بین ۰/۲۵ تا ۴/۶۴ و نونیل فنول بین ۰/۳۵ تا ۱۰/۲۲ اندازه‌گیری شد.

نتایج مربوط به آنالیز نونیل فنول در ایستگاه‌های مختلف همچنین نشان داد که مقادیر نونیل فنول بخصوص در مصب رودخانه‌های مورد مطالعه در بیشتر ایستگاه‌ها بالا می‌باشد که می‌تواند به دلیل توسعه فعالیت‌های شهرنشینی، روستایی، صنعتی و مجتمع‌های تفریحی در اطراف این رودخانه‌ها و ورود فاضلاب شهری به درون رودخانه‌ها باشد.

همان‌طور که نتایج جدول ۱ نشان می‌دهد، میزان بیسفنول A و نونیل فنول در مصب بیشتر رودخانه‌ها نسبت به ورودی دشت رودخانه‌ها بیشتر است به‌طور کلی می‌توان گفت، مواد آلاینده از قسمت جلگه‌ای و توسط شهرنشینان و روستاییان ساکن در حاشیه‌ی آن، وارد این رودخانه می‌شوند.

در مطالعه‌ای که در ارتباط با ارزیابی شاخص‌های زیستی و کیفیت آب این رودخانه انجام شد مشخص گردید در ایستگاه‌هایی که در ابتدای مسیر جلگه‌ای بودند جمعیت غالب حشرات کفزی، حشرات حساس به آلاینده‌های آلی بودند و کیفیت آب بسیار خوب برآورد گردید اما در ایستگاه‌هایی که در نزدیکی مصب بودند جمعیت غالب حشرات کفزی، حشرات مقاوم به آلاینده‌های آلی بودند و کیفیت آب نسبتاً خوب گزارش شده است. بنابراین هموار شدن سطح زمین در مسیر جلگه‌ای و نزدیک به مصب و در نتیجه فراهم شدن شرایط جهت کشاورزی و دامداری باعث افزایش جمعیت و افزایش فعالیت‌های انسانی و در نتیجه افزایش آلودگی آب در این منطقه شده است (۱۰).

از آنجایی که مهم‌ترین منشا نونیل فنول فاضلاب‌های خانگی و صنعتی می‌باشد، رودخانه‌هایی که در نزدیکی مراکز شهری، روستایی و مسکونی واقع شده‌اند نسبت به سایر رودخانه‌ها آلودگی بیشتری نشان دادند. نتایج پژوهش حاضر با تحقیقات انجام شده در سایر کشورها روند نسبتاً مشابهی را نشان می‌دهد. در انگلستان در سال ۱۹۳۳ ترکیبات شبه استروژنی در بافت ماهی، رسوب و آب مربوط به دو مصب Tyne و Tees اندازه‌گیری شدند در منطقه‌ی بسیار صنعتی Tees میزان نونیل فنول در رسوبات، آب و بافت ماهی بیشتر از منطقه Tyne که پیشرفت کمتری داشته بود اندازه‌گیری شد (Lye و همکاران، ۱۹۹۹). در مصب رودخانه Pearl (یکی از بزرگترین رودخانه‌های چین) که رودخانه‌های زیادی به آن وارد می‌شوند، میزان نونیل فنول و دیگر آلکیل فنول‌ها اندازه‌گیری شد و نتایج نشان داد رودخانه‌هایی که در مناطق بسیار صنعتی واقع شده بودند، میزان ترکیبات شبه استروژنی به مراتب بیشتر از سایر نقاط گزارش شد (۱۰).

همان‌طور که نتایج در جدول ۱ نشان می‌دهد میزان بیسفنول A نسبت نونیل فنول در بیشتر ایستگاه‌ها کمتر می‌باشد که در برخی از منابع دلیل کمتر بودن میزان بیسفنول A را نسبت به نونیل فنول تجزیه‌پذیری سریع‌تر آن در محیط ذکر کرده‌اند (۲). به‌طور کلی ورود پساب‌های شهری و صنعتی بیش از هر چیز دیگر در ورود آلاینده‌های شبه استروژنی به منابع آبی نقش دارد. به‌علاوه شیرابه‌ی خارج شده از مکان‌های دفن پسماند نیز حاوی مقادیر قابل توجهی از این آلاینده‌ها به‌خصوص بیسفنول A می‌باشد (۱۲).

جدول ۱- میانگین بیسفنول A و نونیل فنول (میکروگرم بر لیتر) در نمونه‌های آب ورودی و مصب رودخانه‌های سواحل جنوب غربی دریای خزر (استان مازندران)

Nonylphenol	Bisphenol A	محل نمونه‌برداری
۰/۳۵	۱/۳۵	ورودی دشت چشمه کیله
۱/۲۶	۴/۶۴	مصب چشمه کیله
۲/۸۶	۰/۲۵	ورودی دشت چالوس رود
۱۰/۲۲	۰/۶۸	مصب چالوس رود
۲/۲۱	۰/۶۸	ورودی دشت هراز
۴/۳۸	۰/۷۹	مصب هراز
۰/۹۸	۱/۰۵	ورودی دشت بابل رود
۲/۳۰	۱/۵۸	مصب بابل رود
۱/۸۳	۰/۶۵	ورودی دشت تلار
۳/۳۴	۰/۸۶	مصب تلار
۱/۲۳	۰/۲۹	ورودی دشت تجن
۴/۳۵	۱/۰۰	مصب تجن

نتایج حاصل از ماتریس همبستگی میان پارامترهای کیفیت آب در مرحله اول PCA نمایگر آن است که بین اکثر پارامترهای مورد بررسی، همبستگی بالایی وجود دارد که حاکی از هم‌پوشانی قوی میان پارامترهای اندازه‌گیری شده در دوره مورد مطالعه است. این امر تناسب اطلاعات موجود برای ورود به PCA و تعیین مهم‌ترین پارامترهای اندازه‌گیری شده برای هدفمند نمودن و کاهش حجم داده‌های موجود را تایید می‌نماید.

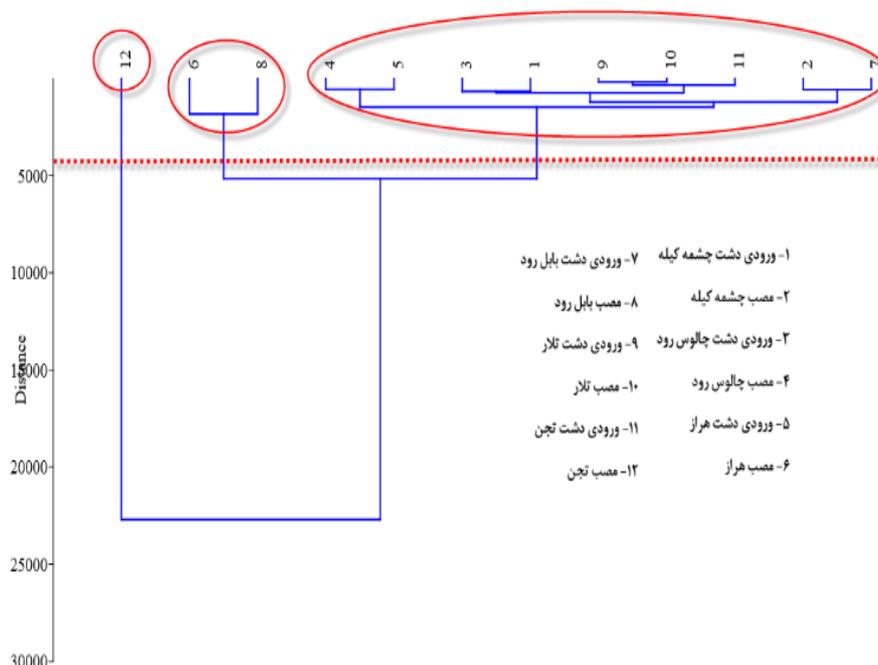
شایان ذکر است استفاده از تحلیل مولفه‌های اصلی در تعیین پارامترهای اصلی کیفیت آب رودخانه‌ها، در بسیاری از مطالعات مورد استفاده قرار گرفته است و به‌عنوان رویکردی رایج در مطالعات هیدرولوژی است (۱۹ و ۲۰). در پژوهش حاضر، مهم‌ترین پارامترهای کیفیت آب که توسط PCA تعیین شدند شامل EC، pH، TDS، کلراید، کلسیم، منیزیم، آهن، کدورت و بیسفنول A بوده است. این در حالی است که پارامترهای اصلی معرفی شده در مطالعه‌ای فریادی و همکاران (۲۱) از اطلاعات ده ماهه پارامترهای EC، K^+ ، Na^+ ، Cl^- ، SO_4^{2-} ، Ca^{2+} ، Mg^{2+} ، SAR و HCO_3^- در سه ایستگاه آب‌سنجی رودخانه تجن استفاده نموده‌اند. نتایج آن‌ها نشان داد که تحلیل مولفه‌های اصلی در ایستگاه

اول SAR و SO_4^{2-} ، در ایستگاه دوم HCO_3^- و در ایستگاه سوم Ca_2^+ ، Mg_2^+ را حذف نموده است و بر خلاف مطالعه حاضر پارامترهای Na^+ ، K^+ ، Cl^- همواره به عنوان پارامترهای کلیدی در بیان کیفیت آب بوده‌اند. این در حالی است که نتایج PCA، در مطالعه نظامی و همکاران نشان داد که تمامی پارامترهای انتخاب شده برای بررسی کیفیت آب رودخانه کرخه تقریباً دارای اهمیت یکسان بوده است و بر خلاف پژوهش حاضر، پارامترهای کیفیت آب دارای هم‌پوشانی کمتری بوده‌اند. بنابراین با توجه به متغیرهای ورودی (در اینجا پارامترهای کیفیت آب) به تحلیل عاملی، تعداد مولفه‌های انتخاب شده و نیز متفاوت بودن کیفیت آب رودخانه‌ها در مناطق مختلف و در مقیاس‌های گوناگون، می‌توان تغییر در پارامترهای اصلی کیفیت آب را درک نمود.

تحلیل خوشه‌ای (CA)

در روش تحلیل خوشه‌ای گروه‌بندی داده‌ها بر اساس فاصله بین آن‌ها انجام می‌شود. بدین معنا مشاهداتی که از همدیگر فاصله کمتری دارند در یک گروه قرار می‌گیرند. هدف اصلی تحلیل خوشه‌ای، ایجاد طبقات و گروه‌هایی است که تنوع و تفرق درون گروهی آن‌ها کمتر از تفرق و پراکنش بین گروهی باشد. روش فاصله‌ای معمولاً برای گروه‌بندی دو یا چند معیاری به کار می‌رود. در این روش برای تعیین فاصله اعضا از یکدیگر از هندسه اقلیدسی استفاده می‌شود. طبق فاصله اقلیدسی بین نقاط مکانی یا زمانی، ماتریس فاصله‌ها حاصل می‌شود که بر اساس فاصله‌های این ماتریس، گروه‌های مکانی و زمانی تعیین می‌شوند. مراحل گروه‌بندی ایستگاه‌های آب‌سنجی با روش تحلیل خوشه‌ای شامل تهیه ماتریس خام داده‌ها، تعیین بار عاملی هر ایستگاه به روش تحلیل عاملی، ادغام گروه‌ها به روش کمترین واریانس (روش Ward) و در نهایت گروه‌بندی و ترسیم دندوگرام است. در آغاز فرایند خوشه‌بندی، به تعداد مشاهدات خوشه وجود دارد و در آخرین مرحله داده‌ها در تعداد کمتری خوشه تفکیک می‌گردند. دو ایستگاه در صورتی متعلق به یک گروه می‌باشند که پارامترهای کیفیت آب اندازه‌گیری شده در آن‌ها به اندازه کافی به هم نزدیک باشد.

شکل ۵ دیاگرام نتایج تجزیه خوشه‌ای به روش سلسله مراتبی را نشان می‌دهد که براساس تشابه و عدم تشابه متغیرهای مورد بررسی، ورودی دشت و مصب رودخانه‌های مورد مطالعه را در سه گروه مختلف طبقه‌بندی نمود. براساس این طبقه‌بندی مصب رودخانه تجن در یک خوشه، مصب هراز و مصب بابل رود در یک خوشه و ایستگاه‌های دیگر در یک خوشه قرار گرفتند که این امر نشان‌دهنده آن است که رودخانه تجن از لحاظ پارامترهای مورد مطالعه با دیگر ایستگاه‌ها اختلاف بیشتر دارد که میانگین داده‌های پارامترهای مختلف نیز بیانگر این موضوع می‌باشد. همچنین مصب هراز و بابل رود نیز از لحاظ پارامترهای مختلف دارای ارتباط کم با ایستگاه‌های مختلف می‌باشد.



شکل ۵- دیاگرام ایستگاه‌های مختلف در رودخانه‌های مورد مطالعه حاصل از تجزیه خوشه‌ای سلسله مراتبی

تشکر و قدردانی

پژوهشگران این طرح از شرکت آب منطقه‌ای مازندران برای حمایت مالی، کمال تشکر و قدردانی را دارند.

منابع

- Abdul-Raza, A., Asiedu, A. & Entsua-Mensah, R. 2009. Assessment of the water quality of the Oti River in Ghana. *West African Journal of Applied Ecology*, 15.
- Chang, H. & Carlson, T. N. 2005. Water quality during winter storm events in Spring Creek, Pennsylvania USA. *Hydrobiologia*, 544, 321-332.
- Al-Sowdani, K. & Al-Jorany, Y. 2008. Determination of phosphate levels in the southern part of Al-Hammar marsh water by flow injection analysis.
- Jonnalagadda, S. & Mhere, G. 2001. Water quality of the Odzi River in the eastern highlands of Zimbabwe. *Water Research*, 35, 2371-2376.
- Belfroid, A., Van Velzen, M., Van Der Horst, B. & Vethaak, D. 2002. Occurrence of bisphenol-A in surface water and uptake in fish: evaluation of field measurements. *Chemosphere*, 49, 97-103.
- Azevedo, D. D. A., Lacorte, S., Viana, P. & Barceló, D. 2001. Occurrence of nonylphenol and bisphenol-A in surface waters from Portugal. *Journal of the Brazilian Chemical Society*, 12, 532-537.
- Pekárová, P. & Pekár, J. 1996. The impact of land use on stream water quality in Slovakia. *Journal of Hydrology*, 180, 333-350.
- Seroka, G. 2004. The relationship between dissolved oxygen, nitrate, and phosphate concentrations and chlorophyll a concentration in the Rhode River, a Sub-Estuary of the Chesapeake Bay. Thomas Jefferson High School for Science and Technology. Alexandria, VA STAR program.
- Liu, J., Wang, R., Huang, B., Lin, C., Wang, Y., Pan, X., (2011). Distribution and bioaccumulation of steroidal and phenolic endocrine disrupting chemicals in wild fish species from Diarchy Lake, China. *Environmental Pollution*, 159(10), 2815-2822.
- Kamali, S, Tatina, M. 2010. Evaluation of Biodiversity Indicator and Water Quality of the Primary and End sections of the Pathway Lamir River, Talesh County, using the aquatic insect communities. *Journal of Wetland Ecobiology*. 12-3.
- Chen, B., Duan, J. C., Mai, B., Luo, X. J., Yang, Q. S., Sheng, G. Y., Fu, J. M., (2006). Distribution of alkylphenols in the Pearl River Delta and adjacent

- northern South China Sea, China. *Chemosphere*, 63(4), 652-661.
- Koh, C.-H., Khim, J. S., Villeneuve, D. L., Kannan, K., Giesy, J. P., (2006). Characterization of trace organic contaminants in marine sediment from Yeongil Bay, Korea: 1. Instrumental analyses. *Environmental Pollution*, 142(1), 39-47.
- Shang, D. Y., Macdonald, R. W., Ikonomou, M. G., Persistence of nonylphenol ethoxylate surfactants and their primary degradation products in sediments from near a municipal outfall in the Strait of Georgia, British Columbia, Canada. *Environ. Sci. Technol.* 1999, 33, 1366-1372.
- Ritte, William F. and Adel Shirmohammadi. 2001. Agricultural nonpoint source pollution: watershed management and hydrology. United States of America: CRC Press LLC, 331p.
- Noori R, Abdoli M, Ghazizade MJ, Samieifard R. Comparison of neural network and principal component-regression analysis to predict the solid waste generation in Tehran. *Iranian Journal of Public Health*, 2009; 38(1): 2112-2119.
- Noori R, Khakpour A, Omidvar B, Farokhnia A. Comparison of ANN and principal component analysis-multivariate linear regression models for predicting the river flow based on developed discrepancy ratio statistic. *Expert Systems with Applications*. 2010; 37(8): 5856-5862.
- Riitters K H, O'Neill R, Hunsaker C, Wickham J D, Yankee D, Timmins S, Jones K, Jackson B. Factor Analysis of Landscape Pattern and Structure Metrics. *J of Landscape Ecology*. 1995; 10(1): 23-39.
- Lausch A, Herzog F. Applicability of landscape metrics for the monitoring of landscape change: issues of scale, resolution and interpretability. *Ecological indicators*. 2002; 2(1): 3-15.
- Simeonov V, Stratis J, Samara C, Zachariadis G, Voutsas D, Anthemidis A, Sofoniou M, Kouimtzis T. Assessment of the surface water quality in Northern Greece. *J of Water research*, 2003; 37(17): 4119-4124.
- Terrado M, Barceló D, Tauler R. Identification and distribution of contamination sources in the Ebro river basin by chemometrics modelling coupled to geographical information systems. *Talanta*. 2006; 70(4): 691-704.
- Faryadi S, Shahedi K, Nabatpoor M. Investigation of Water Quality Parameters in

Tadjan River using Multivariate Statistical Techniques. J. Watershed Management, 2012; 3(6):75-92. (In Persian).

APHA (1998) Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater. American Public Health Association, Washington DC.

Lye, C. M., Frid, C. L. J., Gill, M. E., Cooper, D. W., & Jones, D. M. (1999). Estrogenic alkylphenols in fish tissues, sediments, and waters from the UK Tyne and Tees estuaries. Environmental Science & Technology, 33(7), 1009-1014.

Abstract

Today environmental pollution especially pollution of water ecosystems has caused serious problems for human communities as well as other living organisms. As regards increasing growth of population, use of chemicals has increased in different industrial, agricultural and residential sectors. Endocrine disrupting chemicals or strogenic- like compounds are of great importance due to their negative consequences on human beings and animals (fish and amphibious). The aim of this study was determining the concentration of Nonylphenol and Bisphenol A in water samples of estuaries of 9 rivers in south-west coast of Caspian sea and examining the correlation of these compounds with chemical oxygen demand (COD), biological oxygen demand (BOD) and pH. In this study, different parameters based on standard methods for water and wastewater were measured. To extract Nonylphenol and bisphenol A of water samples was used of liquid-liquid separation method. And Nonylphenol and bisphenol A concentration was measured with high performance liquid chromatography. Since the presence of these chemicals even in low concentrations can have adverse effects in health of ecosystems, there are concerns, therefore, regarding the presence of these strogenic-like chemicals in water resources in the country.

Keywords: Nonylphenol and Bisphenol A, Caspian Sea, river.