

## مقاله علمی - پژوهشی:

## بررسی تغییرات سموم کلره و مقایسه آن با دهه‌های گذشته در منطقه جنوبی دریای خزر

حوریه یونسی‌پور<sup>۱</sup>، حسن نصراله‌زاده ساروی<sup>۱\*</sup>، محمد علی افزایی<sup>۱</sup>، شعبان نجف‌پور<sup>۱</sup>، یوسف غلامی‌پور<sup>۱</sup>، احد احمدنژاد<sup>۱</sup>، مریم رضایی<sup>۱</sup>

\*hnsaravi@gmail.com.com

۱- پژوهشکده اکولوژی دریای خزر، موسسه تحقیقات علوم شیلاتی کشور، سازمان تحقیقات، آموزش و ترویج کشاورزی، ساری، ایران.

تاریخ دریافت: بهمن ۱۳۹۸

تاریخ پذیرش: خرداد ۱۳۹۹

## چکیده

دریای خزر یک سیستم لب‌شور و به لحاظ ترکیبات شوری آبی منحصربه‌فرد می‌باشد، به همین دلیل ارزیابی معیارهای آلاینده‌گی بر پایه کیفیت آب همین دریا در گذشته و حال قابل تصدیق است. در این پژوهش، اطلاعات طی سال‌های ۸۹-۱۳۸۷ جمع‌آوری شده و در غالب پروژه بررسی گردیده است. نتایج به‌دست آمده نشان داد، تغییرات غلظت سموم ارگانوکلره در محیط آبی با توجه به ورود آن از طریق رودخانه‌های منتهی به آن است و میزان غلظت آن در آب، در فصول و مناطق مختلف متفاوت می‌باشد. نتایج نشان داد، در زمستان ۱۳۸۷ غلظت ترکیبات سموم ارگانوکلره در محیط آبی روند افزایشی داشته است. در سال ۱۳۸۹ حداکثر میزان درصد سموم در فصول بهار، تابستان، پاییز و زمستان به ترتیب در نواحی میانی، شرق و غرب و حداکثر درصد ترکیبات سموم در نمونه‌های آب مناطق ناحیه شرق برابر ۷۵ درصد در فصل بهار مشاهده گردید. همچنین حداکثر غلظت سم ارگانوکلره متعلق به سم  $\alpha$ -Endosulfan با غلظت ۳/۸۶ میکروگرم بر لیتر بود که در منطقه نوشهر و در عمق ۵۰ متر ناحیه سطحی ثبت گردید. با توجه به نتایج، در شرایط حاضر میزان غلظت ترکیبات سموم کلره در دامنه مناسب و با فاصله از ساحل شرایط کیفی آب برای پرورش ماهی در قفس مناسب‌تر است. البته مواردی از غلظت‌های بالای آلودگی به سموم نیز مشاهده شده که مربوط به ورود آب از رودخانه‌ها بوده است. بنابراین، یکی از راه‌های عدم مواجهه با این فرآیند برقراری سازه‌های آبی‌پروری در فاصله مناسبی از ساحل و در اعماق بیش از ۵۰ متر می‌باشد.

**لغات کلیدی:** آلاینده سموم کلره، آب، رسوب، دریای خزر

\*نویسنده مسئول

## مقدمه

دریای خزر با توجه به موقعیت جغرافیایی، وسعت، وجود ذخایر زیستی (گیاهی، جانوری و شیلاتی) و غیر زیستی (وجود منابع نفت، گاز، شن و ماسه، نمک)، برخورداری از زیستگاه‌های پرندگان، وجود تالاب‌ها و خلیج‌ها، یکی از منحصربه‌فردترین دریاچه‌های بسته جهان است. براساس آمار سرشماری جهانی، میزان جمعیت هر روز در حال افزایش می‌باشد. برای افزایش محصولات کشاورزی و حاصلخیزی خاک از سموم کشاورزی استفاده می‌شود. طی سال‌های ۲۰۰۲-۱۹۹۹ حدود ۷۵ ترکیب سمی فعال در آژانس حفاظت محیط زیست امریکا ثبت گردید که بیش از نصف آنها جزء ترکیبات متعارف شیمیایی و مابقی آنها به ترکیبات شیمیایی ریسک‌پذیر تقلیل یافته هستند (Ware and Whitacre, 2004). حال با استفاده گسترده سموم و حاصلخیزکننده‌ها، بخش قابل ملاحظه‌ای از آنها سبب آغشته شدن غلات و حبوبات به قارچ‌کش‌ها، حشره‌کش‌ها و علف‌کش‌ها می‌شوند و با تداوم این امر، لایه‌های زمین، آبهای زیر زمینی و سطحی به میلیون‌ها تن مواد سمی و شیمیایی آلوده می‌گردند. با مخاطره افتادن دریا، نظم اکوسیستم دریایی دستخوش تغییرات می‌گردد و ادامه حیات ماهیان و آبزیان در آبهای آلوده دریا عملاً سلامت انسانها را با خطر جدی مواجه خواهد ساخت. سم کلره BHC (C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>Cl<sub>6</sub>) دارای ایزومرهای متفاوت از جمله  $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\delta$ ,  $\gamma$  می‌باشد که ایزومر گامای آن لیندین است. تحقیقات انجام شده نشان می‌دهد که سم مذکور عامل سرطان‌زایی برای موش‌ها و انسان‌هاست (Tomlin, 2000). سم DDE (C<sub>14</sub>H<sub>8</sub>Cl<sub>4</sub>) با از دست دادن یک کلر از گروه CCl<sub>3</sub> - از DDT مشتق گردیده است. همچنین در سواحل رومانیایی دریای سیاه بر روی رسوبات مطالعاتی صورت گرفت و نتایج نشان داد غلظت سموم ددت و لیندین به ترتیب ۰/۰۳۶ و ۰/۰۲ میلی‌گرم در کیلوگرم وزن خشک بوده است (Fillmann, 2002). مطالعاتی در زمینه باقی‌مانده سموم ارگانوکلره در آب، رسوب و ماهی از نوار ساحلی دریای خزر (آستارا تا بندرترکمن) و برخی از رودخانه‌های مهم استان طی دو دهه گذشته نظیر مناطق

ساحلی با اعماق کمتر از ۱۰ متر در چند دوره، در رودخانه‌های بابلرود، چالوس‌رود، شیروود، چشمه کیله تنکابن و رودخانه تجن صورت پذیرفت (شرکت مهندسی مشاور خزر آب، ۱۳۷۷؛ نجف‌پور و همکاران، ۱۳۸۴، ۱۳۸۶؛ لالوئی و همکاران ۱۳۷۵، ۱۳۸۳ و ۱۳۸۹؛ واردی و همکاران، ۱۳۸۹). تحقیقات نسبتاً کاملی در زمینه سموم کشاورزی ارگانوکلره در رودخانه‌های بابلرود (شش ایستگاه) و چالوس‌رود (چهار ایستگاه) در خصوص ترکیبات شیمیایی نظیر DDT, DDE، کلتان، ایزومرهای آلفا بنزن هگزا کلراید، بتا بنزن هگزا کلراید و لیندین طی یک سال در چهار فصل صورت پذیرفته است (نجف‌پور و همکاران، ۱۳۸۰). این تحقیق با هدف شناسایی مناطق مناسب برای آبی‌پروری در قفس در حوزه جنوبی دریای خزر انجام گردید.

## مواد و روش کار

در این مطالعه منطقه جنوبی دریای خزر و نمونه‌برداری با استفاده از کشتی گیلان طی سال‌های ۱۳۸۷، ۱۳۸۸ و ۱۳۸۹ در هشت نیم خط عمود بر ساحل آستارا، انزلی، سفیدرود، تنکابن، نوشهر، بابلسر، امیرآباد و ترکمن انجام شد. در هر ایستگاه، نمونه‌های آب در قسمت سطحی جمع‌آوری شد و پس از اختلاط کامل مقدار یک لیتر از آن جدا و در ظرف شیشه‌ای تیره‌رنگ قرار داد و با مواد آلی (هگزان نرمال) تثبیت گردید. نمونه تثبیت‌شده به آزمایشگاه منتقل و سپس در سه مرحله با افزودن حلال آلی (هگزان نرمال) با استفاده از شیکر و دکانتور، عمل جداسازی فاز آلی و فاز مایع صورت پذیرفت. در این مرحله، نمونه با استفاده از مواد شیمیایی، آب‌زدایی گردید و سپس با استفاده از روتاری اواپوراتور مقدار آن تا ۲ میلی‌لیتر تغلیظ گردید. نمونه با استفاده روش ۵۰۸ - US-EPA تغلیظ شد و به همراه نمونه شاهد مطابق نمونه مذکور، عمل تثبیت و جداسازی آن با افزودن استاندارد آماده گردید و سپس با استفاده از دستگاه GC-ECD با مدل Shimadzu-14 A، گاز حامل هلیوم و make up آن گاز ازت با خلوص ۹۹/۹۹۹ درصد می‌باشد. ستون مویی به طول ۲۵ متر با ضخامت فیلم ۰/۲۵ میکرون و با

پیرسون (Pearson) برای تعیین ضریب همبستگی ترکیبات در هر دو حالت  $p < 0.05$  و  $p < 0.01$  در نمونه‌های آب و رسوب در این تحقیق نیز استفاده شده است (Hastie and Tibshirani, 1990). برای مشخص شدن نرمال بودن داده‌ها، از آزمون‌های Kolmogorov-Smirnov و همچنین Shapiro-Wilk استفاده گردید. چون در اکثر موارد نرمال بودن داده‌ها مورد تایید قرار نگرفت، الزاماً برای تحلیل داده‌ها از روش‌های آماری غیر پارامتریک استفاده گردید.

### نتایج

#### سموم کلره در آب

تعداد ۱۶ سم ارگانوکلره شامل DDT، DDE، DDD، Endrin،  $\alpha$ -BHC، Heptachlor،  $\beta$ -BHC، Endosulfan،  $\beta$ -Endosulfan،  $\alpha$ -Endosulfan، Aldrin، heptachlor، Endrin aldehyde، sulfate، Lindane، epoxide یا (BHC- $\gamma$ ) در مطالعات سه دوره به طور مستمر اندازه‌گیری گردیدند که نتایج آنها به شرح ذیل است: در مطالعه سال ۱۳۸۷، حداکثر غلظت سموم ارگانوکلره در نمونه آب لایه‌های سطحی فصول بهار، تابستان، پاییز و زمستان برحسب میکروگرم بر لیتر در جدول ۱ ارائه شده است.

قطر داخلی ۰/۲۲ میلی‌متر که نوع فاز آن CPB1 غیر قطبی (EPA, 1995) می‌باشد، نمونه‌ها قرائت گردید. نمونه‌های رسوب از ایستگاه‌های ۱۰، ۵۰ و ۱۰۰ متری به‌وسیله گرب از بستر دریا از هشت ایستگاه به تعداد ۴۸ نمونه در فصول تابستان و زمستان برداشت گردید. نمونه‌های رسوب فریز درایر شد و در اوزان ۳-۵ گرم وزن گردید. نمونه رسوب در سیستم سوکسله قرار گرفت. سپس مراحل تغلیظ اولیه با دستگاه روتاری (Rotavapor-Buchi 142-Switzerland) و کلیناپ (Clean Up) آن با استفاده از ستون کروماتوگرام که شامل سیلیکاژن و نمک آبیگر می‌باشد، جهت آب‌زدائی و رنگ‌بری احتمالی نمونه انجام یافت. در مرحله بعد، عمل تغلیظ نمونه تا ۲cc با دستگاه روتاری صورت پذیرفت. در خاتمه ۲cc از نمونه نهائی جهت قرائت به‌وسیله دستگاه GC تغلیظ گردید (EPA, 1995).

#### روش تجزیه و تحلیل آماری داده‌ها

برای تجزیه و تحلیل آماری داده‌های سموم کلره، از نرم افزار SPSS نسخه ۱۱/۵ آزمون آماری غیر پارامتریک (Kruskal Walis) استفاده گردید. همچنین از روش

جدول ۱: حداکثر غلظت میکروگرم بر لیتر و تعداد ترکیبات در اعماق مختلف مناطق غربی، میانی و شرقی طی چهار فصل سال ۱۳۸۷  
Table 1: Maximum concentration of micrograms per liter and number of compounds in different depths of western, middle and eastern regions during the four seasons of 2008

نمونه آب	۵ متر			۱۰ متر			۵۰ متر					
	بهار	تابستان	پاییز	بهار	تابستان	پاییز	بهار	تابستان	پاییز			
حداکثر غلظت (میکروگرم بر لیتر)	۵/۴	۰/۵۰	۱۸/۶	۶۰۰۳	۲/۲	۸/۴	۲/۲	۱۱۶۵	۳/۶	۱۲/۹	۱۳	۷۲۷
تعداد سم در غرب	۱۴	۵	۱	۱۶	۳	۱۳	۱۳	۳	۱۶	۱۶	۵	۳
تعداد سم در میانی	۱۵	۵	۱۶	۱۰	۱۶	۱۴	۱۶	۷	۱۴	۱۵	۱۶	۳
تعداد سم در شرق	۱۴	۵	۵	۵	۱۳	۶	۱۴	۵	۱۳	۱۶	۱۳	۳

سموم ارگانوکلره، روندی رو به رشد را نشان داده است و بیشترین غلظت آلودگی (۶۰۰۳ ppb) در فصل زمستان در عمق ۵ متر ثبت گردید. در مطالعه سال ۱۳۸۸، حداکثر غلظت سموم ارگانوکلره در نمونه آب لایه‌های

نتایج به‌دست آمده در مطالعه سال ۱۳۸۷ نشان داد که در نمونه‌های آب تمامی ایستگاه‌ها از ساحل به اعماق بالا، غلظت سموم ارگانوکلره روندی افزایشی داشته است. سهم حداکثر مشارکت درصدی ترکیبات و تعداد ترکیبات

سطحی فصول بهار، تابستان، پاییز و زمستان برحسب میکروگرم برلیتر در مشاهده گردید (جدول ۲).

جدول ۲: حداکثر غلظت میکروگرم بر لیتر و تعداد ترکیبات در اعماق مختلف مناطق غرب، میانی و شرق طی چهار فصل سال ۱۳۸۸  
Table 2: Maximum concentration of micrograms per liter and number of compounds in different depths of western, middle and eastern regions during the four seasons of 2009

نمونه آب	۱۰ متر				۵۰ متر				۱۰۰ متر			
	بهار	تابستان	پاییز	زمستان	بهار	تابستان	پاییز	زمستان	بهار	تابستان	پاییز	زمستان
حداکثر غلظت	۵/۰۳	۱/۹۱	۰/۶	۰/۵	۳/۰۸	۰/۷	۰/۲	۲/۳	۳۱/۴	۰/۸۳	۰/۵	۵/۳۲
تعداد سم غرب	۱۲	۶	۳	۵	۱	۱۵	۳	۲	۱۴	۳	۲	۱
تعداد سم میانی	۱۲	۲	۵	۹	۱۶	۲	۳	۴	۱۵	۳	-	۱۵
تعداد سم شرق	۹	-	-	۵	۶	۲	-	۲	۱۱	۲	--	۱۴

نتایج نشان داد که در نمونه‌های آب لایه سطحی، سموم ارگانوکلره در نمونه آب لایه های سطحی فصول بهار، تابستان، پاییز و زمستان برحسب میکروگرم برلیتر، مشاهده گردید (جدول ۳).  
بیشترین غلظت آلودگی (۳۱/۴ ppb) در فصل بهار در عمق ۱۰۰ متر بود. در مطالعه سال ۱۳۸۹، حداکثر غلظت

جدول ۳: حداکثر غلظت میکروگرم بر لیتر و ترکیبات در اعماق ۵، ۱۰ و ۵۰ متری مناطق غرب، میانی و شرق طی چهار فصل سال ۱۳۸۹  
Table 3: Maximum concentration of micrograms per liter and compounds at depths of 5, 10 and 50 meters in the western, middle and eastern regions during the four seasons of 2010

نمونه آب	۱۰ متر				۵۰ متر				۱۰۰ متر			
	بهار	تابستان	پاییز	زمستان	بهار	تابستان	پاییز	زمستان	بهار	تابستان	پاییز	زمستان
حداکثر غلظت (میکروگرم بر لیتر)	۲۰/۸	۳/۱	۱	۰/۳۳	۴/۶	۳/۹	۲۲/۳	۰/۴۴	۲/۹	۱/۱	۲/۴	۱
تعداد سم غرب	۱۲	۵	-	۳	۶	۶	۲	۱	۹	۹	۱	-
تعداد سم میانی	۹	۹	۱	-	۱۰	۹	۲	-	۱۲	۱۴	۱	۱
تعداد سم شرق	۸	۱۰	-	-	۵	۱۰	۱	-	۶	۹	۱	-

نتایج نشان داد که در نمونه‌های آب لایه سطحی، بیشترین غلظت آلودگی (۲۲/۳ میکروگرم بر لیتر) در فصل پاییز در عمق ۵۰ متر بوده است.

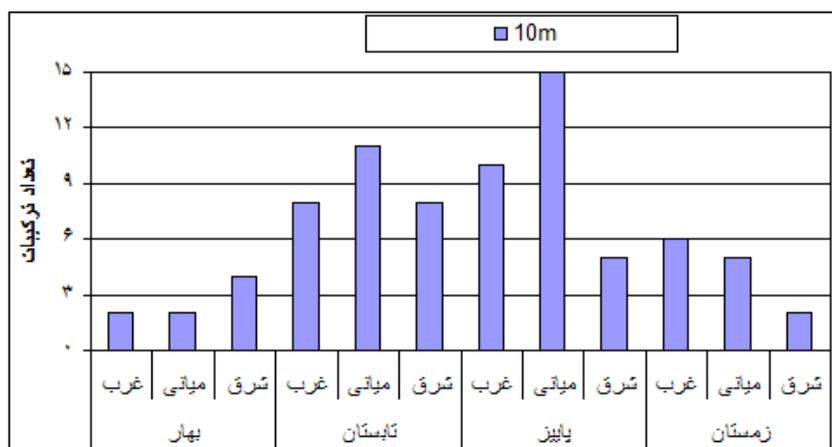
### سموم کلره در رسوبات

به ترتیب برابر ۲، ۲ و ۴ ترکیب (بهار)، ۸، ۱۱ و ۸ ترکیب (تابستان)، ۱۰، ۱۵ و ۵ ترکیب (پاییز) و ۶، ۵ و ۲ ترکیب (زمستان) مشاهده گردید (شکل ۱).  
در مطالعه سال ۱۳۸۸، حداکثر غلظت سموم ارگانوکلره در نمونه‌های رسوبات طی دو فصل (تابستان) و فصل (زمستان) در بستر دریا به ترتیب ایستگاه ۱۰ متر مناطق نوشهر و انزلی برابر ۵ و ۴/۹ میلی گرم بر کیلوگرم، ایستگاه ۵۰ متر مناطق سفیدرود و انزلی برابر ۳/۸ و ۳/۷ میلی گرم بر کیلوگرم و ایستگاه ۱۰۰ متر مناطق بابلسر و تنکابن برابر ۲/۶ و ۳/۱ میلی گرم بر کیلوگرم مشاهده گردید. در نمونه‌های رسوبات بستر دریا، حداکثر تعداد سموم نواحی

در مطالعه سال ۱۳۸۷، حداکثر غلظت سموم ارگانوکلره در رسوبات در فصول بهار، تابستان، پاییز و زمستان به ترتیب در مناطق ترکمن، تنکابن، بابلسر و تنکابن برابر ۲۶۵، ۲۹، ۳۳ و ۳۲ میلی گرم بر کیلوگرم در بستر با عمق ۱۰ متر مشاهده گردید. حداکثر تعداد سموم مشاهده شده در رسوبات نواحی غرب، میانی و شرق با عمق ۱۰ متر

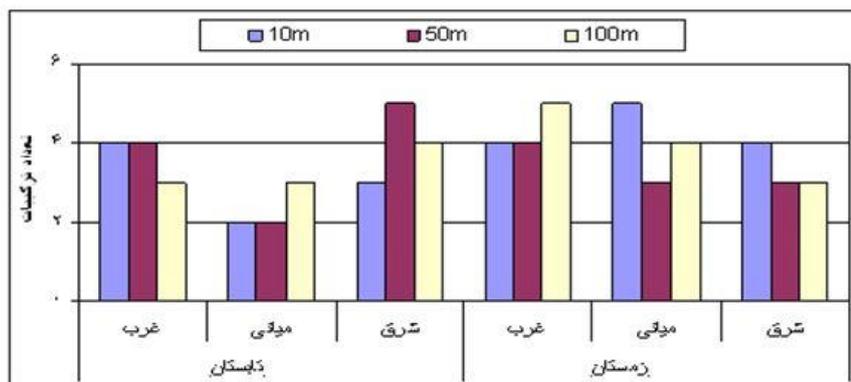
شرق به ترتیب در ایستگاه‌های ۱۰ متر (۴، ۵ و ۴ ترکیب)، ۵۰ متر (۴، ۳ و ۳ ترکیب) و ۱۰۰ متر (۵، ۴ و ۳ ترکیب) مشاهده گردید (شکل ۲).

غرب، میانی و شرق به ترتیب در ایستگاه‌های ۱۰ متر (۴، ۲ و ۳ ترکیب)، ۵۰ متر (۴، ۲ و ۵ ترکیب) و ۱۰۰ متر (۳، ۳ و ۴ ترکیب) در فصل (تابستان) مشاهده گردید. در فصل زمستان، حداکثر تعداد سموم نواحی غرب، میانی و



شکل ۱: تعداد ترکیبات سموم در عمق ۱۰ متر نواحی غرب، میانی و شرق نمونه‌های رسوب طی چهار فصل سال ۱۳۸۷

Figure 1: Number of pesticide compounds at a depth of 10 m in the western, middle and eastern regions of sediment samples during the four seasons, 2008.



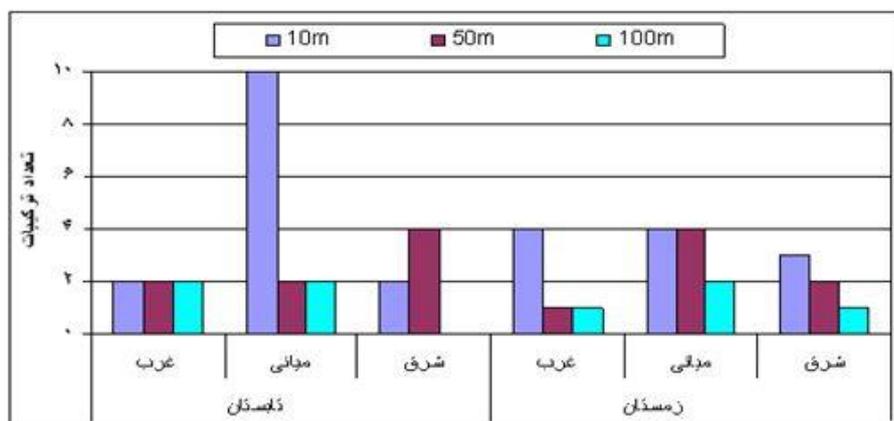
شکل ۲: تعداد سموم در نمونه‌های رسوب اعماق ۱۰، ۵۰ و ۱۰۰ متر نواحی غرب، میانی و شرق در سال ۱۳۸۸

Figure 2: Number of toxins in sediment samples at depths of 10, 50 and 100 meters in the western, middle and eastern regions of 2009

در ۲/۳ و ۲۸ میلی‌گرم بر کیلوگرم مشاهده گردید. در نمونه‌های رسوبات دریا، حداکثر تعداد سموم نواحی غرب، میانی و شرق به ترتیب در ایستگاه‌های ۱۰ متر (۲، ۱۰ و ۲ ترکیب)، ۵۰ متر (۲، ۲ و ۴ ترکیب) و ۱۰۰ متر (۲، ۲ و صفر ترکیب) در فصل تابستان مشاهده گردید. در فصل زمستان، حداکثر تعداد سموم نواحی غرب، میانی و شرق

در مطالعه سال ۱۳۸۹، حداکثر غلظت سموم ارگانوکلره در نمونه‌های رسوبات طی دو فصل تابستان و فصل زمستان در بستر دریا به ترتیب ایستگاه ۱۰ متر مناطق ترکمن و آستارا ۳/۱ و ۳۷/۱ میلی‌گرم بر کیلوگرم، ایستگاه ۵۰ متر مناطق بابلسر و بابلسر برابر ۳/۱ و ۴۷/۷ میلی‌گرم بر کیلوگرم و ایستگاه ۱۰۰ متر مناطق بابلسر و تنکابن برابر

به ترتیب در ایستگاه‌های ۱۰ متر (۴، ۴ و ۳ ترکیب)، ۵۰ متر (۱، ۲ و ۴ ترکیب) و ۱۰۰ متر (۱، ۲ و ۱ ترکیب) مشاهده گردید (شکل ۳).



شکل ۳: تعداد سموم در نمونه‌های رسوب اعماق ۱۰، ۵۰ و ۱۰۰ متر نواحی غرب، میانی و شرق در سال ۱۳۸۹

Figure 3: Number of toxins in sediment samples at depths of 10, 50 and 100 meters in the western, middle and eastern parts of 2010

کاهش روبرو بوده است. مقایسه فصلی میزان درصد ترکیبات سموم مناطق هشت‌گانه مطالعه ۱۳۸۹ با داده‌های دوره‌های ۱۳۸۷ و ۱۳۸۸ نشان داد، تغییرات در فصول پاییز و زمستان با روند کاهش بیش از ۸۰-۳۰ درصدی تعداد ترکیب روبرو بوده است (جدول ۴).

### بحث

مطالعه سال ۱۳۸۹ نشان داد، میزان درصد ترکیبات کلره در ایستگاه‌های سطحی ساحلی تا اعماق بالا در فصول بهار و تابستان در مقایسه با درصد دوره‌های ۱۳۸۷، ۱۳۸۸ و ۱۳۷۸ در سواحل جنوبی دریای خزر، با روندی کاملاً

جدول ۴: درصد سموم در چهار فصل، سالهای مختلف در نیم خط‌های منطقه جنوبی دریای خزر

Table 4: Percentage of toxins in four different seasons-years in the southern half of the Caspian Sea

سالانه	فصل				سال مطالعه
	زمستان	پاییز	تابستان	بهار	
۱۰۰	۱۰۰	۱۰۰	۱۰۰	۱۰۰	۱۳۷۸
۱۰۰	۱۰۰	۱۰۰	۱۰۰	۱۰۰	۱۳۸۷
۸۵	۹۴	۵۰	۹۴	۱۰۰	۱۳۸۸
۵۷	۱۹	۱۹	۹۴	۹۴	۱۳۸۹

نسبت به داده‌های سال‌های ۱۳۸۲ و ۱۳۸۷ کمتر بوده است (جدول ۵). داده‌های فصول پاییز و زمستان مطالعه ۱۳۸۹ در مقایسه با داده سال‌های ۱۳۸۸، ۱۳۸۷ و ۱۳۷۸ در عمق ۱۰ متری مناطق ساحلی نشان داد که میزان آن به شدت رو به کاهش بوده است. حداکثر میزان درصد

دامنه تغییرات میزان درصد سالانه باقی‌مانده سموم ارگانوکلره در مناطق هشت‌گانه مطالعه ۱۳۸۹ در مقایسه با داده سال‌های ۱۳۸۸، ۱۳۸۷ و ۱۳۷۸ نشان داد که میزان آن به ترتیب ۲۸، ۴۷ و ۴۷ درصد، روندی رو به کاهش داشته است. تعداد ترکیبات در مطالعه ۱۳۸۹

افزایش غلظت غیر قابل پیش‌بینی سموم به واسطه بارش شدید و مدام باران و شستشوی خاک و نفوذ آن به مناطق ساحلی منطقه جنوبی دریای خزر در زمستان ۱۳۸۷ بوده است. در مطالعه ۱۳۸۹، حداکثر درصد ترکیبات سموم در نمونه‌های آب مناطق ناحیه شرق برابر ۷۵ درصد در فصل بهار مشاهده گردید.

سموم در تحقیق ۱۳۸۹ در فصول بهار، تابستان، پاییز و زمستان به ترتیب در نواحی میانی، شرق و غرب مشاهده گردید. مقایسه غلظت ترکیبات در ایستگاه‌های سطحی با اعماق ۱۰ متر در سال ۱۳۸۸ نسبت به سال ۱۳۸۷ نشان داد که با کاهش تراکم روبرو بوده ولی در ایستگاه‌های اعماق ۱۰۰ متر رشد قابل ملاحظه‌ای داشته که نشانگر نفوذ احتمالی سموم از اعماق کم به اعماق بالا، به علت

جدول ۵: درصد ترکیبات سموم در مناطق غرب، میانی و شرق (چهار فصل) در ۴ دوره، مناطق جنوبی دریای خزر  
Table 5: Percentage of toxin compounds in the western, middle and eastern regions (four seasons) in 4 periods, southern regions of the Caspian Sea

فصل				مناطق	سال مطالعه
زمستان	پاییز	تابستان	بهار		
۸۸	۱۰۰	۸۸	۱۰۰	غرب	۱۳۷۸ (۸ ترکیب)
۷۵	۸۸	۸۸	۱۰۰	میانی	
۱۰۰	۸۸	۷۵	۱۰۰	شرق	
۱۰۰	۱۰۰	۱۰۰	۹۴	غرب	۱۳۸۷ (۱۶ ترکیب)
۳۸	۳۱	۹۴	۱۰۰	غرب	۱۳۸۸ (۱۶ ترکیب)
۱۰۰	۳۸	۳۸	۱۰۰	میانی	
۹۴	--	۲۵	۸۸	شرق	
۱۹	۱۳	۶۹	۸۱	غرب	۱۳۸۹ (۱۶ ترکیب)
۶	۶	۹۴	۹۴	میانی	
-	۱۹	۷۵	۷۵	شرق	

۵۰ متر (تابستان) برابر ۳/۸۶ میکروگرم بر لیتر در منطقه نوشهر ناحیه میانی ( $\alpha$ -Endosulfan) مشاهده گردید که در مقایسه با تحقیقات سال ۱۳۸۸، در ناحیه میانی (منطقه تنکابن- $\delta$ -BHC) حدود ۶ برابر بیشتر از ( $\mu\text{g/l}$ ) ۰/۶۷، نسبت به مطالعه سال ۱۳۸۷، در ناحیه شرق (منطقه امیرآباد-Dieldrin) حدود ۳/۳ برابر کمتر از ( $\mu\text{g/l}$ ) ۱۲/۸۵، لذا حداکثر غلظت ناحیه میانی این مطالعه نسبت به نواحی میانی و شرق در دو تحقیق دیگر به ترتیب با روند افزایش زیاد و کاهش روبرو بوده است (جدول ۵). بر طبق پژوهش دانه‌کار و مجنونیان (۱۳۸۲) معیار اکولوژیک که در آن زیستگاه و گستره آن مطرح می‌باشد، دارای سهم از کل ۶۶ درصد بوده است که بیانگر نقش و

در پژوهش ۱۳۸۹، حداکثر غلظت سم ارگانوکلره در مناطق با ایستگاه‌های سطحی به عمق ۱۰ متر (فصل تابستان) در میان مناطق غرب، میانی و شرق حوزه جنوبی دریای خزر برابر ۳/۰۷ میکروگرم بر لیتر در منطقه تنکابن (ناحیه میانی-Endrin) مشاهده گردید که در مقایسه با تحقیقات سال ۱۳۸۸، در ناحیه میانی (منطقه تنکابن- Aldrin) برابر ۳۷ درصد بیشتر ( $\mu\text{g/l}$ ) ۱/۹۱ بوده (واردی و همکاران، ۱۳۸۹) و لذا حداکثر غلظت در منطقه میانی مطالعه ۱۳۸۹ نسبت به ناحیه میانی در دو تحقیق دیگر با افزایش بیشتری روبرو بوده است. در مطالعه ۱۳۸۹، حداکثر غلظت سم ارگانوکلره در بین نواحی غرب، میانی و شرق در مناطق با ایستگاه‌های سطحی به عمق

در ساحل فدرال روسیه میزان ترکیب DDT بیشتر از سایر ترکیبات ارگانوکلره می‌باشد. بر طبق نتایج این محققین، میانگین مقادیر DDD، DDT و DDE در رسوبات دریای خزر به ترتیب 1,1300 pgg-1، 7400 pgg-1 و 34001 بوده است (منصوری و همکاران، 1395).

سموم ارگانوکلره در رسوبات پژوهش 1389 نشان داد، حداکثر درصد حضور ترکیبات  $\delta$ -BHC و Heptachlor در رسوبات عمق 10 متر برابر 62/5 درصد مناطق هشت‌گانه در فصل تابستان که در مقایسه با پژوهش سال 1388، کاهش 25 درصدی مناطق و یک ترکیب بیشتر (87/5 درصد،  $\alpha$ -BHC) (نجف‌پور و همکاران، 1391) و نسبت به مطالعه سال 1387، کاهش 12/5 درصدی مناطق و یک ترکیب کمتر (87/5 درصد، aldrin) (واردی و همکاران، 1389) با روند کاهش درصدی مناطق روبرو بوده است. در پژوهش 1389، حداکثر درصد حضور ترکیب epoxide Heptachlor در رسوبات ایستگاه‌های با عمق‌های 50 و 100 متر برابر 100 درصد مناطق در فصل زمستان بوده که در مقایسه با پژوهش سال 1388 در رسوبات اعماق مذکور با افزایش 25 درصدی مناطق و با یک سم ارگانوکلره (75 درصد،  $\alpha$ -BHC) (نجف‌پور و همکاران، 1391) که با روند افزایش درصدی مناطق و برابری ترکیب روبرو بوده است. سموم ارگانوکلره در رسوبات پژوهش 1389 نشان داد، حداکثر غلظت سم ارگانوکلره در رسوبات عمق 10 متر فصل (زمستان) نواحی غرب، میانی و شرق برابر 37/08 میلی‌گرم بر کیلوگرم در منطقه آستارا (ناحیه غرب- Heptachlor) مشاهده گردید که در مقایسه با تحقیقات سال 1388، در ناحیه غرب (منطقه انزلی-  $\alpha$ -BHC) حدود 7/5 برابر بیشتر از (4/92 mg/kg) نسبت به مطالعه سال 1387، در ناحیه میانی (منطقه تنکابن- aldrin) حدود 13 درصد بیشتر از (32/12 mg/kg) می‌باشند. در نتیجه، حداکثر غلظت ناحیه غرب در مطالعه نسبت به نواحی شرق و میانی در دو تحقیق دیگر با روند افزایشی روبرو بوده است. در پژوهش 1389، حداکثر غلظت سم ارگانوکلره در رسوبات در ایستگاه‌ها به عمق 50 متر (فصل زمستان) نواحی غرب، میانی و شرق برابر 47/74 میلی‌گرم بر کیلوگرم در

اهمیت زیستگاه در پهنه‌بندی و طبقه‌بندی مناطق حساس می‌باشد. از آنجایی که در زیستگاه نقش پارامترهای محیطی و آلاینده‌ها بسیار حائز اهمیت می‌باشد، آگاهی و داشتن داده‌های اکولوژیک نقش‌آفرینی خواهد کرد. مطابق با تحقیقات شریفی‌پور و دانه‌کار (1386)، آلودگی، تغییر و تبدیل نواحی ساحلی به قدری گسترش یافته که آنها را با آینده نامعلومی مواجه کرده است. بنابراین، جهت بررسی این آلودگی‌ها در مناطق حساس دریایی براساس IMO/MPEC نیاز به پایش در نوار ساحلی جهت طبقه‌بندی آنها ضروری می‌باشد.

براساس استانداردهای اروپا و آژانس حفاظت محیط زیست امریکا (EPA, 1992)، ترکیباتی نظیر  $\gamma$ -BHC،  $\delta$ -DDD، dieldrin، aldrin، heptachlor epoxide، BHC،  $\alpha$ -BHC، DDE که در این مطالعات مشاهده شدند، جزو گروه B2 محسوب و احتمالاً این ترکیبات می‌توانند جزو عوامل سرطان‌زای انسان محسوب گردند (EPA, 2004). در مقابل ترکیبات ارگانوکلره نظیر  $\beta$ -endosulfan، endosulfan sulfat،  $\alpha$ -endosulfan، endrin، endrin، aldehyde که در نمونه‌های آب دریای خزر مشاهده شدند، جزو گروه D بودند و غیر محتمل است که این ترکیبات جزو عوامل سرطان‌زایی انسان محسوب گردند (EPA, 2004). مطالعات گذشته حاکی از این است که سموم مورد استفاده در فعالیتهای کشاورزی می‌تواند از طریق آب به ساقه‌های گیاهان و سبزیجات نفوذ نماید (Van den Berg et al., 1999). این سموم در بافت ماهی نیز تجمع می‌کنند (Turgut, 2003) و دارای این قابلیت می‌باشند که اکوسیستم‌های زیست‌محیطی را تهدید جدی نمایند و سلامتی انسان‌ها را به مخاطره اندازند.

Mora و همکاران (2004) مهم‌ترین ترکیبات ارگانوکلره شامل DDD، DDT و DDE را در رسوبات دریای خزر مورد بررسی قرار دادند و مشاهده نمودند که میزان آلودگی در ارتباط با این ترکیبات در سواحل آذربایجان بسیار بیشتر از سایر سواحل دریای خزر بوده است. همچنین بیان نمودند که در سواحل ایران، میزان ترکیب DDE و

بیشتر از (۳/۷۰ mg/kg) می‌باشند. در نتیجه، حداکثر غلظت ناحیه میانی مطالعه ۱۳۸۹ نسبت به ناحیه غرب در تحقیق دیگر با روند افزایشی روبرو بوده است (جدول ۶).

منطقه بابلسر (منطقه میانی Heptachlor epoxide) مشاهده گردید که در مقایسه با تحقیقات سال ۱۳۸۸، در ناحیه غرب (منطقه انزلی -  $\alpha$ -BHC) حدود ۱۳ برابر

جدول ۶: مقادیر سموم ارگانوکلره در استاندارد EPA و WHO (۲۰۰۰) و استاندارد ملی ایران ۱۰۵۳

Table 6: Organochlorine toxin levels in EPA and WHO standards and Iranian national standard 1053

ترکیبات	حداکثر مجاز برخی از آفت کشها در آب آشامیدنی mg/L	ماکزیمم مقدار کل آلودگی اعلام شده از سوی EPA و WHO
4,4-DDT	۰/۰۰۱	$\Sigma$ DD100 ng/ml
Endosulfan Sulfate- Endosulfanll	-	$\Sigma$ enII+I30ng/ml
4,4-DDD-4,4DDE	-	$\Sigma$ DD100 ng/ml
Endrin aldehyde	-	$\Sigma$ End20 ng/ml
Endrin	۰/۰۰۰۳	$\Sigma$ End20 ng/ml
Dieldrine	۰/۰۰۰۰۳	$\Sigma$ di+al 30 ng/ml
Endosulfan I	-	$\Sigma$ enII+I30ng/ml
Heptachlor epoxide- Heptachlor	-	$\Sigma$ hep100 ng/ml
Aldrin	۰/۰۰۰۰۳	$\Sigma$ di+al 30 ng/ml
&-BHC- Y-BHC(Lindane)- $\beta$ -BHC - $\alpha$ -BHC	-	$\Sigma$ BHC 4 ng/ml

### تشکر و قدردانی

این تحقیق بخشی از گزارش نهایی بررسی آلاینده های زیست محیطی در معرفی مکان پهای مناسب جهت استقرار قفس در منطقه جنوبی دریای خزر با کد ۹۲۰۰۴-۹۲۵۶-۱۲-۷۶-۱۴ می باشد که بوسیله موسسه تحقیقات علوم شیلاتی کشور به تصویب رسید. از ریاست محترم موسسه تحقیقات علوم شیلاتی کشور قدردانی میشود. از مسئولین محترم اداره کل شیلات استان مازندران جهت همکاری و عقد قرارداد برای اجرای این پروژه تشکر می گردد. از همکاران محترم در بخش اکولوژی که پشتیبانی شایسته ای را داشتند سپاسگزاری می نمایم.

### منابع

دانه کار، ا. و مجنونیان، ه.، ۱۳۸۳. معیارهای پیشنهادی برای ارزیابی مناطق ساحلی - دریایی به منظور تعیین

در تحقیق نجفپور و همکاران (۱۳۸۰) مشخص گردید که غلظت قابل تحمل د.د.ت در آب شیرین به ترتیب برای گیاهان آبی، بی مهرگان آبی، ماهیان آب شیرین و پرندگان ۰/۰۱، ۰/۱، ۲ و ۱۰ میلی گرم در لیتر است. غلظت قابل تحمل در آب دریا به ترتیب برای پلانکتون، بی مهرگان آبی، ماهیان دریایی و پرندگان ماهیخوار ۰/۵، ۰/۱، ۰/۱ و ۱۰ میلی گرم در لیتر است.

در بررسی آلاینده های زیست محیطی و مقایسه با استانداردها، مشاهده می شود که در شرایط حاضر در دامنه مناسب آبی پروری دریایی می باشد و با فاصله از ساحل، شرایط کیفی آب برای پرورش ماهی در قفس مناسب تر است. البته مواردی از غلظت های بالای آلودگی نیز مشاهده شده است که مربوط به ورود آب از رودخانه ها (سموم کلره کشاورزی) بوده است. یکی از راه های عدم مواجهه با این فرآیند، برقراری سازه های آبی پروری در فاصله مناسبی از ساحل و در اعماق بیش از ۲۰ متر می باشد.

- مناطق تحت حفاظت ساحلی- دریایی ایران. مجله محیط شناسی، شماره ۳۵، ۳۲-۹.
- شرکت مهندسی مشاور خزر آب، ۱۳۷۷، مطالعه طرح مهندسی و ساماندهی رودخانه تجن، کیفیت آب و آثار زیست محیطی، شرکت سهامی آب منطقه‌ای مازندران و گلستان، ص ۸۳.
- شرفی پور، ر. و دانه‌کار، ا.، ۱۳۸۶. پهنه بندی سواحل منطقه آزاد چابهار براساس ملاحظات زیست محیطی. ماهنامه بندر و دریا، (پیاپی ۱۴۲)، ۷۳-۷۰.
- لالوئی، ف.، موسوی، م.، نجف‌پور، ش.، حسینی، ع.، نصراله زاده ساروی، ح.، ابو، م.، نادری، م.، افراپی، م.ع. و کیهان‌ثانی، ع.ر.، ۱۳۷۵. بررسی جامع رودخانه تنکابن، انتشارات موسسه تحقیقات شیلات ایران. ۰۹-۰۷۱۰۲۱۴۰۰۰-۷۵.
- لالوئی، ف.، پیری، م.، نگارستان، ح.، شفیع‌پور، م.م.، زلفی‌نژاد، ک. و کیهان‌ثانی، ع.ر.، ۱۳۸۳. پروژه هیدرولوژی و هیدروبیولوژی و آلودگی های زیست محیطی اعماق کمتر از ۱۰ متر حوضه جنوبی دریای خزر ۷۸-۱۳۷۷، موسسه تحقیقات شیلات ایران. ۰۶-۰۷۱۰۲۱۴۰۰۰-۷۷.
- لالوئی، ف.، روحی، ا.، واحدی، ف.، نصراله زاده ساروی، ح.، صفری، ر.، یعقوب زاده، ز.، مخلوق، آ.، سلیمانی رودی، ع.، واردی، س.ا.، گنجیان، ع.، رستمیان، م.ت.، نجف‌پور، ش.، سالاروند، غ.ر.، امانی، ق.ب.، مکرمی، ع. و قاسمی، س.، ۱۳۸۹. هیدرولوژی و هیدروبیولوژی و آلودگی های زیست محیطی اعماق ۱۰ تا ۱۰۰ متر حوضه جنوبی دریای خزر. انتشارات موسسه تحقیقات شیلات ایران. ۸۳۰۸۳-۰۴۰۰۰-۲۰۰۰۰-۲-۰۳۲.
- منصوری، ب.، نصراله زاده ساروی، ح.، خوشباور رستمی، ح.ع.، حامی طبری، ا.، محمد خانی، ح.، واردی، ا. و نجف‌پور، ش.، ۱۳۹۵. مطالعه و بررسی منابع آلاینده خلیج گرگان. انتشارات موسسه تحقیقات شیلات ایران. ۸۹۱۹۹-۸۹۱۸-۱۲-۷۷-۱۴ ص ۵۲
- نجف‌پور، ش.، نصراله‌زاده ساروی، ح. و پرداختی، ۱۳۸۰. تعیین برخی از سموم کشاورزی کلره در آب رودخانه های بابلرود، چالوس و مصب آنها. انتشارات موسسه تحقیقات شیلات ایران. ۰۱-۰۷۱۰۲۱۴۰۰۰-۷۴ ص ۸۳.
- نجف‌پور، ش.، نصراله زاده ساروی، ح.، هاشمیان، ع.، مخلوق، آ. افراپی، م.ع.، ربانی، م.، احمدی، م.ر. و تکمیلیان، ک.، ۱۳۸۴. مطالعات تکمیلی لیمولوژیکی روخانه شیروود (غرب استان مازندران- ۸۱) انتشارات موسسه تحقیقات شیلات ایران. ۰۴-۰۷۱۰۲۴۲۰۰۰-۷۲.
- نجف‌پور، ش.، واردی، ا.، روحی، ا.، گنجیان، ع.، موسوی، م.، افراپی، م.ع.، یوسفیان، م.، ربانی، م. و کیهان‌ثانی، ع.ر.، ۱۳۸۶. بررسی مستمر (Monitoring) روخانه شیروود (غرب استان مازندران- ۷۹) انتشارات موسسه تحقیقات شیلات ایران. ۰۲-۰۷۱۰۲۱۴۰۰۰-۷۶.
- نجف‌پور، ش.، پورنگ، ن.، پورغلام، ر.، فارابی، م.و.، واردی، ا.، نصراله زاده ساروی، ح.، غلامی‌پور، س.، یونسی‌پور، ح.، علومی، ی.، رضایی، م.، نصراله تبار، ع. و احمد نژاد، ا.، ۱۳۹۲. پروژه بررسی آلاینده‌های زیست محیطی (سموم ارگانوکلره، فلزات سنگین، هیدروکربورهای نفتی و سورفاکتانت) در سواحل منطقه جنوبی دریای خزر. ساری: پژوهشکده اکولوژی دریای خزر، ۸۸۰۳۴-۸۸۰۱-۱۲-۷۶-۱۲ ص ۳۰۶.
- واردی، ا.، نصراله زاده ساروی، ح.، نجف‌پور، ش.، واحدی، ف.، غلامی‌پور، س.، یونسی‌پور، ح.، علومی، ی.، طالشیان، ح. و احمد نژاد، ا.، ۱۳۸۹. پروژه بررسی آلاینده‌های زیست محیطی (فلزات سنگین، هیدروکربورهای نفتی، سورفاکتانت ها و سموم کشاورزی) در سواحل جنوبی دریای خزر. ساری: پژوهشکده اکولوژی دریای خزر، ۸۶۰۸۸-۸۶۰۵-۱۲-۷۶-۱۲ ص ۵۸.

- EPA, 1992.** National Survey of Pesticide in drinking water wells. Phase II Report EPA 570/9- 91-020, National Technical Information Service, Spring-field, VA.
- EPA, 1995.** US Environmental Protection Agency. Pesticides Module Method # 508, Washington, DC.
- EPA, 2004.** Chemicals Evaluated for Carcinogenic Potential Science Information Management Branch Health Effects Division Office of Pesticide Programs U.S. Environmental Protection Agency July 19, 2004.
- Fillmann, G., Readman, J.W., Tolosa, I., Bartocci, J., Villeneuve, J.-P., Cattini, C. and Mee, L.D., 2002.** Persistent organochlorine residues in sediments from the Black Sea. *Marine Pollution Bulletin*, 44: 122-133.
- Hastie, T. and Tibshirani, R., 1990.** Generalized Additive Models. Chapman and Hall, London 44:122-133.
- Mora, S., Villeneuve, J.P., Sheikholeslami, M.R., Cattini, Ch., and Tolosa, I., 2004.** Organochlorinated compounds in Caspian Sea sediments. *Marine Pollution Bulletin*, 48: 30-43.
- Tomlin, C., 2000.** The Pesticide Manual, Incorporating the Agrochemical Handbook, 12th Edition. Crop protection Publication; British Crop Protection Council and the Royal Society of Chemistry, Cambridge V, 31(1): 200-212.
- Turgut, C., 2003.** The contamination with organochlorine pesticides and heavy metals in surface water in Menderes River in Turkey, 2000-2002. *Env. International* 29: 29- 32.
- Van den Berg, F., Kubiak, R., Benjey, W.G., Majewski, M.S., Yates, S.R., Reever, G.L., Smelt, J.H. and van der Linden, A.M.A., 1999.** Emission of pesticides into the air, water. *Air and Soil Pollution*, 115: 195-218.
- Ware, G.W. and Whitacre, D.M., 2004.** The Pesticide Book, 6<sup>th</sup> ed., Willoughby, OH: MeisterPro Information Resources, PP 98.
- WHO/ UNEP/WB, 2000.** Health risks from pollution, p. 20 (World Health Organization United Nations Development Program World Bank).

## Investigation of changes in organochlorine pesticides and its comparison with previous decades in the southern region of Caspian Sea

Younesipour H.<sup>1\*</sup>; Nasrollahzadeh Saravi H.<sup>1</sup>; Afraei Bandpei M.A.<sup>1</sup>; Najafpour S.<sup>1</sup>;  
Gholamipour Y.<sup>1</sup>; Ahmadnejad A.<sup>1</sup>; Rezaei M.<sup>1</sup>

\* hnsaravi@gmail.com.com

1-Caspian Sea ecology Research Center, Iranian Fisheries Science Research Institute, Agriculture Research, Education and Extension Organization, Sari, Iran

### Abstract

The Caspian Sea is a unique brackish system in terms of water salinity, so evaluation of pollution criteria based on the water quality of the same sea is past and present. In this study, information was collected from 2008 to 2010 and analyzed during the project during these years, sampling of eight transects shorelines was performed seasonally at stations 10, 20, 50 and 100 m of depth in two summer and winter seasons for water and sediment. The results showed that the concentration of organochlorine toxins in the aquatic environment depends on its entry through the rivers leading to it and its concentration in water varies in different seasons and regions. The results showed that the concentration of organochlorine pesticides in the aquatic environment increased in winter of 2008 with the highest percentage of pesticides in spring, summer, autumn and winter in middle, middle, east and west and maximum percentages, respectively. Toxins were found in the water samples of the eastern part of the region by 75% in spring. Also the maximum concentration of organochlorine toxin belonged to  $\alpha$ -Endosulfan toxin with a concentration of 3.86 $\mu$ g/l which was recorded in Nowshahr at 50 m depth of surface water. Conclusion: In the current situation, the concentration of chlorine toxin compounds in the appropriate range and distance from the shore of water quality conditions is more suitable for fish farming in cages. Therefore, it is suggested to consider the establishment of fish cage culture at 50 m of depth.

**Keywords:** Organochlorine pesticides pollutants, Water, Sediment, Caspian Sea

---

\*Corresponding author