CORE
Metadata, citation and similar papers at core.ac.uk
Provided by Aquatic Commons
magiran.com

بررسی و تعیین غلظت شوینده ها (LAS) در حوضه جنوبی دریای خزر

علی عابدینی[۱]، فریبا واحدی[۲]، سید حجت خداپرست[۳] و هادی بابایی[۴]
aabedinim@yahoo.com
۱، ۳ و ٤ - پژوهشکده آبزی پروری آبهای داخلی، بندر انزلی صندوق پستی: ۶۶
۲- پژوهشکده اکولوژی دریای خزر، ساری صندوق پستی: ۹٦۱

تاریخ دریافت: آبان ۱۳۸۳ تاریخ پذیرش: دی ۱۳۸٤

چکیده

در این بررسی غلظت شوینده‌ها (LAS) درحاشیه جنوبی دریای خزر (آبهای ایران از آستارا تا بندر ترکمن) اعماق کمتر از ده متر بصورت فصلی طی یک سال و به روش سابلیشن- متیلن بلو اندازه گیری شد.

داده‌های حاصل از آنالیز ۵۳ نمونه آب نشان داد که حداکثر غلظت سورفکتانتها برحسب ماده موثر LAS به مقدار ۰/۰۳۸ میلی‌گرم در لیتر و حداقل غلظت ۰/۰۰۸ میلی‌گرم در لیتر و میانگین کل حوضه جنوبی ۰/۰۱۹ میلی‌گرم بر لیتر بوده است. روش کار براساس روش استاندارد آمریکا در آنالیز آب و فاضلاب (APHA) می‌باشد.

براساس نتایج حاصل از این تحقیق و داده‌های کاری مشابه که در سال ۱۳۸۲ انجام شد و در مقایسه با مراجع استاندارد، غلظت کنونی سورفکتانتها در حوضه جنوبی دریای خزر بحرانی نیست، اما با توجه به اینکه ممکن است سورفکتانتها بعنوان عامل تشدیدکننده سمیت انواع دیگر آلاینده‌ها مانند فلزات سنگین و هیدروکربورهای نفتی عمل کنند، توجه به حضور روز افزون این آلاینده‌ها در بوم‌سازگان دریای خزر حائز اهمیت است.

لغات کلیدی: شوینده‌ها، سورفکتانت، LAS، دریای خزر

magiran.com

مقدمه

شوینده‌ها یکی از آلاینده‌های مهم بوده و توسط فاضلاب‌های خانگی و صنعتی بطور مستقیم یا غیرمستقیم بداخل سیستم‌های آبی وارد شده و باعث آلودگی می‌گردند (Konar & Mullick ,1993). سیستم‌های آبی در درجات مختلفی توانایی جذب مقدار معینی از مواد سمی را دارا هستند اما وقتی از مقدار معینی بیشتر باشد، ممکن است شیوه خود پالایی بوم‌سازگان تغییر کرده یا قطع شده و اثرات آن بر روی زندگی آبزیان آشکار شود. انواع سورفکتانتها می‌توانند بعنوان محصولات مصرفی در شوینده‌ها و دیگر کاربردهای صنعتی نظیر صنایع غذایی، دارویی، سموم کشاورزی، نساجی و چوب، صنعت پلاستیک، رنگ‌ها و جلاها، چرم‌سازی، عکاسی، فلزکاری، مصالح ساختمانی، آتش نشانی و ... مورد استفاده قرار گیرند (تیزکار، ۱۳۷۸)، اما رایج‌ترین مورد استفاده آنها در تهیه شوینده‌هاست.

یک مولکول سورفکتانت شامل یک گروه آب دوست قوی و یک گروه آبگریز است. چنین مولکول‌هایی بیشتر دوست دارند بین حد فاصل فاز آبی و فازهای دیگر مثل هوا، فاز آلی و ذرات قرار گرفته و خواصی مثل کف‌کردن، امولسیون و سوسپانسیون از خود نشان دهند. گروه آبدوست ممکن است به دو صورت باشد: آنهایی که در آب یونیزه می‌شوند (Ionic surfactant) و آنهایی که یونیزه نمی‌شوند. سورفکتانت‌های یونی نیز به دو زیرگروه آنیونی مانند[$(RS03)^- Na^+$] و کاتیونی مانند $[(RMeN)^+Cl)^-$] تقسیم می‌شود (APHA,1989). در ایران بیش از ۹۰ درصد سورفکتانت‌های مصرفی در شوینده‌ها از نوع الکیل بنزن سولفاتهای خطی (آنیونی) هستند. الکیل بنزن سولفاتهای خطی (LAS = Linear Alkil benzen Sulfanat) دارای فرمول $R\text{-}Ph\text{-}So_3^-$ که گروه R یک گروه الکیل با تعداد ۱۰ تا ۱۴ کربن است. گروه فنیل می‌تواند از طریق کربن‌های نوع دوم به زنجیر R متصل شود و ایزومرهای مختلفی را ایجاد نماید (یمینی، ۱۳۷۱).

در سیستمهای آبی معمولاً غلظت سورفکتانت‌ها کمتر از ۰/۱ میلیگرم بر لیتر است مگر در نواحی مانند مصب رودخانه‌ها و نقاط دیگری که دارای منبع آلودگی هستند. شوینده‌ها ممکن است توسط باکتریها تجزیه شوند اما در غلظت‌های زیاد ممکن است باکتری‌ها نتوانند نقش خود را ایفا کنند زیرا غلظت زیاد شوینده‌ها مانع عمل باکتری می‌گردد (Kikodemusz & Dakay, 1981). شوینده‌ها بدلیل تمایل زیاد جهت قرارگرفتن در سطح، میزان تبادل اکسیژن هوا را با آبهای سطحی کاهش می‌دهند (فلاحی و پیری، ۱۳۷۷). روشهای اندازه‌گیری شوینده‌ها (منظور الکیل بنزین سولفاتهای خطی با علامت اختصاری LAS است) به دو صورت آنالیز گروهی و آنالیز اجزای تشکیل‌دهنده آن انجام می‌گیرد. در آنالیز گروهی صرف نظر از ساختمان R، به کمک کاتیون‌های رنگی نظیر متیلن بلو، LAS از طریق گروه SO_3– تشکیل جفت یون پایداری با قطبیت کم می‌دهد که براحتی توسط حلالهایی نظیر کلروفرم از آب استخراج و بروش اسپکتروفتومتری تعیین کمی می‌شود. این روشها دارای حد تشخیص ۱۰ تا PPb۴۰ هستند (APHA, 1989). به رغم حساسیت خوب چنین روش‌هایی، وجود کاتیونها و آنیونهای مزاحم موجود در نمونه موجب ایجاد خطای منفی یا مثبت در تعیین مقادیر کمی LAS شده و دقت اندازه‌گیری کاهش می‌یابد. برای رفع این خطاها با روش ایجاد حباب (sublation) ابتدا سورفکتانت‌ها را وارد یک حلال آلی نظیر اتیل استات کرده و آنالیز را پس از تبخیر حلال پی‌گیری می‌کنند (یمینی، ۱۳۷۱).

مواد و روش کار

در طول سواحل جنوبی دریای خزر از آستارا تا بندر ترکمن، نمونه‌برداری طی ۱۵ خط عمود بر ساحل تا عمق ده متری از آب دریا انجام شد (شکل ۱). در سه نقطهٔ هر خط در اعماق ۲ متری آب دریا (سطح)، ۵ متری (سطح،

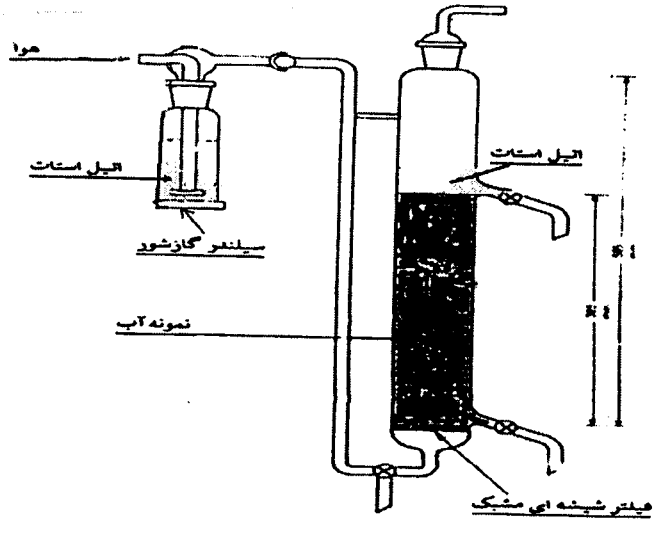
magiran.com

عمق) و ۱۰ متری (سطح، عمق وسط، عمق) آب بوسیله بطری روتنر برداشته شده و شش لیتر نمونه حاصل مخلوط شد. بر روی یک لیتر از نمونه مخلوط شده عملیات زیر براساس دستور کار ارائه شده در مراجع استاندارد (APHA, 1989) پی‌گیری شد

در یک لیتر از نمونه صد گرم نمک کلرید سدیم و ۵ گرم نمک بی‌کربنات سدیم حل کرده و در سابلیتور (شکل ۲) وارد گردید. سپس یکصد میلی‌لیتر اتیل استات از بالای سابلیتور روی نمونه اضافه شد. عملیات حباب‌دهی بمدت ۱۵ دقیقه انجام شده و با قطع حباب‌دهی بمدت ده دقیقه، اجازه داده می‌شود تا دو فاز آبی و آلی تا حد ممکن تفکیک شوند. آنگاه کل فاز اتیل استات جمع‌آوری گردید.

کل فاز اتیل استات را (که حدود ۹۰ میلی‌لیتر است) در بالن دستگاه روتاری وارد کرده در دمای ۴۵ درجه سانتیگراد و سرعت ۶۰ دور بر دقیقه با ایجاد خلاء، حذف کامل اتیل استات انجام گرفت. با حذف حلال، شوینده‌ها بصورت لایه خیلی نازک در دیواره بالن باقی می‌مانند که بوسیله ۵۰ میلی‌لیتر آب مقطر طی سه مرحله شستشو شده و جمع‌آوری گردیدند.

شکل ۱ : موقعیت ایستگاههای نمونه‌برداری در طول ۱۵ خط مطالعاتی (لالویی و همکاران،۱۳۸۳)



شکل ۲: دستگاه سابلیشن

magiran.com

کل ۵۰ میلی‌لیتر جمع‌آوری شده از مرحلهٔ قبل در قیف دکانتور وارد شد و بعد از افزودن ۱۲/۵ میلی‌لیتر محلول متیلن بلو مراحل زیر انجام شد :

۱ - مقدار ۵ میلی‌لیتر کلروفرم افزوده و بمدت سی ثانیه بشدت بهم زده شد و سپس بعد از سه دقیقه دو فاز آبی و کلروفرم (آلی) کاملاً تفکیک گردیدند. فاز کلروفرم (لایه زیرین) جمع‌آوری شد.

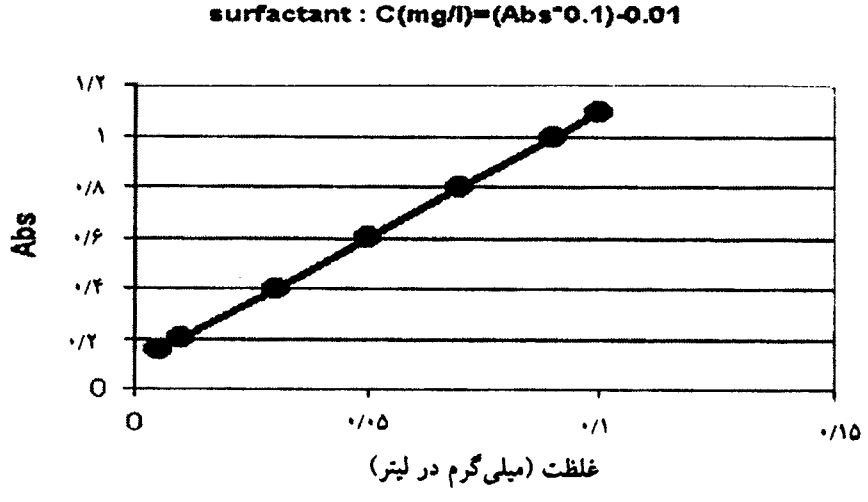
۲ - مرحلهٔ ۱ دو بار دیگر هر بار با ۵ میلی‌لیتر کلروفرم تکرار گردید.

۳ - کل فاز آلی جمع‌آوری شده و به حجم ۱۵ میلی‌لیتر می‌رسد و بعد از ۱۰ دقیقه در طول موج ۶۲۵ نانومتر، جذب قرائت گردید. اگر جذب بیشتر از ۰/۸ باشد بایستی نمونه را رقیق کرد. سپس با توجه به معادله خط کالیبراسیون غلظت شوینده برحسب میلی‌گرم بر لیتر محاسبه و گزارش گردید.

نتایج

جهت تهیه منحنی کالیبراسیون و بدست آوردن معادله خط استاندارد غلظتهای ۰/۰۰۵ تا ۰/۱ میلی‌گرم بر لیتر از نمک LAS (ترکیب مورد استفاده Dodecyl benzen sulfanoic acid sodium salt با مشخصات Art=26.995-7, FW=348.48 بود) تهیه شده و عملیات آنالیز استاندارد همانند آب دریا انجام شد. نتایج حاصل از آنالیز استاندارد در نمودار ۱ خلاصه شده است.

داده‌های حاصل از آنالیز نمونه‌ها در جدول ۱ خلاصه شده است.حداکثر غلظت شوینده‌ها در فصل زمستان بمقدار ۰/۰۳۸ میلی‌گرم بر لیتر در ایستگاه سی سنگان مشاهده شد. حداقل غلظت در فصل زمستان در ایستگاه حویق به مقدار ۰/۰۰۸ میلی‌گرم بر لیتر بود. تغییرات غلظت شوینده‌ها در ایستگاههای مختلف طی فصول سالهای ۱۳۷۸ تا ۱۳۷۹ در نمودار ۲ آمده است. میانگین غلظت در فصل تابستان ۰/۰۱۴، در فصل پائیز ۰/۰۱۷ و در فصل بهار و زمستان ۰/۰۲۰ میلی‌گرم بر لیتر بود. داده‌های حاصل از کل نمونه‌های مورد بررسی نشان می‌دهد که میانگین سالانه غلظت شوینده‌ها (برحسب LAS) در سال ۱۳۷۹ بمقدار ۰/۰۱۹ میلی‌گرم بر لیتر است.

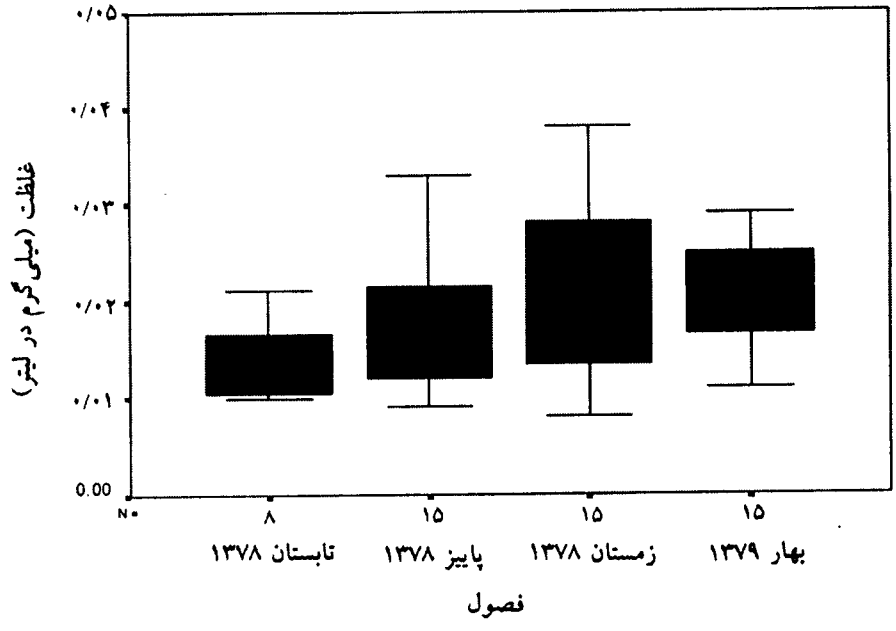


نمودار ۱ : منحنی و معادله خط کالیبراسیون

magiran.com

جدول ۱ : غلظت شوینده ها در حوضه جنوبی دریای خزر (برحسب میلیگرم درلیتر)

ردیف	محل ایستگاه	تابستان ۷۸	پاییز ۷۸	زمستان ۷۸	بهار ۷۹	حداقل	حداکثر	میانگین
۱	آستارا	۰/۰۱۶	۰/۰۰۹	۰/۰۱۹	۰/۰۱۴	۰/۰۰۹	۰/۰۱۹	۰/۰۱۵
۲	حویق	۰/۰۱۰	۰/۰۲۲	۰/۰۰۸	۰/۰۲۵	۰/۰۰۸	۰/۰۲۵	۰/۰۱۶
۳	لیسار	۰/۰۱۱	۰/۰۱۳	۰/۰۰۹	۰/۰۱۹	۰/۰۰۹	۰/۰۱۹	۰/۰۱۳
۴	دیناچال	۰/۰۲۱	۰/۰۱۱	۰/۰۱۳	۰/۰۱۷	۰/۰۱۱	۰/۰۲۱	۰/۰۱۵
۵	انزلی	۰/۰۱۵	۰/۰۱۷	۰/۰۰۸	۰/۰۲۹	۰/۰۰۸	۰/۰۲۹	۰/۰۱۷
۶	سفیدرود	۰/۰۱۷	۰/۰۲۴	۰/۰۱۴	۰/۰۱۸	۰/۰۱۴	۰/۰۲۴	۰/۰۱۸
۷	دستک	۰/۰۱۰	۰/۰۲۴	۰/۰۱۶	۰/۰۱۳	۰/۰۱۰	۰/۰۲۴	۰/۰۱۶
۸	چابکسر	۰/۰۱۳	۰/۰۱۴	۰/۰۱۴	۰/۰۲۷	۰/۰۱۳	۰/۰۲۷	۰/۰۱۷
۹	تنکابن		۰/۰۰۹	۰/۰۱۵	۰/۰۲۰	۰/۰۰۹	۰/۰۲۰	۰/۰۱۴
۱۰	نوشهر		۰/۰۳۳	۰/۰۳۶	۰/۰۲۹	۰/۰۲۹	۰/۰۳۶	۰/۰۳۳
۱۱	سی سنگان		۰/۰۰۹	۰/۰۳۸	۰/۰۲۵	۰/۰۰۹	۰/۰۳۸	۰/۰۲۴
۱۲	بابلسر		۰/۰۱۳	۰/۰۳۵	۰/۰۱۱	۰/۰۱۱	۰/۰۳۵	۰/۰۲۰
۱۳	تجن		۰/۰۱۷	۰/۰۱۸	۰/۰۱۹	۰/۰۱۷	۰/۰۱۹	۰/۰۱۸
۱۴	نکا		۰/۰۱۴	۰/۰۲۷	۰/۰۱۶	۰/۰۱۴	۰/۰۲۷	۰/۰۱۹
۱۵	خواجه نفس		۰/۰۲۱	۰/۰۲۹	۰/۰۱۸	۰/۰۱۸	۰/۰۲۹	۰/۰۲۲



نمودار ۲: نمودار مستطیلی غلظت شوینده‌ها در فصول مختلف

magiran.com

بحث

میانگین غلظت شوینده‌ها (LAS) در کل ایستگاه‌های حوضه مورد مطالعه مقدار ۰/۰۱۹ میلی‌گرم بر لیتر بود. با توجه به بررسی‌های انجام شده توسط محققین این غلظت از شوینده‌ها به تنهایی در شرایط فعلی خطرات بارزی ندارد. پیری و فلاحی (۱۳۷۶) اثرات شوینده‌ها را بر روی دافنی‌ماگنا (*Daphnia magna*) و فلاحی و پیری (۱۳۷۷) اثرات آنها را بر روی میکروسیکلوپس مورد بررسی قرار دادند. این زئوپلانکتونها بمدت ۲۴ ساعت در معرض ۶ شوینده قرار داده شدند. یک نوع از این ۶ شوینده اثرات شدیدتر داشته و حد مجاز آن برای دافنی ماگنا ۴/۷ میلی‌گرم در لیتر و LC_{50} آن ۷/۵ میلی‌گرم در لیتر و برای میکروسیکلوپس حد مجاز ۷/۸ میلی‌گرم در لیتر و LC_{50} آن ۱۳/۳ میلی‌گرم در لیتر تعیین گردید. در سال ۱۹۸۲ توسط Pohla & Adam اثر LAS بر روی ماهی آزاد رنگین کمان مورد بررسی قرار گرفت و متوسط غلظت کشندگی ۹۶ ساعته دترجنت مورد بررسی ۵ میلی‌گرم در لیتر محاسبه شد. براساس مطالعات تیزکار (۱۳۷۸)، مایع ظرفشویی که دارای ۱۷ درصد ماده موثر LAS و ۰/۱ درصد فرمالین و ۵ درصد دی اتانول آمین بوده نسبت به دو شوینده دیگر یعنی پودر لباسشویی دستی (دارای ۲۲ درصد LAS) و پودر لباسشویی ماشینی (دارای ۱۰ درصد LAS) که فاقد فرمالین و اتانول آمین بودند، اثرات شدیدتری بر مرگ و میر ماهی سیم و سوف داشته است.

طبق آزمون ANOVA (آنالیز واریانس یک طرفه) بین فصول مختلف از نظر میانگین غلظت سورفکتانت (برحسب میلی‌گرم در لیتر LAS) اختلاف معنی‌دار آماری مشاهده نمی‌شود ($F = 1.555$, $P>0.05$) (جدول ۲).

در سال ۱۳۸۲ واحدی و همکارانشان غلظت این آلاینده را در طول دو فصل پاییز و زمستان در ایستگاههای منطبق بر ایستگاههای این تحقیق در حوضه استان مازندران انجام داده و نشان دادند که غلظت این آلاینده نسبت به سال ۱۳۷۸ اندکی افزایش نشان می‌دهد به طوری که در فصل پاییز حداکثر و حد اقل غلظت بترتیب برابر ۰/۰۴۵ و ۰/۰۱۱ میلیگرم در لیتر بود و این مقادیر در فصل زمستان ۰/۰۶۷ و ۰/۰۲۴ میلی‌گرم در لیتر بود.

با توجه به داده‌های حاصل از این تحقیق و تحقیقات تکمیلی دیگر محققان غلظت کنونی شوینده‌ها در دریای خزر برای بسیاری از موجودات آبزی آن خطر بحرانی ندارد. باید توجه داشت که سورفکتانتها در محیطهای آبی بخصوص دریا دچار تجزیه زیستی می‌شوند. طبق تحقیقات انجام شده غلظت این آلاینده در رودخانه‌های ورودی به دریای خزر و تالاب انزلی که محل زادآوری طبیعی آبزیان می‌باشد، بسیار بیشتر از ۰/۰۱۹ میلی‌گرم در لیتر است. به هرحال با توجه به اینکه سورفکتانت‌ها گاهی بعنوان عامل تشدیدکننده سمیت انواع دیگر آلاینده‌ها مانند فلزات سنگین و هیدروکربورهای نفتی عمل می‌کنند، توجه به حضور روزافزون این آلاینده‌ها در بوم سازگان دریای خزر اهمیت بیشتری پیدا می‌کند.

جدول ۲ : داده‌های آماری غلظت شوینده‌ها در فصول مختلف (میلی‌گرم بر لیتر)

فصول	تعداد نمونه	میانگین	انحراف معیار	خطای معیار	سطح اطمینان ۹۵ درصد		کمینه	پیشینه
					نوار بالاتر	نوارپایینتر		
تابستان ۷۸	۸	۰/۰۱۴۱۳	۰/۰۰۳۸۷	۰/۰۰۱۳۷	۰/۰۱۷۳۶	۰/۰۱۰۸۹	۰/۰۱۰	۰/۰۲۱
پاییز ۷۸	۱۵	۰/۰۱۶۶۷	۰/۰۰۶۹۲	۰/۰۰۱۷۹	۰/۰۲۰۵۰	۰/۰۱۲۸۳	۰/۰۰۹	۰/۰۳۳
زمستان ۷۸	۱۵	۰/۰۱۹۹۳	۰/۰۱۰۳۹	۰/۰۰۲۶۸	۰/۰۲۵۶۹	۰/۰۱۴۱۸	۰/۰۰۸	۰/۰۳۸
بهار ۷۹	۱۵	۰/۰۲۰۰۰	۰/۰۰۵۷۵	۰/۰۰۱۴۳	۰/۰۲۳۱۸	۰/۰۱۶۸۲	۰/۰۱۱	۰/۰۲۹
جمع	**۵۳**	**۰/۰۱۸۱۵**	**۰/۰۰۷۶۰۹**	**۰/۰۰۱۰۴۵**	**۰/۰۱۶۰۵**	**۰/۰۲۰۲۵**	**۰/۰۰۸**	**۰/۰۳۸**

magiran.com

منابع

پیری، م. و فلاحی، م . ، ۱۳۷۶. بررسی تأثیر شوینده‌ها بر مرگ و میر دافنی ماگنا. مرکز تحقیقات ماهیان استخوانی دریای خزر، بندر انزلی. ۵ صفحه.

تیزکار، م . ، ۱۳۷۸. تعیین حداقل میزان کشنده دترجنت آنیونی خطی بر روی دو گونه ماهیان استخوانی تالاب انزلی (سیم و سفید). پایان‌نامه کارشناسی ارشد دانشگاه آزاد اسلامی، واحد علوم و تحقیقات تهران. صفحات ۲ تا ۱۰.

فلاحی، م. و پیری، م. ، ۱۳۷۷. بررسی آزمایشگاهی اثر شوینده‌ها بر روی تغییر برخی پلانکتونهای تالاب انزلی، مرکز تحقیقات ماهیان استخوانی دریای خزر، بندر انزلی. ۳۴ صفحه.

یمینی، ی. ، ۱۳۷۱. تعیین غلظت شوینده‌ها در تالاب انزلی. پایان‌نامه کارشناسی ارشد دانشگاه تربیت مدرس، دانشکده علوم پایه با همکاری مؤسسه تحقیقات شیلات ایران. ۵۲ صفحه.

American Public Health Association (APHA), 1989. Standard method for the examination of water and wastwater. 7th ed. pp.254-260

Dakay, M.F. and Kikodemusz, I. , 1981. Effect of synthethic detergents on the formazan of various environmental ha bacteria. Zen tralbl. Mikrobiol. Vol. 174, pp.121-124

Koner, S.K. and Mollick, S. , 1993. Pollutional hazards of coastal waters by petroleum products, Detergents and heavy metals.

Pohla, G. and Adam, H. ,1982. Influence of the an ionactive detergent (LAS) on the head-epidermis of juevenile rainbow trout. ZOOL-ANZ, Vol. 209, No.1-2, pp.97-110.

magiran.com

A survey on surfactant concentration in southern Caspian sea

Abedini A.[1] ; Vahedi F.[2] ; Khodaparast S.H.[3] and Babaei H.[4]

aabedinim@yahoo.ocm

1,3,4 – National Inland Waters Aqaculture Institute, P.o.Box: 66 Bandar Anzali, Iran

2- Caspian Sea Ecologycal Institute, P.O.Box: 961 Sari, Iran

Received: November 2004 Accepted: January 2005

Keywords: Detergent, Surfactant, LAS, Caspian Sea

Abstract

We determined concentration of surfactants as mg/l of LAS using Sublation-Methylen Blue method in the south Caspian Sea coastal areas extending from Astara to Bandar-e-Tourkaman. The method was based on the American Standard Method for Examination of Water and Wastewater. We analyzed 53 water samples and found an average surfactant concentration of 0.019mg/l with the minimum and maximum being 0.008mg/l and 0.038mg/l respectively. We conclude that presently, surfactant concentration is not critical in the coastal areas. However, care must be exercised interpreting these results considering the synergistic effects between the surfactants and heavy metals and oil hydrocarbons.