محیط زیست طبیعی، منابع طبیعی ایران، دوره ۶۹، شماره ۲، تابستان ۱۳۹۵

صفحات ۴۰۱ تا ۴۰۸

بررسی کارایی نانوذرات رس در کاهش اثرات کشندگی برخی آلاینده های محیطی بر ماهی سفید دریای خزر

(Rutilus frisii kutum)

حسن رضائی*[۱]، سید علی اکبر هدایتی[۲]، محمد فروهر واجارگاه[۳]، محمدجواد وثاقی[۴]

۱- *استادیار گروه محیط زیست - دانشگاه علوم کشاورزی و منابع طبیعی گرگان،ایران*

۲- *استادیار گروه شیلات - دانشگاه علوم کشاورزی و منابع طبیعی گرگان،ایران*

۳- *دانشجوی بوم شناسی آبزیان - دانشگاه علوم کشاورزی و منابع طبیعی گرگان،ایران*

۴- *دانشجوی صید و بهره برداری آبزیان - دانشگاه هرمزگان،ایران*

(تاریخ دریافت: ۱۳۹۳ /۴/۲۴ - تاریخ تصویب: ۹۵/۳/۲۳)

چکیده

سموم کشاورزی هنگامی که درغلظت های بالا درمحیط موجود باشند باعث آسیبهای جبران ناپذیر متابولیک،فیزیولوژیک و ساختاری ارگانیسمها می شوند. دیازینون و دلتامترین یکی از پرمصرف ترین سموم در مزارع کشاورزی نواحی شمالی ایران می باشند که وارد اکوسیستم های آبی می گردند. ماهیان رودکوچ و خصوصا ماهی سفید که در اوایل بهار برای تخم ریزی وارد رودخانه های شمال کشور می شوند، بیشترین واکنش را در مواجهه با سموم وارد شده به رودخانه از خود نشان می دهند. ماهی سفید به دلیل پراکنش وسیع در سواحل جنوبی دریای خزر و مشابهت فیزیولوژیک با اغلب گونه های استخوانی دریای خزر، مدل مناسبی برای تست های سمیت می باشد. هدف از انجام این مطالعه،مشخص نمودن اثراتنانوذراترسدرکاهشمیزانکشندگیدیازینون و دلتامترینبرماهیسفیددریایخزر می باشد. تعداد ۲۱۰ عدد ماهی سفید با میانگین وزنی ۲۴ گرم از مرکز بازسازی ذخایر آبزیان سیجوال جمع آوری و پس از دو هفته سازگاری در آزمایشگاه، تست های سمیت به مدت ۹۶ ساعت صورت پذیرفت. نتایج این پژوهش نشان داد که ۵۰۰ $mg/_L$ نانورس باعث بیشترین میزان کاهش تلفات می شود در حالی که$۱۰۰۰mg/_L$نانو رس موجب افزایش تلفات می گردد که این افزایش احتمالا بدلیل گل آلودگی زیاد آب و اختلال در تنفس ماهیان می باشد.

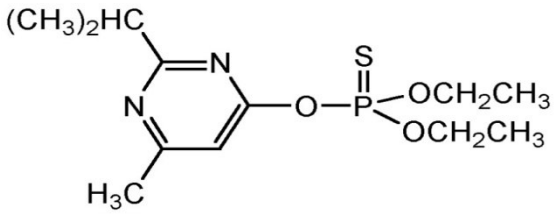
کلید واژگان: اثرات سموم، دلتامترین، دیازینون، ماهی سفید، نانو رس.

* نویسنده مسئول، تلفن:۰۹۳۶۷۷۰۷۶۵۶

Email :hassanrezaei@gau.ac.ir

۱ – مقدمه

ماهی سفید با نام علمی *Rutilus frisii kutum* از خانواده کپور ماهیان است که با نام های سفید ماهی در استان گیلان (ایران)، آق بالق در ترکمنستان، Ziyad در آذربایجان و Kutum در روسیه شناخته می شود (Coad*et.al.*, 2004) و گونه ای منحصر به فرد، بومی و دارای ارزش اکولوژیکی، اقتصادی و غذایی فراوان می باشد (Razavi, 1999) که در سال های اخیر به دلیل صید بی رویه، افزایش آلودگی ها، تخریب بستر رودخانه ها، عدم امنیت جهت مهاجرت و... نسل شان کاهش یافته است (Razavi, 1999, Ghaninejad *et.al.*, 2000, Coad, 1982, Ralonde& Walczak, 1971). این ماهی در سواحل شمالی دریای سیاه و آزوف، در شمال غربی ترکیه، بلغارستان، قسمت هایی از اروپا و در تمام سواحل دریای خزر بخصوص سواحل جنوبی و غربی وجود دارد(Kiabi *et.al.*,1999, Abdurrakhmanov, 1962). بدلیل تخلیه مستمر روانآب ها و پسآب های شهری،کشاورزی و صنعتی به اکوسیستم های آبی جهان حدود ۲۰٪ از گونه های ماهیان در معرض خطر قرار گرفته اند و یا منقرض شده اند. در حال حاضر وجود سموم و عناصر سنگین در آب ها، مهم ترین عامل زیانبار برای آبزیان محسوب می شوند. دریای خزر به عنوان بزرگترین پیکره آبی محصور دنیا، یکی از مهم ترین دریاچه های دنیا از نظر اکوسیستم آبی است. از آنجایی که این دریاچه یک محیط بسته آبی بوده و زمان ماندگاری آلاینده های مختلف اعم از سموم و فلزات سنگین، مواد مغذی حاصل از فاضلاب های کشاورزی و صنعتی، ترکیبات نفتی و هیدروکربن های هالوژنی در آن بسیار بالا می باشد، زندگی موجودات وابسته به آن از جمله انسان ها را با خطراتی جدی مواجه می سازد (Bundy, 1996). مواد سمی بعد از ورود به دریا، وارد بدن ارگانیزم های ساکن در آن شده و علاوه بر ایجاد اختلال در اعمال زیستی آنها، در نهایت با توجه به زنجیره غذایی با وارد شدن به بدن انسان سبب بیماری ها و نارسایی های خاص می شوند (Whitton &Burrows, 1983). دیازنیون یک مایع بدون رنگ مایل به قهوه ای تیره است و ساختار شیمیایی آن در شکل ۱ نشان داده شده است. دیازنیون یک استر اسیدی تیوفسفوریک که در سال ۱۹۵۲توسط سی کاگیمبی، یک شرکت شیمیایی سوئیسی، توسعه یافت و بعد از آن توسط شرکت های دیگر همانند نو وارتیز و سپس سی گن تا، ارائه شد.



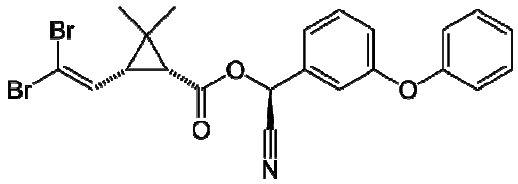
شکل ۱ – فرمول ساختاری دیازینون

دیازنیون نیز از گروه حشره کش های ارگانوفسفاته بوده که برای کنترل مرغداری ها، مورچگان، ماهیان، سیلوروکک ها در ساختمان های مسکونی و بدون غذا

نیز قبلاً به کار برده می شد. جهت کنترل زنبورهای تمیزکننده در ایالات متحده غربی نیز به صورت دانه دام استفاده می شده است. کاربردهای مسکونی از ماده ی دیازنیون در سال ۲۰۰۴ غیرقانونی اعلام شده اما هنوز جهت کاربردهای کشاورزی مجاز می باشد. دلتامترین حشره کشی است بسیار قوی که خاصیت تماسی و گوارشی دارد و پرمصرف ترین سم پایروتیروییدی در باغات پسته محسوب می شود و ساختار شیمیایی آن در شکل ۲ نشان داده شده است. نکته قابل تامل اینجاست که قدرت کشندگی دسیس ۱۰۰ برابر قدرت حشره کش های کلره و ۵ برابر حشره کش های فسفره و ۵ تا ۱۰ برابر سایر حشره کش های پایروتیروئیدی دیگر است و مسلماً سمیت آن برای جانداران بسیار زیاد است.

این ترکیب بصورت امولسیون(EC2.5%) طیف وسیعی از حشرات مکنده و جونده را از راسته های گوناگون کنترل می‌کند. اینها بر اساس پایریترین طبیعی ساخته شده است. این ترکیب ۱۵-۱۰ روز روی سطوح سمپاشی شده دوام دارد. دلتامترین در خاک در اثر فعالیت میکروارگانیسمها ظرف مدت ۱ تا ۲ هفته تجزیه شده و بطور کلی نیمه عمر (DT50) آن در خاکهای زراعی کمتر از ۲۳ روز است. ساخت این آفتکش در جای خود، انقلابی در تولید و عرضه حشره کشهای شیمیایی به شمار می‌رود. این ترکیب در برابر نور خورشید پایداری زیادی دارد (تحت تابش مستقیم اشعه ماورای بنفشUV). چون خاصیت تبخیری کم و دوام آن روی محصول زیاد است. قدرت حشره کشی این ترکیب صد برابر از ترکیبات کلره، پنج برابر از ترکیبات فسفره و پنج تا ده برابر از سایر پیریتروئیدها بیشتر است. سمیت گوارشی این ترکیب برای جانوران خونگرم و انسان زیاد می‌باشد. سطح پوست جانوران خونگرم پوشیده از لایه کراتین می‌باشد درنتیجه این سم بر خلاف سموم فسفره غیر قابل نفوذ به پوست بدن انسان است، بنابراین نمیتواند وارد جریان خون شود، پس سمیت پوستی پایینی دارد.

با وجود آثار زیانبار سموم کشاورزی در دریای خزر، یکی از اهداف پژوهش حاضر ایجاد راهکاری در دسترس و کم هزینه جهت کاهش اثرات است.



شکل ۲- فرمول ساختاری دلتامترین

۲- مواد و روش‌ها

برای انجام این تحقیق، تعداد ۲۱۰ عدد ماهی انگشت قد ماهی سفید با وزن متوسط ۲۴ گرم از مرکز بازسازی ذخایر آبزیان سیجوال تهیه و به مدت ۲ هفته جهت سازگاری با شرایط محیطی در آکواریوم نگهداری شدند. ۱۰ عدد آکواریوم ۱۰۰ لیتری در سالن آکواریوم مرکز تحقیقات آبزی پروری دانشگاه علوم کشاورزی و منابع طبیعی گرگان برای انجام این پژوهش در نظر گرفته شد. بعد از ضدعفونی و آماده سازی آکواریوم ها، آبگیری آنها انجام گرفت و در

طول دوره‌ی آزمایش فاکتورهای فیزیکوشیمیایی آب شامل دمای آب، پی اچ، غلظت اکسیژن محلول و سختی آب با دستگاه مولتی متر پرتابل ساخت کشور تایوان اندازه‌گیری شد.

برای تعیین LC_{50}[2] دیازینون و دلتامترین از گزارش طرح پاسخ های کشندگی سموم کشاورزی بر روی ماهیان کلمه، سفید و کپور هدایتی و همکاران استفاده گردید که LC_{50}دیازینون برای ماهی سفید ۱/۷ mg/L و LC_{50}دلتامترین ۰/۰۴$_{mg/L}$تعیین گردیده بود (نگارندگان مقاله، منتشر نشده). سپس بر اساس این اطلاعات، ۵ آکواریوم برای سم دیازینون با ترکیب: ۱/۷ mg/Lدیازینون بدون نانو رس، mg/L ۱/۷دیازینون + ۱۰۰ mg/Lنانو رس، ۱/۷$_{mg/L}$دیازینون + ۵۰۰$_{mg/L}$نانو رس، ۱/۷$_{mg/L}$دیازینون + mg/L ۱۰۰۰نانو رس، یک تیمار شاهد بدون افزودن دیازینون و نانو رس تهیه گردید و ۵ آکواریوم دیگر برای سم دلتامترین با ترکیب:۰۴$_{mg/L}$ /۰دلتامترین بدون نانو رس، ۰۴$_{mg/L}$ /۰دلتامترین +۱۰۰ mg/L نانو رس، ۰۴$_{mg/L}$ /۰دلتامترین + ۵۰۰ mg/Lنانو رس، ۰۴$_{mg/L}$ /۰دلتامترین + ۱۰۰۰$_{mg/L}$نانو رس، یک تیمار شاهد بدون افزودن دلتامترین و نانو رس آماده گردید.

هر آکواریوم مجهز به سیستم هوادهی بوده و شرایط فیزیکوشیمیایی آب در تمام آکواریوم‌ها مشابه بود. با توجه به روش (Static-renewal test condition)مورد استفاده برای جلوگیری از اثر متابولیت‌ها و مواد آلی دفعی ماهی و نیز نگهداری غلظت دیازینون و دلتامترین و نانو رس در حد غلظت اولیه، آب تمام مخازن روزانه با آب حاوی همان غلظت دیازینون و دلتامترین و نانو رس تعویض می‌گردید. ماهی‌های بی‌حرکت و فاقد حرکت سرپوش آبششی، مرده محسوب شده و از آب خارج شدند. ثبت تلفات به صورت روزانه طی مدت ۹۶ ساعت انجام شد.

آنالیز آماری داده های به دست آمده در تحقیق حاضر با استفاده از نرم افزار SPSS ورژن ۲۰ در سطح رگرسیونی پروبیت با استفاده از غلظت تمیارها، تعداد کل ماهی ها و تلفات ماهی ها به تفکیک روز صورت گرفت.

۳- نتایج

فاکتورهای فیزیکوشیمیایی آب اندازه‌گیری شد در دوره آزمایش شامل دمای آب ۱±۲۱ درجه سانتی‌گراد، پی اچ (pH) ۷/۹ – ۶/۷، غلظت اکسیژن محلول: ۹-۷ میلی گرم در لیتر و سختی آب: ۲۱۰ میلی گرم کربنات کلسیم در لیتر بود. همچنین هیچ تلفاتی در تیمار شاهد مشاهده نشد.

نتایج میزان مرگ و میر ماهی سفید پس از مواجهه با سموم دیازینون و دلتامترین در تیمارهای سم خالص، سم و نانورس و شاهد به ترتیب در جداول ۱ و ۲ ارائه گردیده است.

[2] Lethal Concentration of 50%

جدول ۱: میزان تلفات ماهی سفید ***(Rutilus frisii kutum)*** در مواجهه با سم ارگانوفسفره دیازینون و تغییرات تلفات در غلظت های مختلف نانو رس

غلظت (نانورس+دیازینون) $mg/_L$	تعداد	۲۴ ساعت	۴۸ ساعت	۷۲ساعت	۹۶ساعت
۱/۷ + ۰	۲۱	۰	۳	۶	۱۲
۱/۷ + ۱۰۰	۲۱	۰	۲	۶	۹
۱/۷ + ۵۰۰	۲۱	۰	۰	۰	۳
۱/۷ + ۱۰۰۰	۲۱	۹	۲۱	۲۱	۲۱
۰+۰	۲۱	۰	۰	۰	۰

جدول ۲: میزان تلفات ماهی سفید ***(Rutilus frisii kutum)*** در مواجهه با سم دلتامترین و تغییرات تلفات در غلظت های مختلف نانو رس

غلظت (نانورس+دلتامترین) $mg/_L$	تعداد	۲۴ ساعت	۴۸ ساعت	۷۲ ساعت	۹۶ ساعت
۰/۰۴ + ۰	۲۱	۳	۳	۶	۱۱
۰/۰۴ + ۱۰۰	۲۱	۰	۳	۳	۹
۰/۰۴ + ۵۰۰	۲۱	۰	۲	۳	۶
۰/۰۴ + ۱۰۰۰	۲۱	۰	۱۸	۲۱	۲۱
۰+۰	۲۱	۰	۰	۰	۰

۴- بحث و نتیجه‌گیری

نانو رس ها کانی‌هایی هستند که حداقل یکی از ابعاد آنها در حد نانومتر باشد. این مواد به‌دلیل ارزانی و در دسترس بودن، توجه زیادی در زمینه فناوری‌نانو به خود جلب کرده‌اند، همچنین اندازه کوچک این مواد آنها را قادر ساخته تا بتوانند با مواد دیگر که در این زمینه وجود دارند، رقابت کنند. نانورس ها مواد منحصر به فردی هستند که به عنوان مواد افزودنی برای ساخت نانوکامپوزیت ها و بهبود قابل توجه خواص مواد پلیمری به کار می روند.نانورس ها شامل صفحات کوچک ونامنظم رسی هستند که درحدود۱نانومتر ضخامت و۱۰۰ نانومتر قطردارند. رس های رایج به صورت طبیعی به عنوان مواد معدنی به شمار می آیند.بسیاری از آن ها سیلیکات های آلومینیم می باشند که ساختار ورقه ای دارند.شایع ترین نانو رس مونت موریلنت (ازخانواده اسمکتیت)می باشد.انواع دیگر نانو رس ها هکتوریت ها ورس های سنتزی (برای مثال هیدروتالکیت)می باشد. نانورس‌ها سطح ویژه‌ای در حدود ۷۵۰ مترمربع بر گرم دارند. غالباً برای اصلاح خواص مکانیکی مواد پلیمری،آنها را با پرکننده‌ها تقویت

می‌کنند. خالص بودن و ظرفیت تبادل کاتیونی، دو خصوصیت مهم برای موفقیت نانورس‌ها ـ ب‌عنوان عامل استحکام در پلیمرهابه شمار می‌رود (Oh *et al.*, 2002).

خالص بودن رس خصوصیات مکانیکی پلیمر را افزایش می‌دهد که این به افزایش تبادل کاتیونی رس در ترکیب شدن رس با پلیمر کمک می‌کند. رس‌ها موادی ارزان هستند که می‌توان با تغییر یون‌ها، اشباع کردنشان با عناصر فلزی و تیمار کردنشان با اسیدها، آنها را به کاتالیزور مناسب تبدیل کرد.درواقع امکان به کارگیری رس ها در مقادیر بسیار کم باعث کاهش وزن، استحکام بالاتر و کاهش خارق العاده عبور گازها در موادی مثل پلیمرها می شوند. مشکلات اصلی در زمینه نانورس ها، جداسازی و توزیع یکنواخت صفحه های کوچک رسی و تبدیل رسهای آبدوست به آبگریز به منظور افزایش تعامل با پلیمرها است. پلیمرها در صنعت پلاستیک و بسته بندی مواد غذایی به کار می روند و این بازاری بزرگ برای آنها به شمار می رود.از ویژگی های دیگرنانورس ها می توان به موارد زیراشاره کرد: مقاوم در برابر شعله: ویژگیهای ایستادگی در برابر شعله در نانورس ها به علت تشکیل لایه ای ذغالی در هنگام سوختن نانوکامپوزیت می باشد. ذغال خود به عنوان عایق و یک ماده نسوز عمل کرده و میزان آزاد شدن گازهای فرار در سطح شعله را کاهش می دهد. تشکیل ذغال توجیهی برای بهبود ثبات نانوکامپوزیت در برابر حرارت، جداسازی فیزیکی پلیمر و قسمت سوخته آن است.ممانعت از عبور گازها: صفحات نانورس می توانند مسیری پر پیچ و خم ایجاد کنند که از نفوذ بخارهای گازی و مایعات به درون پلیمر جلوگیری کرده و علاوه برخواص برجسته در ممانعت عبورگازها سبب بهتر شدن مقاومت شیمیایی و مقاومت در برابر رطوبت نیز می شود. ترکیب نانوذرات به نحوی است که مانع فساد مایعات و تغییر رنگ و بوی آنها شده و تاریخ مصرف آنها را به شش ماه افزایش داده است. بعضی از کارخانه های غذایی از جاذب های اکسیژن برای جلوگیری از رشد پاتوژن هاو موجودات زنده هوازی استفاده می کنند که این امر باعث فساد غذا و ناسالم شدنشان می شود. استحکام مکانیکی: تقویت کننده های نانومتری حدوداً به ابعاد مولکولی پلیمرها می رسند. این امر موجب تقابل نزدیک دو ماده با یکدیگر می شود. وقتی پلیمر به خوبی با نانورس اصلاح می شود، ذرات پرکننده با پلیمرها برخورد می کنند و مناطق محدودی در سطح ذرات ایجاد می کنند. این امر بخشی از زنجیره پلیمری را تثبیت می کند که اثر تقویت کننده ای را در پی دارد (Zu, 2005; Adachi *et al.*, 2003)

با توجه به خصوصیات ذکر شده از جمله استحکام مکانیکی و مقاومت در برابر حرارت، در تحقیق حاضر وجود ترکیبات نانو رس باعث جذب آفت کش ها، باند شدن با آنها و نهایتا رسوب ترکیبات سمی شده، و در نتیجه میزان دسترس زیستی این سموم را کاهش داده است. با توجه به عدم کارایی ذرات نانو رس در غلظتهای بالاتر از ۵۰۰ پی پی ام، می توان بیان نمود که ذرات رس نمیتواند باعث کاهش اثرات آلاینده ها شود و نانوذرات به دلیل کارایی بالا و راندمان سطحی

بیشتر می توانند موثر واقع شوند، هر چند افزایش بیش از حد این نانو ذرات نیز باعث بالا رفتن کدورت و نهایتا کاهش اکسیژن محلول آب شده و تاثیرات سمی آلاینده ها را افزایش می دهد. در مجموع نانو ذرات رس را می توان با رعایت غلظتهای مشخص می توان عامل مناسبی در کاهش دسترسی زیستی و اثرات نامطلوب آلاینده های آبی دانست.

REFERENCES

Abdurrakhmanov, Yu.A. 1962. Fish of Freshwater bodies of Azerbaijan. Azarbaijan SSR AS 89-96.

Adachi-PaganoM., Forano C.and BesseJ.,2003, 'Synthesis of Alrich hydrotalcite-like compounds by using the urea hydrolysis reaction-control of size and morphology', J. Mater. Chem, 13, 1988–1993.

Bundy, R., 1996, Legal aspects of protecting the environment of the Caspian Sea. Review of European Community & International Environmental Law5: 122-129.

Burrows, I.G. and Whitton, B.A., 1983, Heavy metals in water, sediments and invertebrates from a metal contaminated river free of organic pollution. Hydrobiology, 106(3): 263-273.

Coad, B.W., 1980. Environmental change and its impact on the freshwater fishes of Iran. Biological Conservation. 19: 51-80.

Coad, B.W., and Vilenkin, B.Ya. 2004. Co-occurrence and zoogeography of the freshwater fishes of Iran. Zoology in the Middle East 31:53-61..

Ghaninejad, D., Moghim. M., Abdolmaleki, Sh., Sayyadbourani, M. 2000. Bony fish stock assessment in the Caspian Sea during 1999-2000. . Iranian Fisheries Research center. Guilan station. 98 p

Kiabi, B.H., Abdoli, A., and Naderi, M., 1999. Status of the fish fauna in the South Caspian Basin of Iran. Zoology in the Middle East 18: 57-65

OhJ. M., S. H. Hwang and J. H. Choy, 2002, 'The effect of synthetic conditions on tailoring the size of Hydrotalcite particles Solid State Ionics', Solid State Ionics, 151: 285–292.

Ralonde, R. and Walczak, P., 1971. Report on stock assessment and composition of the commercial bony fishes on the southern Caspian Sea. Fisheries Research Institute, Bandar Anzali, 38.

Razavi sayyad, B. 1999. Introduction to Ecology of Caspian Sea. Iranian Fisheries Research center. 90 p.

Evaluation of the ability of Nano clay on decrease of toxicity effects of environmental pollutants on the Caspian Sea Kutum (*Rutilus frisii kutum*)

Hassan Rezaei[1]*[3], Seyed Aliakbar hedayati[2], Mohammad Forohar[3], Mohammmad Jawad Wesaghi[4]

1- Assistant professor, Environmental Science Department, Gorgan University of Agricultural Sciences and Natural Resources,Iran

2- Assistant professor, Gorgan University of Agricultural Sciences and Natural Resources, Iran

3-M.Sc. Student of Fisheries Department, Gorgan University of Agricultural Sciences and Natural Resources, Iran

4- *M.Sc. Student of Fisheries Department, Hormozgan University, Iran*

Received: 15-July-2014 Accepted: 12-Jun.-2016

Abstract

When pesticides are present in high concentrations in the environment causing irreparable, metabolic, physiologic and structural damage on the organisms. Diazinon and Deltamethrin are of the most widely used agricultural pesticides in the northern Iran that can enter aquatic ecosystems. Anatropous fishes like Kutum have most reactions with pollutants because of their spawning in the first spring. Kutum is suitable species for toxicity testing in the southern coast of the Caspian Sea, due to the wide distribution. The aim of present study was to determine the effects of Nano-clay in reducing the fatality rate of diazinon and Deltamethrin on the Caspian Sea Kutum. 210 pcs kutum with a mean weight of 24 g were collected from fish stocks Syjval and after two weeks of adaptation in laboratory toxicity tests carried out for 96 hours. The results of this study showed that 500 mg / L clay is the greatest losses while 1000 mg / L Nano clay increased the death toll is likely to rise due to high water and mud contaminated fish is breathing difficulty.

Keywords: Toxic effects, Deltamethrin, Diazinon, Kutum, Nano clay.

*Corresponding Author, Phone: +98-9367707656 Email :hassanrezaei@gau.ac.ir