

تعیین غلظت ترکیبات شبه استروژنی در مصب رودخانه‌های سواحل ایرانی دریای خزر با استفاده از روش خوشه‌بندی و آنالیز مؤلفه‌های اصلی

ساحل پاکزاد توچایی^{۱*}، علی کاظمی^۲، فاطمه عین‌الهی پیر^۳

^۱گروه پژوهشی اکوسیستم‌های طبیعی، پژوهشکده تالاب بین‌المللی هامون، پژوهشگاه زابل، زابل، ایران
^۲گروه علوم و مهندسی محیط زیست، دانشکده کشاورزی و محیط زیست، دانشگاه اراک، اراک، ایران
^۳گروه محیط زیست، دانشکده منابع طبیعی، دانشگاه زابل، زابل، ایران

تاریخ پذیرش: ۱۴۰۱/۱۰/۱۰

تاریخ دریافت: ۱۴۰۱/۰۵/۳۱

چکیده

مواد شیمیایی مختل‌کننده غدد درون‌ریز، مانند ترکیبات شبه استروژنی بیسفنول A و نونیل فنول از منابع مختلفی توسط رودخانه‌ها به دریای خزر وارد می‌شوند. این ترکیبات در غلظت‌های کم می‌توانند به‌طور بالقوه برای سلامتی انسان و موجودات آبی خطرناک باشند. در عین حال، اطلاعات مربوط به غلظت آن‌ها در مصب رودخانه‌های دریای خزر، محدود است. بنابراین در مطالعه حاضر، غلظت آلاینده‌های BPA و NP و برخی از فاکتورهای فیزیکی و شیمیایی آب در مصب ۴۹ رودخانه ورودی دریای خزر از استان‌های گیلان، مازندران و گلستان در ماه‌های مرداد تا شهریور ۱۳۹۴ بررسی شد. غلظت ترکیبات در بین مصب‌های مختلف مقایسه گردید و اولویت‌بندی ترکیبات شبه استروژنی و فاکتورهای فیزیکی و شیمیایی آب با استفاده از آنالیز مؤلفه‌های اصلی (PCA) و دسته‌بندی فاکتورها و مصب‌ها نیز با آنالیز خوشه‌ای (CA) انجام شد. بر اساس نتایج، غلظت ترکیبات BPA و NP به‌طور متوسط $1/81 \mu\text{g/l}$ و $2/85 \mu\text{g/l}$ اندازه‌گیری شد که بالاتر از حد مجاز بود و بیشترین غلظت این ترکیبات در رودخانه‌های تالش، آستارا، انزلی، ازارود، نشتارود، طلارود و تجن اندازه‌گیری گردید. نتایج PCA، ۲ مؤلفه اصلی را مؤثر بر کیفیت آب رودخانه‌ها با مقدار واریانس ۸۱/۴۱٪ و با مقدار ویژه $1 <$ نشان داد، که در درجه اول پارامترهای EC، TDS، TSS و TS از مهم‌ترین فاکتورها و سپس میزان نیترات و فسفات در درجه بعدی اهمیت قرار گرفتند. همچنین بر اساس نتایج CA، ۴ دسته مصب و پارامترهای کیفی جدا گردید. به‌طور کلی نتایج نشان داد که رودخانه‌های سواحل ایرانی دریای خزر، دارای غلظت بالایی از ترکیبات شبه استروژنی بوده که می‌تواند حاصل آلودگی زمین‌های کشاورزی و پساب صنایع و مناطق مسکونی باشد.

کلید واژگان: دریای خزر، بیسفنول A، نونیل فنول، فاکتورهای فیزیکی و شیمیایی، استانداردهای کیفی

مقدمه

آلودگی محیط زیست به ویژه آلودگی اکوسیستم‌های آبی، موجودات زنده را با خطرات جدی مواجه کرده است. ترکیبات مختل کننده غدد درون ریز یا ترکیبات شبه استروژنی، از جمله مهم ترین آلاینده های خطرناک این اکوسیستم ها بوده که اثرات مخرب و در مواقع حاد، جبران ناپذیری را در آبزیان به ویژه ماهی ها ایجاد می کنند. این ترکیبات در دو دسته طبیعی و مصنوعی دسته بندی شده که استروژن های طبیعی شامل 17β -oestradiol (E2)، Estrone (E1) و EE2) و 17α ethinylestadiol بوده و از انواع مصنوعی آن می توان ترکیبات دارویی، انواع حشره کش ها (توکسافون، دلدرین و آترازن) و انواع سورفاکتانت های فنولی مثل نونیل فنول (NP^۱) و بیسفنول A (BPA^۲) را نام برد (Fei et al., 2018; Jiang et al., 2017). از آنجا که ساختار این ترکیبات مشابه ترکیبات استروژنی طبیعی از قبیل E₂ هستند، شبیه هورمون های طبیعی عمل کرده و از طریق رقابت موفق با اتصال به جایگاه های گیرنده استروژن، موجب اختلال در عملکرد صحیح غدد درون ریز می شوند. ترکیبات شبه استروژنی همچنین به دلیل خاصیت تجمع زیستی، در طول زنجیره غذایی قابل انتقال هستند. در نتیجه همواره نگرانی هایی در خصوص ورود آن ها به اکوسیستم های آبی وجود دارد (Burgos-Aceves et al., 2021). از طرفی دیگر، سرنوشت ترکیبات NP و BPA، در محیط های آبی تحت تأثیر پارامترهای فیزیکی و شیمیایی و شرایط محیط است. این ترکیبات متناسب با افزایش غلظت ترکیبات آلی آب افزایش می یابند. به عنوان مثال، نیمه عمر NP در شرایط هوای ۷ روز بوده و سرعت تجزیه آن ها با افزایش غلظت اکسیژن محلول، افزایش می یابد. در حالی که، کاهش غلظت اکسیژن محلول، موجب کاهش سرعت تجزیه آن می گردد. ترکیب BPA نیز با نیمه عمر ۲/۵ تا ۴ روز در آب، پایدار نبوده اما با کاهش غلظت اکسیژن محلول آب، از سرعت

تجزیه آن کاسته می شود (Mohapatra et al., 2010; Zhang et al., 2020). تغییرات دما، غلظت آمونیم، تغییرات pH، غلظت فسفات و مواد آلی نیز می تواند بر تجزیه زیستی آلاینده های آلی اثر معنی داری داشته باشد. بنابراین، با توجه به مؤثر بودن فاکتورهای فیزیکی و شیمیایی آب رودخانه، در بسیاری از مطالعات پایش سلامت رودخانه از منظر آلودگی، فاکتورهای فیزیکی و شیمیایی آب نیز مطالعه می گردد (Gonzalez et al., 2014; Tien et al., 2020; Shehab et al., 2020; Onyidinma et al., 2021). در نتیجه با بررسی ارتباط بین فاکتورهای فیزیکی و شیمیایی و غلظت ترکیبات NP و BPA در آب رودخانه، می توان به اطلاعات دقیق تری دست یافت. دریای خزر با توجه به موقعیت جغرافیایی، وسعت و تنوع زیستی ویژه، از اهمیت ویژه جهانی برخوردار است. رودخانه های متعددی از سواحل ایرانی دریای خزر، به این دریا وارد شده و مصب این رودخانه ها محل تخم ریزی برخی ماهیان دریای خزر هستند. در عین حال، توسعه شهرنشینی و افزایش صنایع کوچک و بزرگ در سواحل دریای خزر، می تواند موجب انتقال انواع آلاینده ها به این دریا شود (Mirzajani et al., 2015). در نتیجه، بررسی مصب رودخانه های سواحل ایرانی دریای خزر، به منظور دستیابی به غلظت این ترکیبات، اهمیت به سزایی دارد. جهت ارزیابی کیفیت آب رودخانه ها با استفاده از پارامترهای فیزیکی، شیمیایی و زیستی آب و همچنین تعیین نوع منشاء آلودگی احتمالی، می توان از تکنیک های آنالیز تجزیه به مولفه های اصلی (PCA^۳) و آنالیز خوشه ای (CA^۴) استفاده کرد. این روش ها به دلیل تعیین شباهت ها و تفاوت های بین متغیرها و پارامترها، استفاده گسترده ای داشته و در اولویت بندی فاکتورهای کیفی و منابع آلاینده مؤثر بر محیط، مورد استفاده قرار می گیرند. Faryadi و همکاران (۲۰۱۲) با استفاده از روش PCA، پارامترهای فیزیکی و شیمیایی آب رودخانه تجن را تجزیه و تحلیل و هر یک از فاکتورهای مؤثر

³Principal component analysis

⁴Cluster analysis

¹Nonylphenol

²Bisphenol A

نمونه‌برداری و آماده‌سازی: پس از بررسی میدانی منطقه، در ماه‌های مرداد و شهریور ۱۳۹۴ از ۴۹ مصب رودخانه (۳ تکرار در هر ایستگاه) در امتداد سواحل سه استان گیلان، مازندران و گلستان نمونه آب برداشت شد (شکل ۱). موقعیت جغرافیایی و فعالیت‌های غالب هر یک از ایستگاه‌های نمونه‌برداری در جدول ۱ ارائه شده است. نمونه‌برداری بر اساس معیارهای سازمان حفاظت محیط زیست انجام شد بدین‌صورت که ایستگاه‌های نمونه‌برداری با توجه به شرایط طبیعی رودخانه، عوارض طبیعی، فعالیت‌های انسانی، همچنین منابع آلاینده شامل رواناب کشاورزی، پساب مزارع پرورش ماهی و صنایع مستقر در اطراف رودخانه انتخاب شدند. نقاط نمونه‌برداری شامل (۱) قبل از محل اتصال رودخانه فرعی و پس از آن، به گونه‌ای که آب به‌طور کامل مخلوط شود، (۲) قبل و بعد از تخلیه منابع آلاینده نقطه‌ای به‌طوری که آلاینده به‌صورت کامل با آب مخلوط شود و (۳) بالادست و پایین‌دست منابع آلاینده غیر نقطه‌ای بودند. (۴) برخی از ایستگاه‌ها نیز در صورت مشاهده تغییر در ساختار خاک و یا زمین‌شناسی مصب رودخانه انتخاب شدند. نمونه‌برداری از عمق یک متر انجام شد و نمونه‌ها در ظروف شیشه‌ای تیره ریخته شدند (Tavakol et al., 2020). در ایستگاه‌های نمونه‌برداری، برخی از فاکتورهای فیزیکی و شیمیایی آب نیز سنجش شدند. بدین‌ترتیب که، در حین برداشت نمونه‌ها، هریک از پارامترهای کدورت، دمای آب و هدایت الکتریکی (EC^{11})، توسط دستگاه کالیبره شده پرتابل، مطابق با استانداردهای موجود سه بار ثبت گردید. سپس نمونه‌های برداشت شده جهت اندازه‌گیری سایر شاخص‌های کیفی از قبیل BOD، COD، فسفات، نترات، آمونیاک، pH، کل ذرات معلق (TSS^{12})، کل جامدات محلول (TDS^{13})، سختی آب و ترکیبات شبه‌استروژنی NP، BPA به آزمایشگاه منتقل شدند.

بر کیفیت ایستگاه‌های علی‌آباد، کرچا و تنگه را اولویت‌بندی کردند (Faryadi et al., 2012). در مطالعه Azhar و همکاران (۲۰۱۵)، با استفاده از شاخص‌های PCA و CA، وضعیت کیفیت رودخانه Munda (مالزی) بر اساس شاخص‌های کیفی اکسیژن محلول (DO^5)، اکسیژن‌خواهی زیستی (BOD^6)، اکسیژن‌خواهی شیمیایی (COD^7)، ذرات معلق (SS^8)، pH و آمونیاک (NH^{39})، به دو دسته اصلی تقسیم‌بندی شد. آن‌ها نشان دادند که استفاده از این روش‌ها می‌تواند جهت پایش وضعیت رودخانه و آلودگی مورد استفاده قرار گیرد (Azhar et al., 2015). Mishra و همکاران (۲۰۱۷) نیز، شباهت قسمت‌های مختلف رودخانه Kali (هند) را بر اساس غلظت فلزات سنگین در دو دوره پیش‌مونسون و مونسون بررسی کرده و دو دسته اصلی را با واریانس تجمعی بیش از ۹۴٪ و ۹۷٪ به‌دست آوردند (Mishra et al., 2017). همچنین Mishra و Kumar (۲۰۲۱)، در بررسی میزان غلظت فلزات سنگین و فاکتورهای فیزیکی و شیمیایی آب رودخانه Narmada (هند)، با استفاده از روش PCA، سه گروه اصلی با واریانس تجمعی بالاتر از ۹۹/۲۴٪ و مقدار ویژه (AV^{10}) بالاتر از ۱ به‌دست آوردند. آن‌ها نشان دادند که دسته‌بندی آلاینده‌ها با استفاده از این روش، نتایج دقیقی را ارائه می‌دهد (Mishra and Kumar, 2021). بنابراین هدف از انجام این مطالعه، بررسی وضعیت سلامت رودخانه‌های حوزه ایرانی دریای خزر در سه استان گیلان، مازندران و گلستان از نظر غلظت ترکیبات NP و BPA و ارتباط آن‌ها با تغییرات میزان فاکتورهای فیزیکی و شیمیایی آب و خوشه‌بندی ایستگاه‌های مختلف از نظر آلاینده‌ها و فاکتورهای مورد بررسی با استفاده از روش‌های PCA و CA بود.

مواد و روش‌ها

¹⁰Eigen value

¹¹Electrical conductivity

¹²Total suspended solid

¹³Total dissolved solid

⁵Dissolve Oxygen

⁶Biological oxygen demand

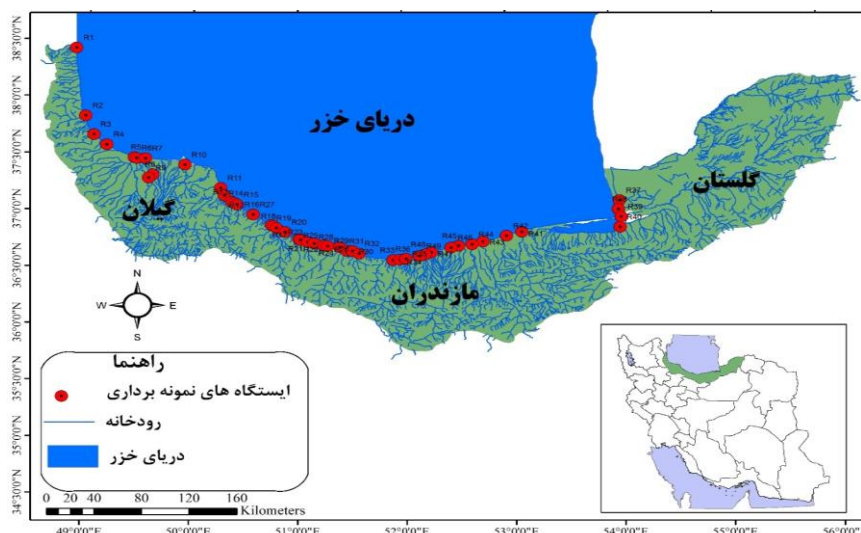
⁷Chemical oxygen demand

⁸Suspended solids

⁹Ammonia

جدول ۱- مصب‌های انتخاب شده جهت نمونه برداری

شماره	نام ایستگاه	طول جغرافیایی	عرض جغرافیایی	کاربری غالب اراضی
۱	آستارا	۴۸° ۵۲' ۱۵"	۳۸° ۲۵' ۴۶/۶"	مسکونی
۲	تالش	۴۸° ۵۸' ۲۶/۰۳"	۳۷° ۴۹' ۵۸/۳۴"	کشاورزی+مسکونی
۳	دنیاجال	۴۹° ۰۳' ۲۳/۸۳"	۳۷° ۴۰' ۰۵/۶۸"	کشاورزی+مسکونی+جنگلی
۴	شفارود	۴۹° ۱۰' ۵۶/۶"	۳۷° ۳۴' ۵۱/۲۲"	مسکونی+تالاب
۵	شنبه بازار روگا	۴۹° ۲۶' ۴۱/۹"	۳۷° ۲۸' ۱۸/۹"	کشاورزی+مسکونی
۶	انزلی	۴۹° ۲۷' ۵۸/۱"	۳۷° ۲۷' ۵۲/۷"	کشاورزی+مسکونی
۷	طالب‌آباد	۴۹° ۳۳' ۰۸/۲"	۳۷° ۲۷' ۴۶/۰۵"	کشاورزی+مسکونی
۸	آهین‌پور	۴۹° ۳۷' ۳۲/۸"	۳۷° ۱۹' ۱۷/۸"	کشاورزی+مسکونی
۹	زرچوب	۴۹° ۳۵' ۱۰/۶"	۳۷° ۱۷' ۲۹/۷"	مسکونی
۱۰	سفیدرود	۴۹° ۵۵' ۴۸/۱۷"	۳۷° ۲۶' ۳۴/۴۹"	کشاورزی
۱۱	شلمان‌رود	۵۰° ۱۶' ۱۵/۴"	۳۷° ۱۲' ۲۵/۰۷"	کشاورزی
۱۲	سرپل‌رودسر	۵۰° ۱۸' ۲۵/۶۳"	۳۷° ۰۸' ۲۴/۷۵"	کشاورزی+جنگلی
۱۳	پلرود	۵۰° ۲۲' ۴۰/۹۱"	۳۷° ۰۵' ۰۵/۰۳"	کشاورزی+کمی مسکونی
۱۴	کلاچای	۵۰° ۲۴' ۰۶/۶"	۳۷° ۰۴' ۲۵/۵"	کشاورزی+مسکونی
۱۵		۵۰° ۲۵' ۳۹/۱"	۳۷° ۰۳' ۳۶/۵"	کشاورزی+کمی مسکونی
۱۶	چابکسر	۵۰° ۳۴' ۴۸/۹۴"	۳۶° ۵۸' ۲۵/۹۵"	کشاورزی+مسکونی
۱۷	کلایه‌بن	۵۰° ۴۵' ۱۵/۰۳"	۳۶° ۵۲' ۴۸"	کشاورزی+مسکونی
۱۸	چالک‌رود	۵۰° ۴۶' ۲۰/۱۰"	۳۶° ۵۲' ۲۲/۸۸"	کشاورزی+مسکونی
۱۹	شیرود	۵۰° ۴۷' ۵۸"	۳۶° ۵۱' ۱۸/۴"	کشاورزی+مسکونی
۲۰	تنکابن	۵۰° ۵۲' ۵۵/۳"	۳۶° ۴۹' ۰۸/۱"	مسکونی
۲۱	ازارود	۵۱° ۰۰' ۴۱/۴۱"	۳۶° ۴۵' ۲۳/۵۳"	کشاورزی+مسکونی
۲۲	نشتارود	۵۱° ۰۱' ۳۲/۵۵"	۳۶° ۴۵' ۰۵/۳"	کشاورزی+مسکونی
۲۳	کاظم‌رود	۵۱° ۰۵' ۴۱/۳"	۳۶° ۴۳' ۵۰/۱"	کشاورزی+مسکونی
۲۴	اسب‌چین	۵۱° ۰۹' ۲۵/۸۹"	۳۶° ۴۳' ۰۴/۴۶"	کشاورزی+مسکونی
۲۵	طلارود	۵۱° ۱۳' ۱۴/۸"	۳۶° ۴۲' ۱۸/۱"	کشاورزی+مسکونی
۲۶	اسپی‌رود	۵۱° ۱۴' ۵۱/۶"	۳۶° ۴۲' ۰۷"	کشاورزی+مسکونی
۲۷	نمک‌آبرود	۵۱° ۱۶' ۵۸/۷۷"	۳۶° ۴۱' ۴۴/۹۶"	پوشش جنگلی+کشاورزی
۲۸	سرداب‌رود	۵۱° ۲۳' ۵۳/۱"	۳۶° ۴۱' ۰۸/۷"	کشاورزی+مسکونی
۲۹	چالوس‌رود	۵۱° ۲۷' ۰۶/۸۵"	۳۶° ۴۰' ۱۱/۱۶"	کشاورزی+مسکونی
۳۰	نوشهر	۵۱° ۳۰' ۴۳/۸۷"	۳۶° ۳۹' ۰۴/۸۴"	مسکونی
۳۱	ماشک‌رود	۵۱° ۳۰' ۵۶/۰۲"	۳۶° ۳۹' ۰۲/۶۳"	کشاورزی+مسکونی
۳۲	خیرود نوشهر	۵۱° ۳۴' ۵۱/۹۳"	۳۶° ۳۷' ۴۱/۲۲"	کشاورزی+مسکونی
۳۳	عالم‌کلا	۵۱° ۵۳' ۵۹/۳"	۳۶° ۳۴' ۰۶/۴"	کشاورزی+مسکونی
۳۴	رویاب	۵۱° ۵۷' ۵۰/۵"	۳۶° ۳۴' ۱۸/۳۶"	کشاورزی+مسکونی
۳۵		۵۲° ۰۰' ۵۵/۲۵"	۳۶° ۳۴' ۳۸/۵۸"	
۳۶	نور	۵۲° ۰۱' ۱۲/۶۳"	۳۶° ۳۴' ۴۱/۸۳"	کشاورزی+مسکونی
۳۷	گمیشان	۵۴° ۰۲' ۴۵/۲۲"	۳۷° ۰۳' ۴۷/۴"	کشاورزی+مسکونی
۳۸	خواج‌نفس	۵۴° ۰۲' ۰۷/۴"	۳۶° ۵۹' ۰۵/۰۴"	کشاورزی
۳۹	قره‌سوبندرترکمن	۵۴° ۰۳' ۲۱/۲۶"	۳۶° ۴۱' ۰۸/۷"	کشاورزی با کمی فاصله مسکونی
۴۰		۵۴° ۰۲' ۳۸/۲"	۳۶° ۴۹' ۳۸/۲۴"	مسکونی، رودخانه کنار میانکاله
۴۱	تجن	۵۳° ۰۶' ۵۶/۳۹"	۳۶° ۴۸' ۱۱/۶"	کشاورزی زیاد+مسکونی اندک
۴۲	سیاه‌رود قائم‌شهر	۵۲° ۵۸' ۱۳/۳۸"	۳۶° ۴۶' ۱۵/۷۳"	کشاورزی زیاد+مسکونی اندک
۴۳	قائم‌شهر	۵۲° ۴۴' ۴۳/۳۶"	۳۶° ۴۳' ۲۱/۱۳"	کشاورزی زیاد+مسکونی اندک
۴۴	بابلسر	۵۲° ۳۸' ۳۵/۹"	۳۶° ۴۲' ۰۱/۲"	مسکونی+دورتر از ساحل کشاورزی
۴۵	فریدون‌کنار	۵۲° ۳۰' ۵۸/۸۴"	۳۶° ۴۱' ۱۴/۵۲"	مسکونی+کشاورزی دور از رود
۴۶	سرخرود	۵۲° ۲۶' ۳۷/۲"	۳۶° ۴۰' ۲۶/۵"	کشاورزی+مسکونی
۴۷	محمودآباد	۵۲° ۱۵' ۳۳/۵۸"	۳۶° ۳۸' ۰۱/۳۸"	کشاورزی+مسکونی
۴۸		۵۲° ۱۱' ۵۹/۳"	۳۶° ۳۶' ۵۸/۱۳"	کشاورزی+مسکونی
۴۹	ایزدشهر	۵۲° ۰۸' ۵۰/۲۶"	۳۶° ۳۶' ۱۱/۸۴"	کشاورزی+مسکونی



شکل ۱- مصب‌های نمونه‌برداری در سواحل جنوبی دریای خزر

کروماتوگرافی مایع با کارایی بالا ($HPLC^{15}$) ساخت شرکت Knauer آلمان مدل pump 1000 مجهز به ستون تجزیه‌ای C_{18} به طول ۲۵۰ mm، قطر داخلی ۴ mm، ذرات داخلی $5 \mu m$ و آشکارساز فلورسانس ساخت شرکت Shimadzu ژاپن تزریق شد. جهت تهیهٔ محلول‌های استاندارد BPA و NP دامنهٔ استاندارد ۱۰۰۰–۱۰ ng/l از محلول ۱۰۰۰ ng/l شرکت آمریکایی سیگما در ماتریکس متانول به‌عنوان حلال استفاده شد (Kazemi *et al.*, 2014).

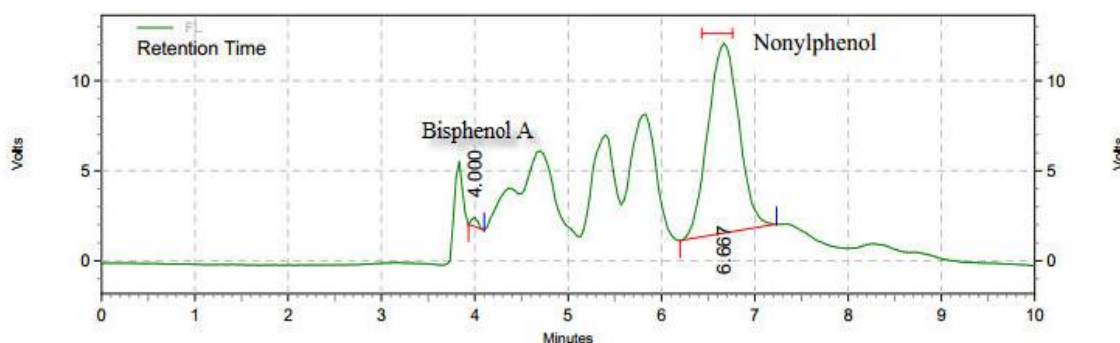
آنالیز کیفی بیسفنول A و نونیل فنول: با استفاده از دستگاه GC-MS تعیین کیفی ترکیبات BPA و NP با حجم ۱ μl نمونه و نوع تزریق اسپلیت‌لس (Split less)، انجام شد. برای انجام کار، برنامهٔ دمایی آون جهت جداسازی پیک‌ها شامل دمای اولیهٔ ستون $100^\circ C$ یک دقیقه و $10^\circ C$ به‌ازای هر دقیقه برای افزایش دما تا $290^\circ C$ انجام شد و در همین دما به‌مدت ۱۰ دقیقه ثابت نگه داشته شد. دمای مکان تزریق نیز $280^\circ C$ و با انرژی یونیزاسیون ۷۰ الکترون ولت انتخاب شد. از گاز بی اثر نیتروژن با خلوص ۹۹/۹۹۹ درصد به‌عنوان گاز حامل استفاده شد.

تعیین دقت (Precision) و صحت (Accuracy)
نتایج: به‌منظور تعیین حد تشخیص دستگاه، دقت و کاهش

هریک از فاکتورهای مورد نظر، با روش استاندارد انجمن بهداشت عمومی آمریکا (APHA, 2017) سنجش قرار شدند. جهت استخراج BPA و NP از روش جدا سازی مایع-مایع (liquid-liquid) استفاده شد. بدین ترتیب که ۵۰ mg نمک کلرید سدیم و ۵۰۰ ml نمونه در قیف جدا کننده ریخته و هم‌زده شد سپس محلول به‌دست آمده توسط اسید کلریدریک، تا pH ۲ اسیدی شد. به‌منظور استخراج BPA و NP، طی دو بار تکرار، نمونهٔ مخلوط شده همراه با ۵۰ ml دی‌کلرومتان ابتدا به‌مدت ۵ دقیقه و سپس به مدت ۱۰ دقیقه برای جداسازی فاز آبی و آلی، به‌صورت ساکن و رو به پایین نگه داشته شد. آب محلول با استفاده از انیدرید سولفات سدیم حذف و توسط دستگاه تبخیرکنندهٔ دوار و گاز نیتروژن خشک گردید. مادهٔ خشک باقی مانده برای تعیین کمی و کیفی، به‌ترتیب با استفاده از ۱ ml متانول و ۱ ml هگزان حل شد. برای شناسایی ترکیبات NP و BPA، به دستگاه کروماتوگراف گازی- طیف‌سنج جرمی (GC-MS¹⁴) ساخت شرکت Agilent technologies (HP) آمریکا مدل ۷۹۸۰ GC A، مجهز به ستون تجزیه‌ای موئینه‌ای HP-5 MS، به طول ۳۰ m، قطر داخلی ۰/۲۵ mm، ضخامت فیلم ۰/۲۵ μm و آشکارساز طیف‌سنج جرمی مدل C ۵۹۷۵ و برای اندازه‌گیری کمی به دستگاه

¹⁵High performance liquid chromatography

¹⁴Gas chromatography – mass spectrometry



FL Results						
Name	Retention Time	Area	Area %	Height	Width	
Bisphenol A	۴/۰۰	۲۳۲۰	۰/۹۵	۴۹۴	۰/۱۷	
Nonylphenol	۶/۶۶	۲۴۲۴۸۰	۹۹/۰۵	۱۰۵۴۵	۱/۰۳	
Total		۲۴۴۸۰۰	۱۰۰/۰۰	۱۱۰۳۹		

شکل ۲- کروماتوگراف یون‌های BPA و NP در یکی از نمونه‌ها

آزمون آماری: در تحقیق حاضر، جهت آنالیز آماری داده‌ها، از نرم‌افزار SPSS نسخه ۱۶ استفاده شد. بدین ترتیب که اولویت‌بندی ترکیبات NP، BPA و فاکتورهای مؤثر بر کیفیت آب با استفاده از روش PCA انجام شد. همچنین جهت بررسی اختلاف معنی‌دار بین مصب‌های مختلف، پراکنش داده‌ها با استفاده از آزمون آماری کولموگروف-اسمیرنوف بررسی شده و پس از تعیین لگاریتم داده‌ها، با آزمون ANOVA، اختلاف بین داده‌ها به‌دست آمد. ارتباط بین داده‌ها نیز به کمک آزمون همبستگی پیرسون بررسی گردید. همچنین نمودار PCA جهت گروه‌بندی مصب‌ها و پارامترهای سنجش شده و نمونه‌دار ارتباط معنی‌دار بین داده‌ها به شکل Heat map تحت وب ترسیم شد.

نتایج

غلظت پارامترهای مورد مطالعه: جهت تعیین غلظت ترکیبات شبه‌استروژنی، یون‌های انتخاب شده ۷۳، ۱۰۷، ۱۲۱، ۱۳۵ و ۲۲۰ جرم بر بار برای NP و ۲۱۳ و ۲۲۸ جرم بر بار نیز برای BPA استفاده شد (شکل ۲). نتایج حاصل از اندازه‌گیری این ترکیبات به‌همراه فاکتورهای فیزیکی و شیمیایی در نمونه‌های آب مصب رودخانه‌ها در جدول ۲ ارائه شده است. غلظت متوسط BPA و NP در مصب‌های

اثرات خطاهای آماده‌سازی نمونه به مواد مصرفی و روش کار، تعداد پنج تکرار نمونه شاهد (اسپایک شده) از ترکیبات NP و BPA همراه با نمونه‌ها تهیه و آنالیز شد. نسبت سطح زیر منحنی نمونه به سطح زیر منحنی استاندارد داخلی برای نمونه‌های مجهول محاسبه شد. سپس با قرار دادن در معادلات خط منحنی کالیبراسیون، غلظت و میزان بازیابی هر یک از ترکیبات به‌دست آمد. برای هر غلظت در هر روز ۳ نمونه آماده و به دستگاه تزریق گردید و طی سه روز متوالی تکرار شد و نتایج حاصل به‌عنوان شاخص صحت در نظر گرفته شد. بدین ترتیب که میزان بازیابی NP ۸۷٪ و BPA ۹۰٪ درصد به‌دست آمد. سپس میزان دقت محاسبات، از طریق نسبت انحراف معیار به میانگین تکرارها و تعیین میزان درصد انحراف نسبی استاندارد (RSD^{۱۶}٪) (رابطه ۱) محاسبه شد و مقدار آن کمتر از ۷٪ به‌دست آمد. همچنین کمترین غلظت حاصل از پیکی که از سه برابر نویز (S/N=۳) ایجاد شد، به‌عنوان حد تشخیص LOD آنالیت در نظر گرفته شد (Bayat et al., 2019). میزان LOD برای ترکیبات NP و BPA به ترتیب ۱۰ ng/l و ۱۲ ng/l به‌دست آمد.

$$\text{RSD}\% = \frac{\text{SD}}{\text{X}} \times 100 \quad \text{رابطه ۱}$$

در این رابطه، RSD% = درصد انحراف استاندارد نسبی، SD = انحراف استاندارد و X = میانگین تکرار شاهد است.

¹⁶Relative Standard Deviation

جدول ۲- خلاصه آماری ترکیبات NP و BPA و پارامترهای فیزیکی و شیمیایی مورد مطالعه در نمونه‌های آب مصب رودخانه‌های ورودی به دریای خزر در مقایسه با حد مجاز تعیین شده برای رودخانه (Ghaedamini et al., 2017)

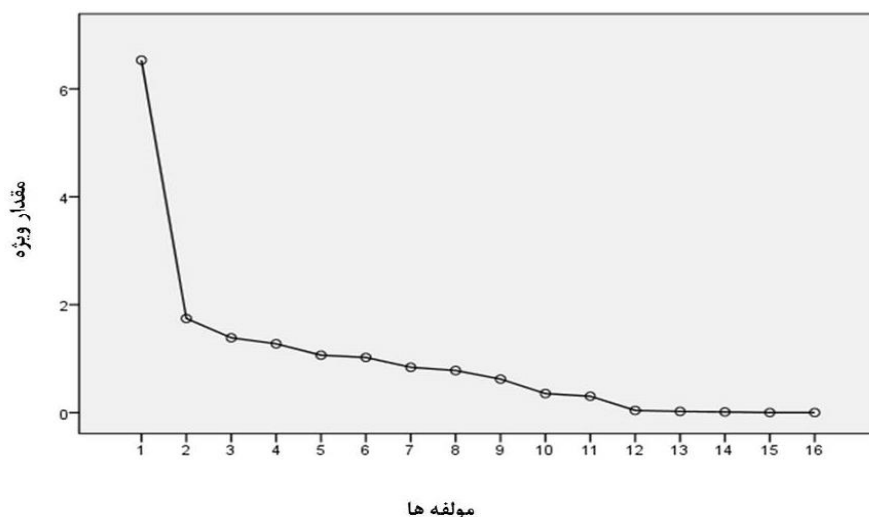
پارامتر	واحد	دامنه تغییرات	میانگین ± انحراف معیار	WHO	استاندارد صنعتی ایران	EPA	حد مجاز آبیان
NP	µg/l	۰/۲۸-۱۲/۴۲	۲/۸۵ ± ۲/۷۸	-	-	۶/۶	-
BPA	µg/l	۰/۶۷-۱۸/۹۷	۱/۸۱ ± ۲/۸۴	-	-	-	-
DO	mg/l	۷/۶۰-۸/۵۰	۸/۰۹ ± ۰/۲۱	۵	-	-	۵/۵
pH	-	۶/۰۳-۷/۹۵	۶/۵۹ ± ۰/۴	۶/۵-۸/۵	۵-۶/۹	۸/۵	۶/۵-۹
EC	mSiemens/cm	۰/۳۲-۵/۴۸	۰/۹۹ ± ۱/۰۵	۲۵۰	-	-	-
TSS	mg/l	۵۰/۵۱-۱۵۳۸	۲۵۲/۱ ± ۲۸۲/۲	-	-	-	-
TDS	mg/l	۲۱۱-۳۹۰۵	۷۰۷/۶ ± ۷۱۶/۸	۱۰۰۰	۱۵۰۰	۵۰۰	۵۰۰
TS	mg/l	۱۶۷-۵۴۴۴	۱۰۰۳/۷ ± ۹۲۸/۵	۱۰۰۰	-	-	-
BOD	mg/l	۲-۲۵۰	۴۳/۷۷ ± ۶۰/۵۸	۵	-	-	-
COD	mg/l	۳/۲۳-۲۹۶	۵۶/۳۱ ± ۶۷/۱۶	۱۰	-	-	-
دما	°C	۲۴-۲۹	۲۷/۶۳ ± ۱/۲۰	۲۶-۲۳	-	-	-
کلیفرم	mpn/1--ml	۴۶-۱۳۷۵	۳۷۸/۱۶ ± ۳۵۴/۳۷	-	-	-	-
نیترات	mg/l	۰/۳۱-۴/۵۴	۱/۲۸ ± ۰/۸۱	۵۰	۵۰	۱۰	۱۳
فسفات	mg/l	۰/۱۵-۱/۲۷	۰/۶۲ ± ۰/۲۸	۰/۰۵	-	-	-
سختی	mg/l	۹۸/۳۳-۱۱۹۳	۳۰۲/۳ ± ۲۱۱/۱	-	-	-	-
کدورت	NTU	۴/۶۶-۴۹/۶۶	۱۵/۹۹ ± ۱۰/۸۶	۵	۵	۵	۵

جدول ۳- نتایج تحلیل ماتریس عوامل دوران یافته ترکیبات NP و BPA و فاکتورهای فیزیکی و شیمیایی آب در مصب رودخانه‌های ورودی دریای خزر (اعداد پرننگ واریانس‌های مؤثر بر دسته‌بندی مؤلفه‌های اصلی را نشان می‌دهد)

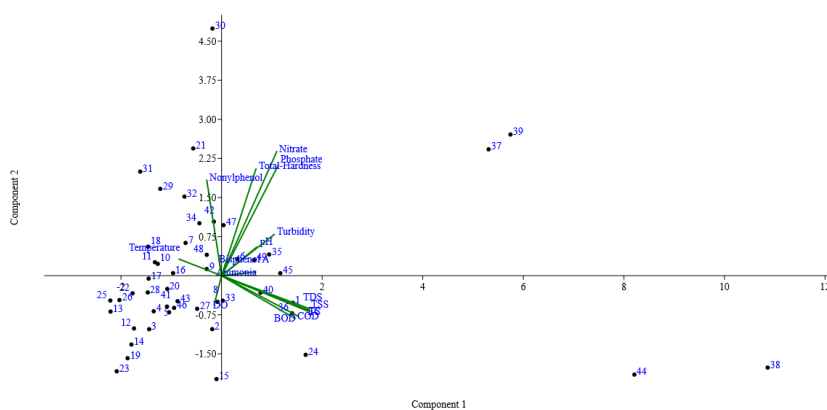
فاکتورها	مؤلفه					
	۱	۲	۳	۴	۵	۶
فسفات	۰/۲۴۸	۰/۸۶۷	۰/۱۶۸	۰/۰۳۷	-۰/۱۳۹	۰/۰۴۴
نیترات	۰/۲۲۰	۰/۹۱۵	۰/۱۲۷	۰/۰۷۷	-۰/۱۲۹	۰/۰۳۳
COD	۰/۶۰۱	۰/۱۵۲	۰/۷۲۶	۰/۰۵۰	-۰/۰۹۲	۰/۰۶۵
BOD	۰/۵۶۴	۰/۱۲۷	۰/۷۵۷	۰/۰۵۱	-۰/۰۹۹	۰/۰۶۴
EC	۰/۹۴۱	۰/۱۸۲	۰/۱۷۷	۰/۰۳۲	-۰/۰۱۰	-۰/۰۳۱
pH	۰/۴۷۱	۰/۳۵۳	-۰/۴۵۶	-۰/۱۴۵	۰/۳۴۲	۰/۱۲۵
آمونیاک	۰/۳۹۲	-۰/۰۷۰	-۰/۰۳۰	۰/۳۸۹	-۰/۲۱۳	۰/۳۸۸
کدورت	۰/۴۴۹	۰/۱۶۰	۰/۱۶۳	۰/۶۲۱	۰/۰۷۵	۰/۱۱۸
TDS	۰/۹۴۵	۰/۲۱۶	۰/۱۶۷	۰/۰۰۹	۰/۰۲۲	-۰/۰۳۳
TSS	۰/۹۴۵	۰/۲۱۰	۰/۱۷۵	۰/۰۰۲	۰/۰۱۹	-۰/۰۳۲
TS	۰/۹۳۹	۰/۲۰۸	۰/۱۷۵	۰/۰۰۳	۰/۰۵۶	۰/۰۱۲
سختی کل	۰/۱۶۹	۰/۵۵۰	-۰/۰۸۹	۰/۴۲۴	۰/۲۰۶	-۰/۰۶۵
دما	-۰/۱۷۰	-۰/۲۰۴	-۰/۶۶۰	۰/۰۰۵	-۰/۵۲۳	-۰/۰۲۲
BPA	-۰/۱۱۳	-۰/۰۴۹	۰/۰۳۵	-۰/۰۴۸	۰/۰۲۹	۰/۰۹۳
NP	-۰/۳۱۶	۰/۰۹۲	-۰/۰۰۴	۰/۷۶۲	۰/۰۲۳	-۱/۰۰
اکسیژن محلول	-۰/۰۲۶	-۰/۱۸۱	-۰/۰۲۰	۰/۰۷۰	۰/۸۳۴	-۰/۰۱۷

میزان متوسط pH نیز ۶/۵۹ اندازه‌گیری شد. غلظت متوسط BOD و COD نیز به ترتیب ۴۳/۷۷ و ۵۶/۳۱ mg/l و مقدار سختی نیز ۳۰۳/۳۳ mg/l برآورد شد.

امتداد سواحل دریای خزر، به ترتیب ۱/۸۱ µg/l و ۲/۸۵ µg/l اندازه‌گیری شد. غلظت متوسط DO برابر ۸/۰۹ TSS و ۷۰۷/۵۹ TDS و ۹۲۸/۵۲ mg/l به دست آمد.



شکل ۳- نمودار اسکری پلات جهت تعیین تعداد مؤلفہ ہا اصلی



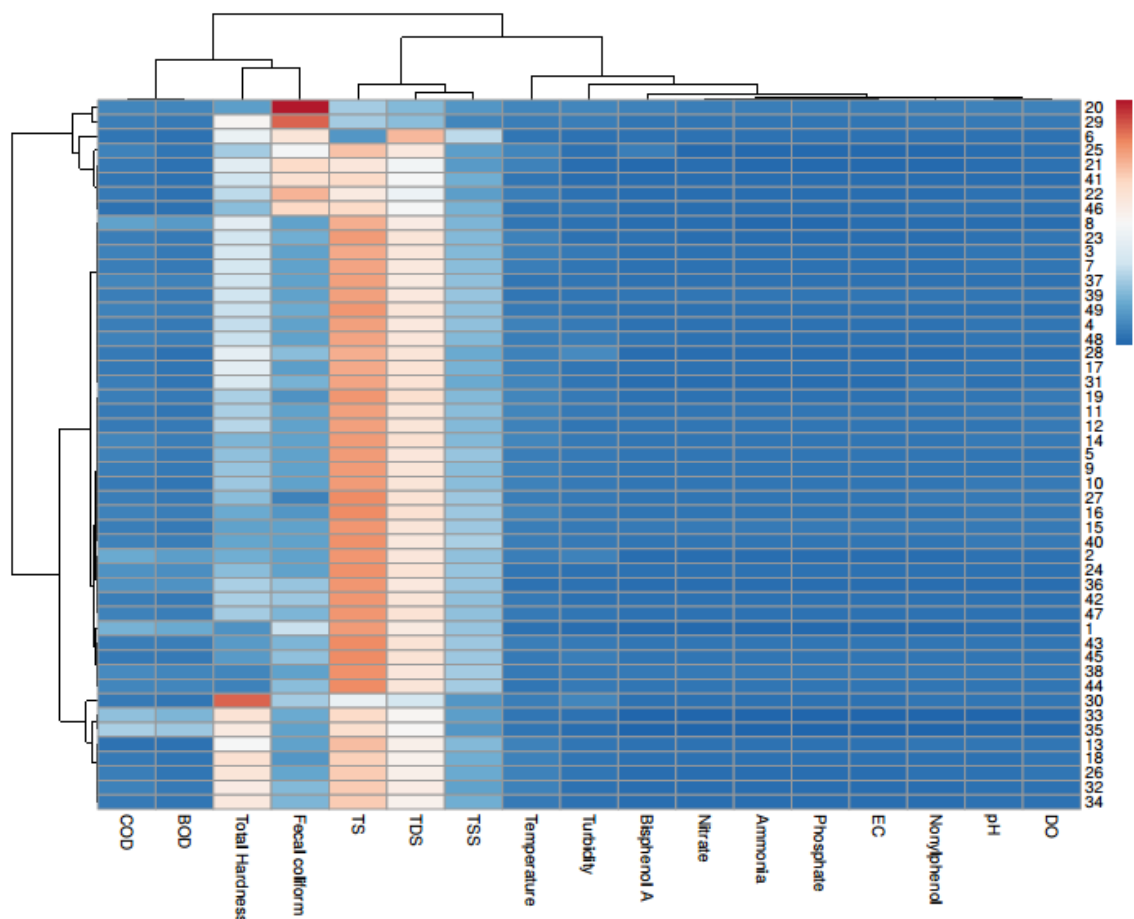
شکل ۴- نمودار اسکری پلات تعداد مؤلفہ ہا اصلی

PCA در جدول ۳ ارائه شده است. در این دستہ بندی، شش مؤلفہ تعیین شده نشان داده شدند کہ پارامترهای EC، TDS و TSS در دستہ اول با ۳۱/۸۱٪ واریانس قرار گرفتند. فسفات و نیترات نیز با دارا بودن ۱۴/۱۶٪ واریانس جزء مؤلفہ دوم دستہ بندی شدند. فاکتورهای BOD و COD نیز در مؤلفہ سوم با ۱۲/۱۶٪ واریانس قرار گرفتند. پارامتر NP مؤلفہ چہارم با ۸/۳۶٪ واریانس، اکسیژن محلول مؤلفہ پنجم با دارا بودن ۷/۷۵ درصد واریانس و BPA نیز با دارا بودن ۶/۷۱٪ واریانس مؤلفہ ششم بود.

تحلیل خوشہ ای مصبہا و فاکتورهای مورد بررسی: بہ منظور بررسی شباهت بین مصب رودخانہ های مختلف از نظر فاکتورهای مورد بررسی، بہ ویژہ ترکیبات شبہ استروژنی،

آنالیز مؤلفہ های اصلی (PCA) در رودخانہ های مورد بررسی براساس ترکیبات شبہ استروژنی و پارامترهای کیفی: جهت انجام آنالیز PCA، پیش از انجام آنالیز مؤلفہ ها، تست های KMO^{17} و Bartlett's انجام شد و مقدار متناسب بودن KMO ۰/۷۴۷، بہ دست آمد (Approx. Chi-Square: ۱۰۵/۸۳، درجہ آزادی: ۱۲۰ و سطح معنی داری ۰/۰۰) کہ نشان می دهد دادہ ها جهت انجام آنالیز PCA مناسب هستند. بہ طور کلی براساس نتایج بہ دست آمدہ، تعداد مؤلفہ های مؤثر بر ترسیم PCA، ۶ مؤلفہ بودند کہ، ۲ مؤلفہ بیشترین اهمیت را دارا بودند کہ در شکل های ۳ و ۴ نشان داده شده است. ہر دو مؤلفہ دارای مقدار ویژہ بالاتر از ۱ با واریانس تجمعی ۸۱/۴۱٪ بودند. نتایج حاصل از تجزیہ

^{۱۷}Kaiser-Meyer-Olkin

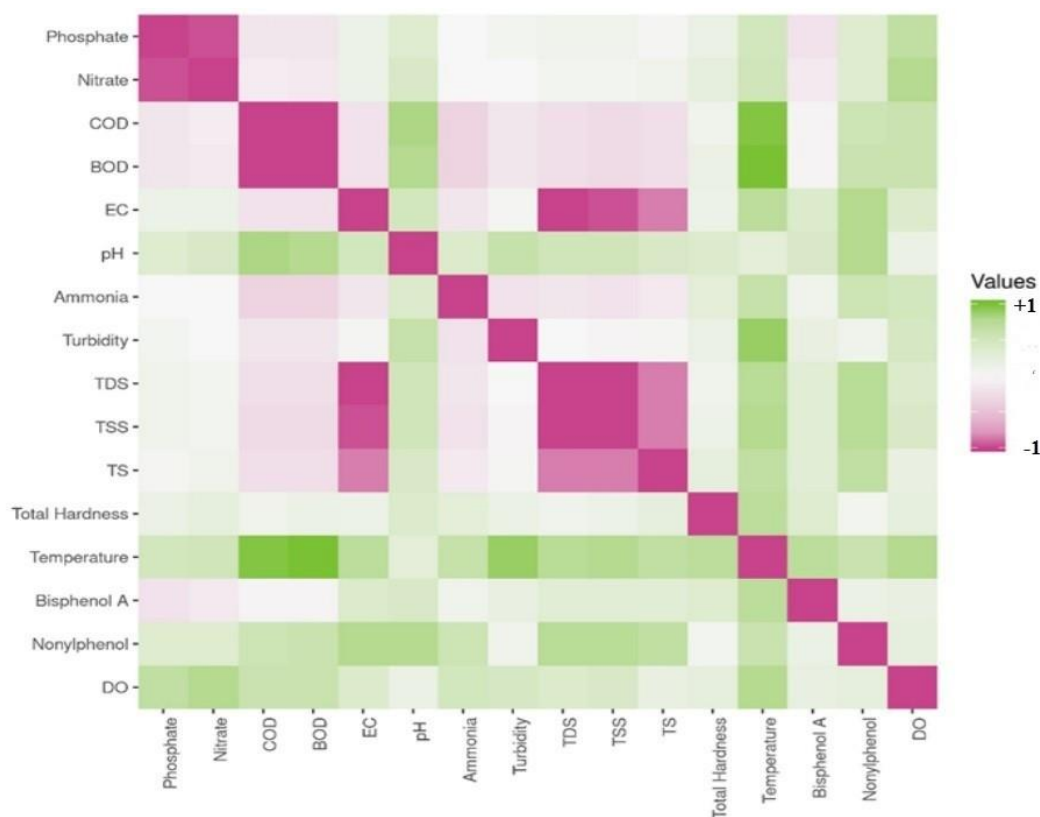


شکل ۵- آنالیز خوشه‌ای رودخانه‌های مورد مطالعه در مصب‌های جنوبی دریای خزر. بیشترین شباهت بین دسته‌ها با رنگ آبی و با مقدار ۰ تا کمترین شباهت با رنگ قرمز و میزان ۴ نشان داده شده است (محور افقی فاکتورهای اندازه‌گیری شده و محور عمودی شماره رودخانه‌ها را نشان می‌دهد)

رودسر، کلاچای، شنبه بازار روگا، زرچوب، سفیدرود، نمک آبرود، چابکسر، نور، سیاه‌رود قائم‌شهر، محمودآباد، قائم شهر، بابلسر، فریدون کنار، خواجه نفس و آستارا نیز در دسته سوم و رودخانه‌های نوشهر، عالم کلا، پلرود، چالک رود، اسپی رود، خیرورود نوشهر و رویان در دسته چهارم واقع شدند. همچنین در دسته‌بندی ترکیبات NP و BPA و فاکتورهای فیزیکی و شیمیایی آب، فاکتورهای EC، NP، BPA، نیترات، فسفات، آمونیاک و DO در یک شاخه دسته‌بندی شدند. درحالی‌که، فاکتورهای BOD و COD در یک شاخه و TDS، TSS و TS نیز در یک شاخه قرار گرفتند. فاکتور دما نیز در شاخه‌ای مجزا قرار گرفت. بر این اساس، نتایج حاصل از آنالیز خوشه‌ای، به‌طور تقریبی تأییدی بر نتایج حاصل از آنالیز مؤلفه‌های اصلی بود.

بررسی ارتباط بین داده‌ها: نتایج حاصل از بررسی ارتباط

تحلیل خوشه‌ای انجام شد، که نتایج آن در شکل ۵ ارائه شده است. در آنالیز خوشه‌ای، دسته‌بندی دوگانه‌ای به‌طور همزمان روی ترکیبات سنجش شده و فاکتورهای کیفی آب و همچنین مصب‌های مورد بررسی انجام شد. رودخانه‌های واقع در یک خوشه از لحاظ غلظت ترکیبات تحت بررسی بیش‌ترین شباهت را با یکدیگر و کم‌ترین شباهت را با سایر خوشه‌ها دارند. در واقع در ایستگاه‌هایی که در یک خوشه قرار گرفتند، نوع منابع وارد کننده آلاینده تقریباً مشابه است. بدین ترتیب، در دسته‌بندی رودخانه‌ها، ۴ دسته اصلی به‌دست آمد که رودخانه‌های تنکابن و چالوس رود، در دسته اول، رودخانه‌های انزلی، ازارود، نشتارود، طلارود و تجن در دسته دوم، رودخانه‌های سرخورد، آهین‌رود، کاظم‌رود، دنیاچال، طالب‌آباد، گمیشان، قره‌سو بندر ترکمن، ایزدشهر، سفارود، اسبچین، کلایه‌بن، ماشلک‌رود، شیروود، سلمان رود، سرپل



شکل ۶- ارتباط معنی دار بین ترکیبات NP و BPA با فاکتورهای کیفی آب رودخانه‌ها (رنگ صورتی پررنگ نشان‌دهنده همبستگی منفی و رنگ سبز نیز همبستگی مثبت را نشان می‌دهد)

با هریک از فاکتورهای COD، BOD، آمونیاک، کدورت، TDS، TSS و TS به‌دست آمد. پارامتر pH نیز تنها با تغییرات میزان کلی فرم، ارتباط مثبت و معنی‌داری نشان داد. همچنین تغییرات غلظت آمونیاک با تغییرات غلظت هر یک از فاکتورهای فسفات، نیترات، BOD، COD، کدورت، TDS، TSS، TS و کلی فرم مدفوعی، ارتباط مثبت و معنی‌داری داشت ($P < 0.05$).

بحث و نتیجه‌گیری

نتایج مطالعه حاضر با برخی از مطالعات انجام شده در سواحل جنوبی دریای خزر مقایسه شد، که در جدول ۴ نشان داده شده است. میزان ترکیب NP در مطالعه حاضر ($2/27 \mu\text{g/l}$) در ناحیه مشترک با مطالعه Ganjali و همکاران (2018) در استان گیلان، تفاوت معنی‌داری نداشت. درحالی‌که غلظت BPA در مطالعه این محققین، بیشتر از میزان به‌دست آمده در تحقیق حاضر ($1/09 \mu\text{g/l}$) بود. این نتیجه حاکی از

معنی‌دار بین ترکیبات NP و BPA با متغیرهای فیزیکی و شیمیایی رودخانه‌های مورد مطالعه به کمک نمودار Heat map نشان داده شده است (شکل ۶). میزان ارتباط بین داده‌ها بر اساس رنگ‌بندی بین +۱ (بنفش) تا -۱ (سبز) متغیر بود. در بررسی ارتباط معنی‌دار بین فاکتورهای بررسی شده، تنها ارتباط مثبت و معنی‌داری بین غلظت BPA با غلظت فسفات، نیترات، BOD و COD به‌دست آمد ($P < 0.05$). درحالی‌که ارتباط این ترکیب با سایر فاکتورها معنی‌دار نبود. همچنین ترکیب NP نیز با هیچ یک از فاکتورهای کیفی آب ارتباط معنی‌داری نداشت ($P > 0.05$). در بررسی ارتباط بین فاکتورهای فیزیکی و شیمیایی آب، ارتباط بین غلظت فسفات با هریک از فاکتورهای نیترات، COD، BOD، آمونیاک و کدورت معنی‌دار بود. همچنین فاکتور COD ارتباط مثبت و معنی‌داری با BOD، آمونیاک، کدورت، TDS، TSS، TS و ارتباط منفی و معنی‌داری با دمای آب نشان داد. ارتباط مثبت و معنی‌داری نیز بین EC

شرق دریای خزر (محدوده استان مازندران)، بیشترین غلظت ترکیبات را در نواحی شهری و پرجمعیت در مقایسه با نواحی روستایی و کم جمعیت به دست آوردند. آن‌ها عامل افزایش ترکیبات شبه‌استروژنی را ناشی از ورود فاضلاب تصفیه نشده به رودخانه‌ها، در مقایسه با اثر ترکیبات TOC عنوان کردند. Gnjali و همکاران (۲۰۱۸) با اندازه‌گیری غلظت ترکیبات شبه‌استروژنی BPA و NP در مصب رودخانه‌های جنوب غربی و غرب دریای خزر، بیشترین غلظت را در نواحی شهری به دست آوردند، که نتایج آن‌ها با تحقیق حاضر همخوانی داشت. تحقیقات Liu و همکاران (۲۰۱۱) نیز نشان داد که مهم‌ترین عامل افزایش‌دهنده آلودگی در رودخانه‌های مختلف، میزان ورودی فاضلاب به آن‌ها است. Shehab و همکاران (۲۰۲۰) غلظت ترکیب BPA در مصب رودخانه Bentong (مالزی) را بین $5/52 \text{ ng/l}$ و $1/13 \text{ ng/l}$ به دست آوردند. آن‌ها نیز بیشترین غلظت ترکیب BPA را در مناطق شهری و کمترین غلظت آن را در مناطق جنگلی گزارش کردند. Petrie و همکاران (۲۰۱۹) نیز با بررسی غلظت ترکیب BPA در رودخانه‌های نواحی شهری و مسکونی جنوب غربی آمریکا، نتایج مشابهی را به دست آوردند. Azevedo و همکاران (۲۰۰۱) غلظت ترکیب BPA را در رودخانه‌های نواحی صنعتی پرتغال، بالاتر از $2 \text{ } \mu\text{g/l}$ به دست آوردند. Heemken و همکاران (۲۰۰۱) نیز غلظت BPA را در امتداد رودخانه Elbe بین $0/17 \text{ } \mu\text{g/l}$ و $0/77 \text{ } \mu\text{g/l}$ گزارش کردند. آن‌ها عامل افزایش غلظت این ترکیب را پساب حاصل از صنایعی عنوان کردند که از ترکیبات اپوکسی‌رزین استفاده می‌کنند. Cheng و همکاران (۲۰۰۶) در مطالعه خود، تعداد ۱۸ رودخانه از تایوان را از نظر غلظت NP بررسی کردند و به نتایج مشابهی دست یافتند. از طرفی دیگر، مطالعه محققین نشان می‌دهد که یکی از عوامل مؤثر بر تغییر غلظت ترکیبات NP و BPA، تغییر غلظت این ترکیبات در رسوبات به همراه میزان ترکیبات آلی موجود در رسوبات است (Lee et al., 2013). بنابراین، جهت تعیین اطلاعات دقیق‌تر از وضعیت این ترکیبات در مصب‌های مورد

افزایش غلظت ترکیب BPA در سواحل استان گیلان در سال‌های اخیر می‌باشد. همچنین میانگین غلظت فسفات و نیترات به دست آمده در مطالعه حاضر، بیشتر از غلظت این فاکتورها در مطالعه Nejatkhah و همکاران (۲۰۱۴) به دست آمد. همچنین براساس مقایسه غلظت NP با استاندارد EPA، برخی از مصب‌های بررسی شده مانند سرخورد، کاظم‌رود، شنبه بازار روگا، زرچوب، سفیدرود، سیاه‌رود قائم شهر، تالش و آستارا دارای غلظتی بالاتر از حد مجاز بودند. غلظت ترکیب BAP نیز در بین مصب‌های مختلف متغیر بود. به طوری که مصب‌های مذکور به‌ویژه، آستارا و تالش دارای غلظت بالاتری از این ترکیبات بودند ($P < 0/05$). Shehab و همکاران (۲۰۲۰) اظهار داشتند، که غلظت کمتر از $0/1 \text{ } \mu\text{g/l}$ ترکیب BPA نیز می‌تواند برای محیط خطرناک باشد. بنابراین با توجه به مقادیر به دست آمده از این ترکیب در مصب‌های جنوب دریای خزر، غلظت BPA می‌تواند تهدیدی برای آبریان این رودخانه‌ها باشد. در بین مصب‌های مورد بررسی، به‌ویژه مقادیر بالایی از آلاینده‌های NP و BPA در رودخانه‌های تالش و آستارا سنجش شد. این رودخانه‌ها از مکان‌های مهم زیست و رهاسازی ماهیان هستند. بنابراین غلظت بالای ترکیبات BPA و NP می‌تواند تهدیدی برای سلامت آبریان باشد. از آنجا که مصب‌های تالش و آستارا در مناطق مسکونی و کشاورزی واقع شده‌اند، فعالیت‌های انسانی می‌تواند عامل افزایش‌دهنده این ترکیب در مصب‌های مذکور باشد. همچنین بخشی از فاضلاب صنعتی کارخانه‌های حوضه و تمامی فاضلاب‌های شهری و روستایی بدون تصفیه به رودخانه، تخلیه و باعث آلودگی شدید این رودخانه می‌شوند. بنابراین تفاوت در فعالیت‌های شهرنشینی، روستایی و کشاورزی در پیرامون رودخانه‌های مورد مطالعه می‌تواند به‌عنوان عوامل اصلی تفاوت در غلظت این ترکیبات باشد. Riahi Bakhtiari و Komaki (۲۰۲۰) با بررسی غلظت ترکیبات ۴- نونیل فنول (ng/g dw) و اکتیل فنول ($43/144-31/4681 \text{ ng/g dw}$) در رسوبات سطحی رودخانه‌های جنوب و جنوب

کدورت آب ارتباط مثبت و معنی‌داری به‌دست آمد. در نتیجه تغییرات ذرات کلئیدی آب را نیز می‌توان از عوامل مؤثر بر تغییرات این ترکیبات دانست.

نتایج حاصل از PCA نیز نشان داد که در مصب‌های مطالعه شده، فاکتورهای TDS، TSS و TS بیشترین تأثیر و سپس فاکتورهای فسفات و نیترات از عوامل مهم و تعیین‌کننده کیفیت آب رودخانه‌های مورد بررسی هستند. اگرچه در اطراف رودخانه‌های ورودی به دریای خزر، انواع فعالیت‌های کشاورزی، آبیاری غرقابی و باغداری انجام می‌شود، اما غلظت پایین نیترات می‌تواند ناشی از غلظت کم ورودی این ترکیبات از طریق فرآیند آبشویی باشد. عامل احتمالی کاهش این ترکیب همچنین می‌تواند توان خودپالایی رودخانه‌ها و فعالیت میکروارگانیسم‌های تجزیه‌کننده نیترات و به‌دنبال آن کاهش غلظت این ترکیب باشد (Ustaoglu et al., 2021). میزان ترکیبات COD و BOD نیز بالاتر از استاندارد موجود بود. از عوامل مؤثر بر تغییر غلظت فاکتورهای BOD و COD نوسان غلظت ترکیبات نیترات و فسفات آب است (Tokatli, 2019; Baharvand and Mansouri Daneshvar, 2019; Suprayogi et al., 2019). در مطالعه اخیر نیز ارتباط مثبت و معنی‌داری بین این فاکتورها با میزان نیترات و فسفات آب به‌دست آمد، که می‌تواند تأییدی بر اثرگذاری غلظت ترکیبات نیترات و فسفات بر فاکتورهای COD و BOD باشد. علی‌رغم افزایش COD و BOD، غلظت اکسیژن محلول در محدوده استاندارد قرار داشت و ارتباط معنی‌داری بین تغییرات غلظت اکسیژن محلول با فاکتورهای COD و BOD مشاهده نشد. دلیل این امر می‌تواند توان خودپالایی رودخانه‌ها و همچنین بستر شنی آن‌ها باشد که موجب جبران مصرف اکسیژن ناشی از تجزیه ترکیبات آلی آب می‌شود (Qin and Zhu, 2006; Dutta et al., 2020; Zimovets and Ovsepyan, 2021). فاکتور EC نیز متغیر بود و با هریک از فاکتورهای TDS، TSS و TS ارتباط مثبت و معنی‌داری داشت. فاکتور EC

مطالعه، تعیین غلظت این ترکیبات در رسوبات مصب‌ها در مطالعات آینده است. مطالعه Lee و همکاران (۲۰۱۳) نشان داد که غلظت این ترکیبات ارتباط مثبت و معنی‌داری با غلظت ترکیبات آلی و غلظت ترکیبات NP و BPA در رسوبات و تغییر آن در ستون آب دارد. در بررسی ارتباط بین ترکیبات NP و BPA، با فاکتورهای فیزیکی و شیمیایی آب، تنها تغییرات BPA با فاکتورهای BOD، COD، نیترات و فسفات ارتباط مثبت و معنی‌داری نشان داد. از آنجا که، این فاکتورها نشان‌دهنده بار آلی آب هستند، بنابراین تغییرات غلظت BPA می‌تواند تحت تأثیر ترکیبات آلی آب این مصب‌ها باشد. Lee و همکاران (۲۰۱۳) اظهار داشتند که تغییرات غلظت ترکیبات شبه‌استروژنی تحت تأثیر فاکتورهای فیزیکی و شیمیایی آب از قبیل pH، اکسیژن محلول، غلظت نیتروژن آمونیاکی و ترکیبات آلی آب قرار دارد. با توجه به عدم ارتباط بین غلظت ترکیب NP با فاکتورهای فیزیکی و شیمیایی آب، سایر عوامل مؤثر از قبیل رسوبات مصب‌های مذکور ساختار شیمیایی آن‌ها، بایستی بررسی گردد. طبق نتایج به‌دست آمده از فاکتورهای فیزیکی و شیمیایی آب، دامنه میزان pH در مصب رودخانه‌های ورودی به دریای خزر، این رودخانه‌ها تا حدودی در شرایط خنثی و در دامنه استانداردهای موجود بودند. غلظت فسفات و نیترات نیز در بین مصب‌های مختلف متفاوت بود ($P < 0.05$). در مقایسه با استانداردهای موجود، غلظت نیترات در محدوده استاندارد قرار داشت. درحالی‌که، غلظت فسفات بالاتر از حد استاندارد تعیین شده بود. این ترکیبات از جمله ترکیبات ضروری در تولیدات اولیه اکوسیستم‌های مختلف به‌ویژه آبی محسوب می‌شوند (Fatima et al., 2021). ترکیب آلی فسفات تمایل بالایی به اتصال به ذرات معلق و کلئیدی آب دارد. بنابراین تغییرات غلظت این ترکیب می‌تواند تحت تأثیر تغییرات کدورت باشد (Chatanga et al., 2019). زیرا دامنه کدورت آب مصب رودخانه‌های بررسی شده نیز دارای تغییرات معنی‌داری بود ($P < 0.05$) و بین تغییرات غلظت فسفات و نیترات با میزان

جدول ۴- مقایسه میانگین غلظت ترکیبات NP و BPA و پارامترهای فیزیکی و شیمیایی مورد مطالعه در نمونه‌های آب مصب رودخانه‌های ورودی به دریای خزر با سایر مطالعات انجام شده در این سواحل

پارامتر	واحد	سواحل دریای خزر (مطالعه حاضر)	سواحل آستارا تا خواجه نفس (Nejatkhah, 2014)	سواحل سی‌سنگان Hamzhepour (et al., 2016)	سواحل استان گیلان (Ganjali et al., 2018)
NP	µg/l	۲/۸۵	-	-	۲/۴۷۵
BPA	µg/l	۱/۸۱	-	-	۲/۶۹
DO	mg/l	۸/۰۹	۶/۲۲	۸/۳۷	-
pH	-	۶/۵۹	۸/۷	-	۶/۴۸
EC	mSiemens/cm	۰/۹۹	-	-	-
TSS	mg/l	۲۵۲/۱	-	۱۳۹/۹	۱۷۳/۲۱
TDS	mg/l	۷۰۷/۶	-	-	۴۸۲/۶۱
TS	mg/l	۱۰۰۳/۷	-	-	-
BOD	mg/l	۴۳/۷۷	-	-	۹۲/۵
COD	mg/l	۵۶/۳۱	-	-	۱۰۶/۳
دما	° C	۲۷/۶۳	۱۹/۶	۲۲/۵۴	-
کلیفرم	mpn/1--ml	۳۷۸/۱۶	-	-	-
نیترات	mg/l	۱/۲۸	۰/۰۶۱	۰/۰۳۴	-
فسفات	mg/l	۰/۶۲	۰/۰۱۴	۰/۰۰۷۶	-
سختی	mg/l	۳۰۳/۳	-	-	-
کدورت	NTU	۱۵/۹۹	-	۲۵/۱۷	-

PCA مورد مطالعه قرار دادند. در این مطالعه تعداد ۵ مؤلفه اصلی تعیین شد و فاکتورهای EC، دما، سختی، سدیم و سولفات مهم‌ترین فاکتورهای مؤثر شناخته شدند. Baborowski و همکاران (۲۰۱۲) در بررسی وضعیت کیفی رودخانه Elbe از نظر فلزات سنگین، سه مؤلفه را به‌عنوان مؤلفه اصلی مؤثر بر کیفیت رودخانه تعیین کردند. در ارتباط با خوشه‌بندی رودخانه‌های بررسی شده، رودخانه‌های سرخورد، آهین‌رود، کاظم‌رود، دنیا چال، طالب‌آباد، گمیشان، قره‌سو بندر ترکمن، ایزدشهر، سفارود، اسب چین، کلایه بن، ماشلک رود، شیروود، سلمان رود، سرپل رودسر، کلاچای، شنبه بازار روگا، زرچوب، سفیدرود، نمک آبرود، چابکسر، نور، سیاه‌رود قائم‌شهر، محمودآباد، قائم‌شهر، بابلسر، فریدون‌کنار، خواجه نفس و آستارا در خوشه مشابهی قرار گرفتند. مورد مطالعه به‌ویژه BPA و NP را دارا بوند (ANOVA, $P < 0.05$)، در خوشه کاملاً مجزا قرار گرفتند. از طرفی رودخانه‌های شنبه بازار روگا، طالب‌رود و زرچوب نیز در یک

تحت تأثیر میزان نمک‌های محلول آب است و با تغییر جنس بستر تغییر می‌یابد. همچنین تغییرات میزان املاح ورودی از طریق روان‌آب و میزان تلاطم رودخانه می‌تواند موجب تغییر این فاکتورها شود (Faryadi et al., 2012; Reda, 2016).

بر اساس نتایج حاصل از آزمون PCA، فاکتورهای EC، TDS، TSS و TS در درجه اول و سپس فاکتورهای فسفات و نیترات در درجه بعدی، بیشترین تأثیر را بر کیفیت آب رودخانه‌های مورد بررسی داشتند. بنابراین، به‌منظور رسیدگی به وضعیت رودخانه‌ها در بررسی‌های بعدی، این فاکتورها بایستی مورد توجه قرار گیرند. Rahnama و Sayyari (۲۰۱۹) در بررسی کیفیت آب رودخانه تجن با استفاده از آنالیز PCA، نشان دادند که فاکتورهای TDS و EC بیشترین میزان واریانس را در مؤلفه اول به خود اختصاص داده‌اند که با نتایج تحقیق حاضر همخوانی دارد. همچنین Gyimah و همکاران (۲۰۲۱) کیفیت آب رودخانه Densu (غنا) را با بررسی ۱۶ فاکتور فیزیکی و شیمیایی توسط آنالیز

مؤلفه‌های اصلی بود.

نتیجه‌گیری

نتایج تحقیق حاضر نشان داد که غلظت ترکیبات BPA و NP در اکثر مصب‌های مورد بررسی، به‌ویژه مصب دو رودخانه تالش و آستارا بالاتر از حد مجاز بوده و رودخانه‌های تالش، آستارا، انزلی، ازارود، نشتارود، طلارود، تجن دارای دارای شرایط مشابهی از لحاظ ترکیبات NP و BPA و فاکتورهای فیزیکی و شیمیایی آب بودند. نتایج همچنین حاکی از تأثیرپذیری تغییرات غلظت BPA از تغییرات ترکیبات آلی آب بود. پارامترهای EC، TDS، TSS و TS و سپس میزان نیترات و فسفات از نیز از مهم‌ترین فاکتورهای فیزیکی و شیمیایی مؤثر بر کیفیت آب مصب‌های رودخانه‌های ورودی دریای خزر بودند. به‌طور کلی با توجه به نتایج مطالعه حاضر، تعیین محدودیت ورود ترکیبات شبه‌استروژنی BPA و NP به رودخانه‌های ورودی دریای خزر ضروری به‌نظر می‌رسد.

خوشه و رودخانه‌های سفارود، دنیاچال، پلرود و کلاچای نیز در یک خوشه قرار گرفته‌اند، که نشان می‌دهد از لحاظ شرایط کیفی آب، شرایط مشابهی داشته و در برنامه‌های پایش از لحاظ کیفی با یکدیگر قابل مقایسه هستند. در نتیجه آزمون‌های PCA و CA می‌تواند در منطقه مورد مطالعه وضعیت کیفی آب را به‌خوبی نشان دهند و تأییدی بر نتایج آزمون ANOVA باشند. مطالعه Azhar و همکاران (۲۰۱۵) نیز نشان داد که استفاده از آنالیز PCA و CA می‌تواند در بررسی طبقه‌بندی کیفیت رودخانه‌ها مورد استفاده قرار بگیرد. همچنین Faryadi و همکاران (۲۰۱۲) در بررسی فاکتورهای کیفی رودخانه تجن به کمک آنالیز PCA و CA، فاکتورهای مؤثر بر کیفیت هر بخش را اولویت‌بندی کردند. بر اساس نتایج تحقیق حاضر، فاکتورهای فیزیکی و شیمیایی EC، TDS، TSS و TS از مهم‌ترین فاکتورهای مؤثر بر کیفیت آب رودخانه‌های جنوبی دریای خزر و سپس میزان نیترات و فسفات در درجه بعدی اهمیت قرار دارند. نتایج حاصل از CA نیز تأییدی بر نتایج

References

- APHA. 2017. Standard method for examination of water and wastewater. American Public Health Association.
- Azevedo, D.A., Lacorte, S., Viana, P., Barcelo, D., 2001. Occurrence of nonylphenol and bisphenol a in surface waters from Portugal. *Journal of Brazilian Chemistry and Society* 12, 532-537.
- Azhar, S.C., Aris, A.Z., Yusoff, M.K., Ramli, M.F., Juahir, H., 2015. Classification of river water quality using multivariate analysis. *Procedia Environmental Sciences* 30, 79-84.
- Baborowski, M., Simeonov, V., Einax, J.W., 2012. Assessment of Water Quality in the Elbe River at Flood Water Conditions Based on Cluster Analysis, Principle Components Analysis, and Source Apportionment. *Clean-Soil, Air, Water* 40(4), 373-380.
- Baharvand, S., Mansouri Daneshvar, M.R., 2019. Impact assessment of treading wastewater on the physiochemical variables of environment: a case of Kermanshah wastewater treatment plant in Iran. *Environmental Systems Research* 8(18), 1-11.
- Bayat, M., Saber Tehrani, M., Kobarfard, F., 2019. Validation and application of an analytical method for determination of Persistent Organic Pollutants in Rainbow trout (*Onchorhynchus mykiss*) collected from Tehran retail markets. *Iranian Scientific Fisheries Journal* 29(2), 147-161. (In Persian)
- Burgos-Aceves, M.A., Abo-Al-Ela, G., Faggio, C., 2021. Physiological and metabolic approach of plastic additive effects: Immune cells responses. *Journal of Hazardous Materials* 404, 124114.
- Chatanga, P., Ntuli, V., Mugomeri, T., Chikowoe, N.V.T., 2019. Situational analysis of physic-chemical, biochemical and microbiological quality of water along Mohokare River, Lestho. *The Egyptian Journal of Aquatic Research* 45(1), 45-51.
- Cheng, C.Y., Wu, C.Y., Wang, C.H., Ding, W.H., 2006. Determination and distribution characteristics of degradation products of nonylphenol polyethoxylates in the rivers of Taiwan. *Chemosphere* 65(11), 2275-2281.
- Dutta, V., Dubey, D., Kumar, S., 2020.

- Cleaning the river Ganga: impact of lockdown on water quality and future implications on river rejuvenation strategies. *Science of the Total Environment* 743(15), 140756.
- Faryadi, S., Shahedi, K., Nabatpoor, M., 2012. Investigation of Water Quality Parameters in Tadjan River using Multivariate Statistical Techniques. *Journal of Watershed Management Research* 3(6), 75-92. (In Persian)
- Fatima, I., Ahmad, M., Viththika, M., Sajad, B., 2021. Abstraction of nitrates and phosphates from water by sawdust and rice husk-derived biochars: their potential as N- and P-loaded fertilizer for plant productivity in nutrient deficient soil. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis* 155, 105073.
- Fei, Y., Leung, K.M.Y., Li, X., 2017. Adsorption of 17 α -ethyl estradiol with the competition of bisphenol A on the marine sediment of Hong Kong. *Marine Pollution Bulletin* 124(2), 753-759.
- Ganjali, S., Zabardast Rosatami, M.H., Kazemi, A., Sahebi, Z., Sobhanardakani, S., 2018. Investigation of Bisphenol A and Nonylphenol Pollution in Estuaries of Rivers in South-West Coast of Caspian Sea. *Journal of Environmental Science and Technology* 20(2), 49-62.
- Ghaedamini, F., Zamani Ahmadm Mahmoudi, R., Najafi, M., 2017. Water quality assessment of Pireghar River in order to drinking and aquaculture, Chaharmahal and Bakhtiari province. *Journal of Natural Environment (Iranian Journal of Natural Resources)* 70(3), 673-684. (In Persian)
- Gyimah, R.A.A., Gyamfi, C., Anornu, J.K., Karikari, A.Y., Tsyawo, F.W., 2021. Multivariate statistical analysis of water quality of the Densu River, Ghana. *International Journal of River Basin Management* 19(2), 189-199.
- Gonzalez, S.O., Almeida, C.A., Calderon, M., Mallea, M.A., Gonzalez, P., 2014. Assessment of the water self-purification capacity on a river affected by organic pollution: application of chemometrics in spatial and temporal variations. *Environmental Science and Pollution Research* 21, 10583-10593.
- Hamzehpour, A., Darvish Bastami, K., Bagheri, H., Azimi, A., Einali, A., Rahnama, R., 2016. Survey of physical, chemical and nutrient properties of surface waters of southern coasts Caspian Sea-Sisangan. *Journal of Marine Science and Technology Research* 11(1), 1-13.
- Heemken, O.P., Reincke, H., Stachel, B., Theobald, N., 2001. The occurrence of xenoestrogens in the Elbe River and the North Sea. *Chemosphere* 45(3), 245-259.
- Jiang, Y., Yuan, L., Liu, L., Shi, L., Guang, A., Mu, Z., 2018. Bisphenol A in the Yellow River: Sorption characteristics and influential factors. *Journal of Hydrology* 564, 307-313.
- Kazemi A., Younesi, H., Bahramifar, N., 2014. Migration of bisphenol A and nonylphenol from mineral water bottles and disposable plastic containers into water at different temperatures. *Iranian Journal of Health and Environment* 6(4), 515-522. (In Persian)
- Komaki, N., Riahi Bakhtiari, A.R., 2019. Evaluation of the concentration of 4-nonylphenol and octyl phenol estrogen-like compounds in surface sediments of the south and south-east Rivers of the Caspian Sea in Mazandaran province. *Journal of Water and Wastewater* 31(2), 76-87. (In Persian)
- Lee, C.C., Jiang, L.Y., Kuo, Y.L., Hsieh, C.Y., Chen, C.S., Tien, C.J., 2013. The potential role of water quality parameters on occurrence of nonylphenol and bisphenol A and identification of their discharge sources in the river ecosystems. *Chemosphere* 91, 904-911.
- Liu, J., Zhang, X.H., Tran, H., Wang, D.Q., Zhu, Y.N., 2011. Heavy metal contamination and risk assessment in water, paddy soil, and rice around an elect plating plant. *Environmental Science and Pollution Research* 18, 1623-1632.
- Mishra, S., Kumar, A., Yadav, S., Singhal, M.K., 2018. Assessment of heavy metal contamination in water of Kali River using principle component and cluster analysis, India Saurabh. *Sustainable Water Resources* 4(4), 1-10.
- Mishra, S., Kumar, A., 2021. Estimation of physicochemical characteristics and associated metal contamination risk in the Narmada River, India Saurabh, *Environmental Engineering Research* 26(1), 190521.
- Mirzajani, A., Ganeh, A., Khodaparast, H., Gorbazadeh Zaferani, S.G., Savadkahi, O.S., 2015. Study of Caspian Sea river estuaries in Guilan province base on benthic

- organisms. *Journal of Natural Environment* 76(4), 461-474. (In Persian)
- Mohapatra, D.P., Brar, S.K., Tyagi, R.D., Surampalli, R.Y., 2010. Physico-chemical pretreatment and biotransformation of wastewater and wastewater sludge fate of bisphenol A. *Chemosphere* 78, 923-941.
- Nejatkh, P., 2014. Examining changes in physical and chemical factors with emphasis on nutrients on the southern shores of the Mazandaran Sea. *Journal of Marine Science and Technology Research* 9(2), 15-28.
- Onyidinma, U.P., Aljerf, L., Obike, A., Onah, O.E., Caleb, J., 2021. Evaluation of physicochemical characteristics and health risk of polycyclic aromatic hydrocarbons in borehole waters around automobile workshops in southeastern Nigeria. *Groundwater for Sustainable Development* 14, 100615.
- Petrie, B., Lopardo, L., Proctor, K., Youdan, J., Barden, R., Kasprzyk, Hordern, B., 2019. Assessment of bisphenol A in the urban water cycle. *Scientific of the Total Environment* 650(1), 900-907.
- Qin, B., Zhu, G., 2006. The nutrients forms, cycling and exchange flux in the sediment and overlying water system in lakes from the middle and lower reaches of Yangtze River. *Science in China Series D* 49(1), 1.
- Rahnama, S., Sayyari, S., 2019. Survey and Trends of Chemical Water Quality Parameters of Tajan River Water Quality Using Principal Component Analysis and Aqua Chem Software. *Scientific and Research Journal Management System* 48, 13-25. (In Persian)
- Reda, A.H., 2016. Physicochemical characterization of tannery effluent and its impact on the nearby river. *Environmental Chemistry and Toxicology* 8(6), 44-50.
- Shهاب, Z.N., Jamil, N.R., Aris, A.Z., 2020. Occurrence, environmental implications and risk assessment of Bisphenol A in association with colloidal particles in an urban tropical river in Malaysia. *Scientific Reports* 10, 20360.
- Suprayogi, S., Marfai, M.A., Cahyadi, A., Latifah, R., Fatchurohman, 2019. Analyzing the characteristics of domestic wastes in Belik River, the Special Region of Yogyakarta, Indonesia. *Asian Journal on Science and Technology for Development* 36(3), 97-102.
- Tien, C.J., Wang, Z., Chen, C.S., 2020. Microplastics in water, sediment and fish from the Fengshan river system: relationship to aquatic factors and accumulation of polycyclic aromatic hydrocarbons by fish. *Environmental Pollution* 265(8), 114962.
- Tokatli, C., 2019. Water and sediment quality assessment of the lifeblood of Thrace region (Turkey): meric river basin. *Fresenius Environmental Bulletin* 28(5), 4131-4140.
- Tavakol, M., Shayeghi, M., Monavari, S.M., Karbasi, A., 2020. Assessment of pollution from trout farms (Case study: Haraz river). *Journal of Environmental Science and Technology* 22(5), 327-348. (In Persian)
- Ustaoglu, F., Tas, B., Tepe, Y., Topaldemir, H., 2021. Comprehensive assessment of water quality and associated health risk by using physicochemical quality indices and multivariate analysis in Terme River, Turkey. *Environmental Science and Pollution Research* 28(44), 62736-62754.
- Zhang, K., Zhang, Z., Hu, Z., Zeng, F., Chen, C., Yang, X., Yongtao, Y., 2020. Bacterial community composition and function succession under aerobic and anaerobic conditions impacts the biodegradation of 17 β -estradiol and its environmental risk, 2020. *Environmental Pollution* 267, 115155.
- Zimovets, A.A., Ovsepyan, A.E., 2021. Assessment of self-cleaning from heavy metals contamination of the European Territory of Russia Northern river Ecosystem, IOP Conference Series: Earth and Environmental Science. 666. International science and technology conference "Earth science" 8-10 December 2020, Vladivostok, Russian Federation.

Survey the concentration of some estrogenic contaminants in estuaries of Iranian coasts of the Caspian Sea using the cluster and principle component analysis

Sahel Pakzad Toocheai^{*1}, Ali Kazemi², Fatemeh Einollahipeer³

¹Department of Natural Ecosystems, Hamoun International Wetland Research Institute, Research Institute of Zabol, Zabol, Iran

²Department Environmental Science and Engineering, Faculty of Agriculture and Environment, Arak University, Arak, Iran

³Department of Environment, Faculty of Natural Resources, University of Zabol, Zabol, Iran

*Corresponding author: s.pakzad@uoz.ac.ir

Abstract

Endocrine disrupting chemicals (EDCs) such as Bisphenol A (BPA) and Nonylphenol (NP) can enter the Caspian Sea by rivers from a variety of sources and they potentially pose a health risk to humans and aquatic organisms. Moreover, knowledge of their concentration is limited in the Caspian estuaries. Therefore, the present study was conducted to assess the concentration of BPA, NP and the physicochemical factors of Iranian rivers of the Caspian Sea. Water samples were collected from 49 estuaries along the coasts of Guilan, Mazandaran and Golestan provinces in August and September 2015. Obtained results were compared among estuaries and assessed with principal component analysis (PCA) and cluster analysis (CA) for clusters of NP and BPA concentration and physicochemical factors and rivers. The concentration of BPA and NP with the amount of 1.81 µg/l and 2.85 µg/l respectively was higher than standards and Talesh, Astara, Anzali, Azarood, Nashtarood, Talarood and Tajan have higher concentration of NP and BPA. The PCA revealed two components with eigenvalues >1, depicting 81.41% of the total variation of the data and also showed, EC, TDS, TSS, TS, phosphate and nitrate play important role in estuaries water quality in two major components. Outcome of CA classified similar estuaries and physicochemical parameters into 4 clusters. In conclusion, it was determined that pseudo estrogenic pollutant levels in water of the Iranian coasts of the Caspian sea have higher than those standard due to the effect of run-off from agricultural lands and industrial and municipal wastewater.

Keywords: Caspian Sea, Bisphenol A, Nonyl phenol, Physicochemical factors, Standard of quality