پایش حضور استرهای پاراهیدروکسی بنزوییک اسید (مواد ضد میکروب و نگهدارنده) در تصفیه‌خانه‌های فاضلاب شهر تهران و ارزیابی عملکرد روش‌های مختلف تصفیه در حذف این ترکیبات

مجتبی یگانه بادی[1]، سودا فلاح جوکندان[2]، سلیمه رضایی نیا[2]، علی اسرافیلی[3]، مهدی فرزادکیا[4]، میترا غلامی[4*]

[1] کارشناسی ارشد مهندسی بهداشت محیط، گروه مهندسی بهداشت محیط، دانشگاه علوم پزشکی ایران، تهران، ایران
[2] دانشجوی کارشناسی ارشد گروه مهندسی بهداشت محیط، دانشکده بهداشت، دانشگاه علوم پزشکی ایران، تهران، ایران
[3] استادیار گروه مهندسی بهداشت محیط، دانشکده بهداشت، دانشگاه علوم پزشکی ایران، تهران، ایران
[4] استاد گروه مهندسی بهداشت محیط، دانشکده بهداشت، دانشگاه علوم پزشکی ایران، تهران، ایران

تاریخ دریافت مقاله: ۱۳۹۵/۱/۱۸ ؛ تاریخ پذیرش: ۱۳۹۵/۵/۳

چکیده

زمینه و هدف: پارابن‌ها خانواده‌ای از استرهای آلکیل پاراهیدروکسی بنزوئیک اسید هستند که به طور گسترده به عنوان مواد نگهدارنده در محصولات آرایشی و بهداشتی مورد استفاده قرار می‌گیرند. پارابن‌ها با مقادیر مختلف در فاضلاب، رودخانه‌ها، خاک و ذرات معلق وجود دارند. بنابراین، این مطالعه با هدف پایش حضور پارابن‌ها در تصفیه خانه‌های فاضلاب شهرک قدس و جنوب تهران و ارزیابی عملکرد روش‌های مختلف تصفیه در حذف این ترکیبات انجام گرفته است.

روش بررسی: در این مطالعه نمونه برداری از فاضلاب خام و پساب خروجی تصفیه خانه فاضلاب شهرک غرب و جنوب تهران به صورت فصلی و در هر فصل سه نمونه انجام شد. سپس غلظت استرهای پاراهیدروکسی بنزوییک اسید با استفاده از کروماتوگروفی با کارایی بالا (HPLC, CECIL, 4100) در طول موج ۲۴۲ نانومتر تعیین گردید.

یافته‌ها: پس از نمونه برداری در فصول مختلف از دو تصفیه خانه شهرک غرب و جنوب، غلظت دو آلاینده انتخابی از گروه پارابن ها(متیل پارابن و اتیل پارابن) مورد سنجش قرار گرفت. نتایج به دست آمده نشان دهنده میانگین غلظت متیل پارابن و اتیل پارابن در پساب ورودی تصفیه‌خانه شهرک غرب به ترتیب ۷۴۰/۷ و ۲۷۷/۷ نانوگرم بر لیتر، و در پساب خروجی از این تصفیه‌خانه برابر ۱۷۹/۳ و ۴۵/۸ نانوگرم بر لیتر، و همچنین میانگین غلظت متیل پارابن و اتیل پارابن در پساب ورودی تصفیه خانه جنوب به ترتیب ۸۳۵/۳ و ۲۹۵/۳ نانوگرم بر لیتر، و در پساب خروجی ۱۳۲/۸ و ۲۹/۷ نانوگرم بر لیتر اندازه گیری شدند. در مرحله بعد ارزیابی میزان خطرات ناشی از تخلیه پساب خروجی از تصفیه خانه های هدف با مقایسه با مطالعات انجام شده در این زمینه انجام گرفت. با توجه به غلظت پارابن در پساب خروجی از هر دو تصفیه خانه، می توان چنین بیان کرد که تخلیه پساب خروجی از تصفیه خانه های مورد نظر، از نقطه نظر وجود آلاینده های انتخابی، ثرات بیولوژیکی ناچیزی بر روی اکوسیستم دارد.

نتیجه‌گیری: میزان کارایی تصفیه خانه شهرک غرب در حذف پارابن‌ها در مقایسه با جنوب کمتر بود، اما کیفیت پساب خروجی هر دو تصفیه خانه کمتر از استاندارد تخلیه می باشد؛ بنابراین می توان گفت هر دو تصفیه خانه کارایی مناسبی در حذف آلاینده های مورد نظر داشته اند.

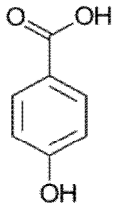
کلمات کلیدی: پارابن ها، تصفیه‌خانه‌های فاضلاب

* استاد گروه مهندسی بهداشت محیط، مرکز تحقیقات تکنولوژی بهداشت محیط، دانشکده بهداشت محیط، دانشگاه علوم پزشکی ایران، تهران، ایران
ایمیل: gholamim@iums.ac.ir; gholamimitra36@gmail.com - **شماره تماس: ۰۹۱۲۳۹۰۶۳۰۸**

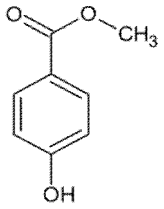
مقدمه

در سال‌های اخیر نگرانی‌هایی در رابطه با حضور طیف وسیعی از مواد نگهدارنده در محیط‌های آبی که عمدتاً از طریق پساب تصفیه‌خانه‌های فاضلاب و به دلیل ناکارآمدی تکنولوژی‌های متداول تصفیه وارد محیط زیست می‌شوند، افزایش یافته است. یکی از این ترکیبات پارابن ها (Paraben) می‌باشد. این ترکیبات خانواده‌ای از استرهای آلکیل پاراهیدروکسی بنزوئیک اسید بوده و از پرکاربردترین دسته مواد نگهدارنده به حساب می‌آیند[1]. این ترکیبات در انواع مواد غذایی و محصولات آرایشی و بهداشتی مانند شامپوها، مرطوب کننده‌ها، ژل‌های شستشو، خمیردندان‌ها، محصولات زیبایی و همچنین در انواع محصولات دارویی موضعی و تزریقی به کار می‌روند. طبق مطالعات انجام گرفته پارابن‌ها در بیش از ۹۰ درصد محصولات آرایشی و بهداشتی وجود دارند[2]. به علت استفاده مداوم و گسترده و در نتیجه تخلیه دائمی این ترکیبات به درون فاضلاب‌های صنعتی و خانگی اخیراً پارابن‌ها در آب، خاک، رسوبات، گرد و غبار و بدن موجودات آبزی یافت شده‌اند. در چند دهه اخیر حضور پارابن‌ها و همچنین راه‌های انتقال آن به چرخه آبی مورد توجه قرار گرفته است[3]. پارابن‌ها نخستین بار در حدود ۸۵ سال پیش معرفی و به سرعت به یکی از پرمصرف‌ترین نگهدارنده‌ها تبدیل شدند قیمت نسبتاً ارزان این گونه مواد و تأثیر عالی آن در جلوگیری از فساد محصولات باعث شده است که اکثر تولیدکنندگان دنیا اقدام به استفاده گسترده از آن کنند[4و5] . چهار استر مهم و پرکاربرد آن شامل متیل پارابن، اتیل پارابن، پروپیل پارابن، و بنزیل پارابن می‌باشند[6] .

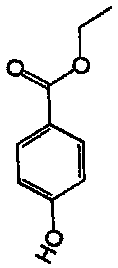
شکل ۱: ساختار مولکولی ترکیبات مورد مطالعه[6]



پاراهیدروکسی بنزوییک اسید



متیل پارابن



اتیل پارابن

انتخاب نوع پارابن در یک محصول بستگی به عوامل مختلفی دارد. به طورکلی هرچه طول زنجیره آلکیل افزایش پیدا می‌کند، حلالیت ماده در آب کاهش یافته، و حلالیت در روغن‌ها و حلال‌های آلی افزایش می‌یابد. معمولاً متیل پارابن در محصولات با پایه روغن در آب (O/W) و اتیل پارابن در محصولات با پایه آب در روغن (W/O) بکار می‌روند[2].

این استرها، علاوه بر خصوصیات فیزیکوشیمیایی، طیف اثرات ضد میکروبی متفاوتی نیز دارند[4]. جایگزینی گروه‌های شیمیایی مختلف سبب تغییر در حلالیت و تغییر در طیف اثر میکروبی پارابن‌ها می‌شود. بطوریکه پارابن‌ها طیف اثر وسیعی علیه انواع باکتری‌ها و قارچ‌های پاتوژن داشته که با افزایش طول زنجیره آلکیل، تأثیر آن افزایش می‌یابد[7]. معمولاً برای رسیدن به اثر محافظتی بیشتر و تأثیر بیشتر، از ترکیب چند نوع پارابن مانند متیل و اتیل در فرمولاسیون استفاده می‌شود[2]. به‌طورکلی پارابن‌ها روی قارچ‌ها مؤثرتر بوده و در بین باکتری‌ها اثرات ضد میکروبی بیشتری روی باکتری‌های گرم مثبت دارند[8]. طی مطالعه‌ای که در آمریکا صورت گرفته میزان

تماس هر فرد با پارابن‌ها در هر روز ۷۶ میلی گرم است، که ۵۰ میلی گرم آن مربوط به محصولات آرایشی-بهداشتی، ۲۵ میلی گرم داروها و ۱ میلی گرم مربوط به مواد غذایی است[۹و۱۰]. میزان نفوذ پوستی و در نتیجه میزان تأثیر پارابن در بدن بستگی به نوع پارابن (طول زنجیره آلکیل بیشتر، جذب بالاتر)، پایه محصول (درصد فاز چرب به فاز آبی) و سورفاکتانت بکار برده شده در آن دارد[۱۱].

چندین گزارش از تأثیر منفی پارابن‌ها بر بدن انسان به چاپ رسیده است. از بین آن‌ها می‌توان به تأثیر این ترکیبات بر روی کارایی سیستم غدد درون ریز، ایجاد سرطان پستان و ایجاد اختلال در سیستم تولید مثل مردان اشاره کرد[۱۲-۱۴]. علاوه بر این، آزمایش‌های سمیت متدوال نشان می‌دهد که پارابن‌ها بر روی موجودات آبزی نظیر جلبک، بی‌مهرگان و ماهی اثرات سمی حادی را بر جای می‌گذارند[۱۵و۱۶].

شواهدی دال بر ارتباط پارابن‌ها با سرطان پستان یافت شده، که کاربرد وسیع این مواد را مورد بحث قرار داده است۲. شباهت ساختارپارابن‌ها به هورمون استروژن، بروز این عارضه را محتمل می‌کند[۱۷]. پارابن‌ها در افزایش ترشح هورمون استروژن مؤثر می‌باشد. افزایش ترشح این هورمون باعث کاهش در تعداد اسپرم‌ها، و افزایش ناباروری در آقایان می‌شود. این امر در دراز مدت می‌تواند سبب کاهش علائم مردانگی در آقایان گردد[۱۸]. همچنین تحقیقات انجام شده در این زمینه، حاکی از آن است که مواد شیمیایی مضر مانند پارابن‌ها که از طریق پوست بانوان باردار جذب می‌شود، سبب تأثیر منفی بر جنین در رحم مادر می‌گردد. به‌طورکلی پارابن‌ها باعث افزایش عملکرد هورمون استروژن در بدن می-شوند[۱۹و۲۰].

اخیراً کمیته بررسی بی خطری مواد برای مصرف کنندگان در اروپا (SCCS) نظر خود را در مورد پارابن‌ها اعلام نموده، و بیشینه مجاز این ترکیبات را برای هر کدام از پارابن ها ۰/٤٪w/w و در مجموع ۰/۸٪w/w در مقیاس پاراهیدروکسی بنزوییک اسید تعیین کرده است. همچنین این کمیته مصرف بوتیل و پروپیل پارابن را تا میزان تجمعی ۰/۱۹ درصد بی خطر دانسته است[۲۱].

پارابن ها پس از استفاده، مستقیماً وارد سیستم فاضلاب شده و با وجود اینکه مقدار زیادی از این ترکیبات در فرآیند تصفیه حذف وارد لجن فاضلاب می‌شوند[۱۲]، حضور آن‌ها در محیط آبی گزارش شده است[۲۲].

نکته حائز اهمیت در رابطه با این ترکیبات، شناسایی این آلاینده‌ها، اندازه‌گیری دقیق مقادیر آن‌ها در محیط آبی و گسترش روش حذف آن‌ها از اکوسیستم می‌باشد[۲۳]. بنابراین با توجه به اهمیت موضوع و نگرش کشورهای پیشرفته در جهت حفظ محیط زیست و با توجه به اینکه در کشور ما بررسی خاصی در این زمینه صورت نگرفته است و همچنین ورود پیوسته پارابن ها به محیط زیست و اثرات منفی شناخته شده و شناخته نشده آن‌ها بر روی اکوسیستم‌های زیست محیطی و سلامت انسان، این پژوهش با هدف ارزیابی پایش و بررسی عملکرد تصفیه‌خانه‌ها در حذف این ترکیبات امری ضروری به نظر می‌رسد. هدف از این پژوهش، تعیین غلظت استرهای پاراهیدروکسی بنزوییک اسید (مواد ضد میکروب و نگهدارنده) در فاضلاب ورودی و پساب خروجی از تصفیه‌خانه‌های فاضلاب شهر تهران، و محاسبه خطرات احتمالی زیست محیطی ورود این ترکیبات به محیط زیست می باشد.

مواد و روش‌ها

این مطالعه یک مطالعه بنیادی کاربردی می‌باشد، که طی آن حضور استرهای پاراهیدروکسی بنزوئیک اسید، که نوعی مواد ضد میکروب و نگهدارنده هستند، در دوتصفیه‌خانه فاضلاب شهر تهران، تصفیه خانه فاضلاب شهرک غرب و جنوب، مورد بررسی قرار گرفته است. همچنین عملکرد

روش‌های مختلف تصفیه در حذف این ترکیبات مورد بررسی قرار گرفت. بازده کلی حذف آلاینده هدف (R) که به غلظت پساب ورودی و خروجی وابسته است از طریق معادله زیر به دست می‌آید

$$R = (CInfluent - CSecondary) / CInfluent \times 100\%$$

در این رابطه CInfluent غلظت آلاینده در پساب خام است و CSecondary غلظت آلاینده در پساب خروجی است.

در این مطالعه نمونه‌برداری از پساب ورودی و خروجی تصفیه‌خانه‌های جنوب و شهرک غرب به‌صورت فصلی و هر فصل ۳ نمونه و به روش نمونه‌برداری Composite انجام گردید. جهت انجام این نوع نمونه‌برداری، در طی هر ۱۰ روز یک نمونه جمع‌آوری شد که مخلوط این نمونه‌ها، نمونه Composite مورد نظر برای یک ماه می‌باشد. برای اندازه‌گیری غلظت پارابن‌ها از روش استخراج فاز جامد (Solid phase extraction) استفاده گردید. ابتدا ۱۰۰ سی سی از نمونه فاضلاب را از فیلتر سر سرنگی عبور داده و سپس کارتریج را با ۲۰ سی سی حلال متانول شست‌وشو داده و با دمیدن گاز نیتروژن، حلال خشک گردید. در مرحله آخر، ۲۰ میکرو لیتر حلال متانول به نمونه خشک شده اضافه گردید. غلظت پارابن با استفاده از کروماتوگرافی مایع با کارایی بالا (HPLC, CECIL, 4100) مجهز به دتکتور (UV/VIS model 4200) در طول موج ۲۴۲ نانومتر قرائت شد. فاز متحرک ترکیبی با درصد حجمی ۵۰ به ۵۰ از متانول و آب و حجم تزریق ۲۰ میکرو لیتر در نظر گرفته شد.

با توجه به مطالعات گذشته و پژوهش‌های صورت گرفته، در این مطالعه برای محاسبه خطر زیست‌محیطی پارابن‌ها در پساب خروجی از شاخص نسبت خطر (HQ) استفاده شده است. برای محاسبه شاخص HQ ترکیبات آلاینده در محیط-های آبی از رابطه ۱ استفاده می‌گردد.

$$HQ = MEC / PNEC \qquad (۱)$$

با توجه به رابطه ۱، MEC حداکثر غلظت اندازه‌گیری شده پارابن‌های هدف در محیط آبی است و PNEC غلظت بدون اثر از این آلاینده می‌باشد. همچنین PNEC طبق رابطه ۲ محاسبه می‌شود.

$$PNEC = LC50 / AF \qquad (۲)$$

LC50 مقدار غلظت متوسط مؤثر می‌باشد و AF فاکتور ایمنی بوده که برای اثرات مزمن و حاد به ترتیب مقادیر ۱۰۰ و ۱۰۰۰ را شامل می‌شود.

یافته‌ها

پارابن‌های مورد بررسی در این مطالعه، شامل متیل پارابن و اتیل پارابن بود. نتایج این مطالعه با توجه به جدول ۱ و ۲ نشان دهنده میانگین غلظت پارابن های مورد مطالعه در تمامی نمونه‌های مورد بررسی می‌باشد.

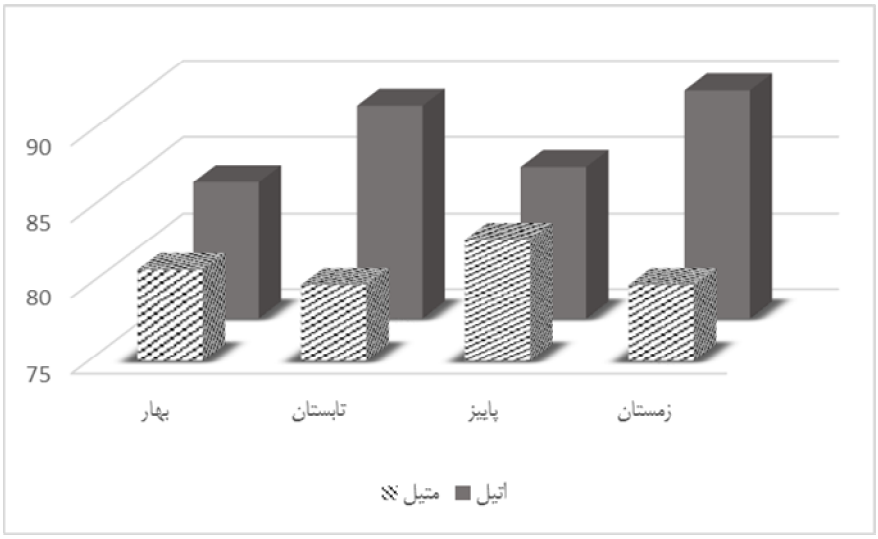
جدول ۱: متوسط غلظت متیل پارابن و اتیل پارابن بر حسب نانوگرم بر لیتر در پساب ورودی تصفیه‌خانه‌های شهرک غرب (A) و جنوب (B) تهران

	متیل پارابن (نانوگرم بر لیتر)		اتیل پارابن (نانوگرم بر لیتر)	
	ورودی A	ورودی B	ورودی A	ورودی B
بهار	۸۱۵/۳	۸۲۵/٦	۲۹۵	۳۱۰
تابستان	۹۰۵/۲	۱۰۳۱/٥٦	۳۳۱	۳٥۱
پاییز	٥۹/٦۱	۸۱۲/٥٦	۲۲٥/۹	۲٤۸
زمستان	٦۲٤.۸٥	٦۷۱.٤٦	۲٥۹	۲۷۲

جدول ۲: متوسط غلظت متیل پارابن و اتیل پارابن بر حسب نانوگرم بر لیتر در پساب خروجی تصفیه‌خانه‌های شهرک غرب (A) و جنوب (B) تهران

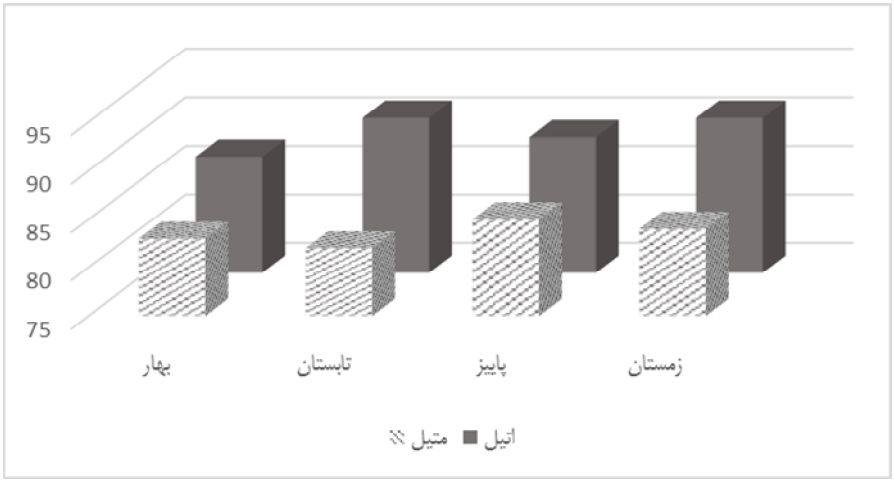
	متیل پارابن (نانوگرم بر لیتر)		اتیل پارابن (نانوگرم بر لیتر)	
	خروجی A	خروجیB	خروجیA	خروجیB
بهار	۱۵۳/۲۶	۱۳۲/۵	٤٥/۷۸	۳۷/۸۹
تابستان	۱۷۹/۳	١٦٥/٥٦	۳٥/۷۹	۳۱/٥٥
پاییز	۱۰۲/۳۷	۱۲۹/۷	۳۲/۱	۲٦/۷۷
زمستان	۱۲۱/۳٦	۱۰۳/۲۸	۲٥/٦۸	۲۲/٥٦

کارایی حذف متیل پارابن و اتیل پارابن در تصفیه‌خانه‌های شهرک غرب و جنوب در فصل‌های مختلف سال به ترتیب در شکل‌های ۲ و ۳ نشان داده شده است. در ادامه، ارزیابی اثرات زیست محیطی این ترکیبات با توجه به مطالعات صورت گرفته در این زمینه در جدول ۳ بیان شده است.



شکل ۲: عملکرد تصفیه‌خانه غرب در حذف متیل پارابن و اتیل پارابن

با توجه به شکل ۲، بیشترین کارایی تصفیه‌خانه غرب در حذف متیل پارابن و اتیل پارابن به ترتیب در فصل‌های پاییز و زمستان بوده است.



شکل ۳: عملکرد تصفیه‌خانه جنوب در حذف متیل پارابن و اتیل پارابن

شکل ۳ نشان می‌دهد که بیشترین کارایی تصفیه‌خانه جنوب در حذف متیل پارابن و اتیل پارابن به ترتیب در فصل پاییز و زمستان انجام گرفته است.

ارزیابی خطرات زیست محیطی آلاینده هدف

در مطالعه حاضر غلظت دو نوع پارابن یعنی متیل پارابن و اتیل پارابن در پساب خام و خروجی تصفیه‌خانه‌های هدف اندازه‌گیری شدند. مطالعات اخیر نشان داد که حضور این ترکیبات در محیط‌های آبی می‌تواند خطرات بالقوه‌ای را برای موجودات آبی و انسان‌ها ایجاد کند؛ بنابراین به نظر می‌رسد که ارزیابی خطرات زیست‌محیطی این ترکیبات با غلظت‌های اندازه‌گیری شده از محیط (MECS) بر روی موجودات ضروری است.

جدول ۳: داده‌های LC_{50} و PNEC برای پارابن‌های انتخابی بر روی موجودات آبزی

نوع آلاینده	گروه	گونه	LC_{50} (µg/L)	PNEC (µg/L)	منبع
متیل پارابن	جلبک	P.subcapitata	۸۰۰۰۰	۸۰	(۱۵)
	بی‌مهرگان	D. magna	۱۸۷۰۰	۱۸/۷	(۵)
	ماهی	O. latipes	۱٤۰۰۰	۱٤	(۱٦)
اتیل پارابن	جلبک	P.subcapitata	۵۲۰۰۰	۵۲	(۱۵)
	بی‌مهرگان	D. magna	۷٤۰۰	۷/٤	(۵)
	ماهی	O. latipes	۸۰۰	۰/۸	(۱٦)

جدول ٤. فاکتور خطر (HQ_s) پارابن های مورد بررسی برای موجودات آبزی

نوع آلاینده	گروه	PNEC (ng/L)	(ng/L) MEC	HQ
متیل پارابن	جلبک	۸۰۰۰۰	۱٦۵/۷	۰/۰۰۲۰۷
	بی‌مهرگان	۱۸۷۰۰		۰/۰۰۸۸
	ماهی	۱٤۰۰۰		۰/۰۱
اتیل پارابن	جلبک	۵۲۰۰۰	٤۵/۸	۰/۰۰۰۸۸
	بی‌مهرگان	۷٤۰۰		۰/۰۰٦۱
	ماهی	۸۰۰		۰/۰۵۷

MEC= حداکثر غلظت اندازه‌گیری شده پارابن در پساب خروجی از تصفیه‌خانه

به‌طورکلی مقدار PNEC از کمترین غلظت اثرگذار با استفاده از فاکتور ارزیابی ۱۰۰ برای سمیت مزمن و فاکتور ۱۰۰۰ برای سمیت حاد نشات می‌گیرد[۵،۱۵،۱٦]. در این صورت اگر مقدار HQs کمتر از یک باشد، خطر ناشی از آن ماده برای محیط زیست "کم" در نظر گرفته می‌شود. بر طبق اطلاعات محدودی که از سمیت مزمن و حاد پارابن ها وجود دارد، و با توجه به مطالعاتی که بدین منظور صورت گرفته است، غلظت متوسط مؤثر حاد(LC50) و غلظت بدون اثر(PNEC) از پارابن‌های انتخاب شده، در این مطالعه بر روی موجودات مختلف آبزی در جدول ۳ نشان داده شده است[۲٤]. بر اساس این داده‌ها می‌توان مقدار HQs در پساب خروجی از تصفیه‌خانه‌های مذکور را به دست آورد که مقدار این شاخص سمیت در جدول ٤ نشان داده شده است.

بحث

امروزه وجود ترکیبات مقاوم و سمی در منابع آب و همچنین تولید فاضلاب‌های حاوی ترکیبات سمی و پیچیده، کاربرد فرآیندهای متداول تصفیه آب و فاضلاب را محدود و در برخی موارد ناتوان کرده است[۵]. از طرفی طی دو دهه گذشته استانداردهای زیست محیطی سخت‌گیرانه‌تر شده است[۱۹]. استرهای پاراهیدروکسی بنزوییک اسید در حجم وسیعی به‌عنوان مواد نگهدارنده و ضد باکتری در محصولات دارویی و آرایشی- بهداشتی (مانند ژل‌های حمام، شامپوها، خوش‌بوکننده‌ها، خمیر دندان‌ها و کرم‌ها) و نیز مواد غذایی و نوشیدنی‌ها برای افزایش تاریخ انقضای محصولات مورد استفاده قرار می‌گیرند[۲۳]. این ترکیبات بعد از استفاده مستقیماً وارد شبکه جمع‌آوری فاضلاب شده و با وجود اینکه مقدار زیادی از این ترکیبات در فرایند تصفیه حذف می‌شود ولی مطالعات متعددی حضور این ترکیبات را در پساب خروجی از تصفیه‌خانه و آب‌های سطحی گزارش کرده‌اند[۲٤].

بر اساس نتایج این مطالعه متوسط غلظت متیل پارابن در پساب ورودی تصفیه‌خانه جنوب با مقدار ۸۳۵/۳ نانوگرم بر لیتر و متوسط غلظت اتیل پارابن ۲۹۵/۳ نانوگرم بر لیتر به دست آمد. متوسط غلظت آلاینده‌های مورد نظر در پساب ورودی تصفیه‌خانه شهرک غرب به ترتیب ۷٤۰/۷ و ۲۷۷/۷ نانوگرم بر لیتر بود. همچنین حداکثر غلظت متیل پارابن در پساب ورودی در فصل تابستان به میزان ng/L ۱۰۳۱/۵٦ و مربوط به تصفیه‌خانه جنوب بود.

در مطالعه‌ای که توسط لی و همکاران در کشور کانادا صورت گرفته است، حداکثر غلظت متیل پارابن در پساب ورودی برابر ng/L ۱۰۰-۱٤۷۰ و حداکثر مقدار اتیل پارابن ng/L ۲۰-۲۷۰ اندازه‌گیری شده است[۲۵]. همچنین در مطالعه‌ای که توسط کانزوا و همکاران انجام گرفت، متوسط غلظت متیل پارابن ٤۲۰-۲۹۲۰ و اتیل پارابن ng/L ۵۲-۲۱۰ به دست

آمد[۲۶]. مقادیر به‌دست‌آمده تقریباً مشابه مطالعه حاضر می‌باشد. همچنین در مطالعه‌ای که توسط گنزالز و همکاران صورت گرفت، متوسط غلظت متیل پارابن و اتیل پارابن به ترتیب ۵۱۳۸ ng/L، ۵۴۹ ng/L بود[۷]. در مطالعه‌ای که در ژاپن صورت گرفت حداکثر مقدار متیل پارابن ng/L ۲۶۴۲ و حداکثر مقدار اتیل پارابن ng/L ۱۰۳۶ بود[۲۷]. نتایج به‌دست‌آمده نشان دهنده مقادیر بیشتری از آلاینده‌های مورد مطالعه در این مطالعات نسبت به مطالعه حاضر می‌باشد.

بعد از مراحل مختلف تصفیه فاضلاب در شهرک غرب و جنوب که سیستم آن‌ها مبتنی بر لجن فعال است، سنجش و اندازه‌گیری متیل پارابن و اتیل پارابن از پساب خروجی صورت گرفت. در مقایسه با مقادیر اندازه‌گیری شده از پساب ورودی، غلظت آلاینده‌های مورد نظر به‌طور چشمگیری در پساب خروجی کاهش یافت. هر چند ذکر این نکته ضروری است که غلظت آلاینده‌های مورد بررسی در فاضلاب ورودی نیز ناچیز می‌باشد و این غلظت کمتر از مقدار محیطی اندازه‌گیری شده است[۷]. اطلاعات مربوط به این قسمت از مطالعه، در جدول ۲ نشان داده‌شده است. داده‌ها حاکی از این موضوع است که متوسط غلظت اندازه‌گیری شده متیل پارابن و اتیل پارابن در تصفیه‌خانه شهرک غرب به ترتیب برابر ng/L ۱۷۹/۳ و ng/L ٤٥/٨ تعیین گردید. همچنین متوسط غلظت اندازه‌گیری شده این دو آلاینده در تصفیه‌خانه جنوب به ترتیب برابر ۸۳۵/۳ و ng/L ۲۹۵/۳ بود.

همچنین چندین مطالعه حضور پارابن‌ها را در پساب خروجی تصفیه‌خانه فاضلاب با سیستم لجن فعال گزارش کردند. در مطالعه‌ای که در اسپانیا صورت گرفت، متوسط غلظت متیل پارابن ng/L ۵۰–٦٨ و اتیل پارابن ng/L ۹/۸ تعیین شده است۲. در مطالعه‌ای که در کشور سوئد انجام شد، متوسط غلظت متیل پارابن و اتیل پارابن به ترتیب ٤/٦ تا ٤٢٣ و ۰/۳ تا ۱۷ نانوگرم بر لیتر اندازه‌گیری شد[۲۸]. نتایج به‌دست‌آمده از این مطالعات نسبت به مطالعه حاضر مقادیر کمتری را نشان می‌دهند.

نمودار ۱ و ۲ به ترتیب نشان‌دهنده میزان کارایی تصفیه‌خانه‌های جنوب و شهرک غرب در حذف آلاینده‌های هدف است. همان‌طور که مشاهده می‌گردد، بیشترین درصد حذف متیل پارابن و اتیل پارابن در تصفیه‌خانه جنوب صورت پذیرفته است. این مقادیر حذف به ترتیب در فصول پاییز و زمستان به ترتیب با ۸۵ و ۹۱ درصد به دست آمد. این در حالی است که کارایی تصفیه‌خانه شهرک غرب در حذف متیل پارابن و اتیل پارابن در فصول پاییز و زمستان به ترتیب ۸۳ و ۹۰ درصد حذف بود. مطالعه‌ای که در کشور انگلستان بر روی سیستم لجن فعال انجام شد نتایج حاکی از این بود که کارایی فرایند در حذف این ترکیبات بالای ۹۰ درصد می‌باشد[۲۹-۳۱]. همچنین در مطالعه‌ای که توسط Wenhui و همکاران در سال ۲۰۱۵ در شهر پکن انجام شد، درصد حذف متیل پارابن ۹۷/٦ درصد و اتیل پارابن ۹۹/٦ درصد اندازه-گیری گردید[۲٤]. این مقادیر مغایر با مقادیر به‌دست‌آمده در مطالعه حاضر است. بر طبق نتایج به‌دست‌آمده، میزان کارایی حذف متیل پارابن نسبت به اتیل پارابن در هر دو تصفیه‌خانه کمتر بوده، و از طرفی درصد حذف آلاینده هدف در فصل-های مختلف سال با یکدیگر متفاوت است. به‌طوری‌که بالاترین درصد حذف مربوط به فصل زمستان می‌باشد.

جدول ٤ نشان می‌دهد که ارزیابی خطر (HQ) متیل پارابن و اتیل پارابن بر روی اکوسیستم بر روی هر سه نوع موجود آبزی (جلبک، بی مهره و ماهی) کمتر از یک می‌باشد و باتوجه به نتایج مطالعات گذشته و نتایج به دست آمده از مطالعه حاضر، خطر زیست محیطی پارابن‌های هدف با توجه به غلظت به دست آمده از این ترکیبات در پساب خروجی تصفیه خانه های انتخابی، ناچیز می باشد.

نتیجه‌گیری

در مطالعه حاضر دو گروه از پارابن‌ها در ورودی و خروجی تصفیه‌خانه‌های شهرک غرب و جنوب تهران مورد سنجش قرار گرفتند. غلظت دو آلاینده انتخابی از گروه پارابن ها، متیل پارابن و اتیل پارابن، در همه نمونه‌های مربوط به پساب ورودی و خروجی تصفیه‌خانه‌ها اندازه‌گیری شدند. نتایج به دست آمده نمایانگر میانگین حذف ۸٤ درصدی این ترکیبات در تصفیه‌خانه شهرک غرب برابر و ۸٦/٥ درصدی آن ها در تصفیه‌خانه جنوب می باشد. همچنین محاسبه زیست محیطیخطر نشان داد که خطر پارابن ها در غلظت‌هایی که در این مطالعه سنجش شده‌اند، ناچیز است. هر چند انجام مطالعات بیشتر در زمینه تعیین سمیت ضروری به نظر می‌رسد.

تقدیر و تشکر

این پژوهش با عنوان "پایش حضور استرهای پاراهیدروکسی بنزوییک اسید (مواد ضد میکروب و نگهدارنده) در تصفیه‌خانه‌های فاضلاب شهر تهران و ارزیابی عملکرد روش‌های مختلف تصفیه در حذف این ترکیبات " با کد طرح ۲۳٥٤٤ می‌باشد،که با حمایت مالی معاونت پژوهشی دانشگاه علوم پزشکی و خدمات بهداشتی درمانی ایران اجرا گردید.

منابع

1. Haman C, Dauchy X, Rosin C, et al. Occurrence, fate and behavior of parabens in aquatic environments: A review. Water res. 2015; 68: 1-11.

2. González-Mariño I, Quintana JB, Rodríguez I, et al. Evaluation of the occurrence and biodegradation of parabens and halogenated by-products in wastewater by accurate-mass liquid chromatography-quadrupole-time-of-flight-mass spectrometry (LC-QTOF-MS). Water res. 2011; 45(20): 6770-80.

3. Pérez R, Albero B, Miguel E, et al. Determination of parabens and endocrine-disrupting alkylphenols in soil by gas chromatography–mass spectrometry following matrix solid-phase dispersion or in-column microwave-assisted extraction: a comparative study. Analytical and bioanalytical chemistry. 2012; 402(7): 23-47.

4. Piao C, Chen L, Wang Y. A review of the extraction and chromatographic determination methods for the analysis of parabens. J of Chromatogr B. 2014; 969: 139-48.

5. Yamamoto H, Tamura I, Hirata Y, et al. Aquatic toxicity and ecological risk assessment of seven parabens: individual and additive approach. Sci Total Environ. 2011; 410: 102-11

6. Liao C, Lee S, Moon H-B, et al. Parabens in sediment and sewage sludge from the United States, Japan, and Korea: spatial distribution and temporal trends. ENVIRON SCI TECHNOL . 2013; 47(19): 10895-902.

7. González-Mariño I, Quintana JB, Rodríguez I, et al. Simultaneous determination of parabens, triclosan and triclocarban in water by liquid chromatography/electrospray ionisation tandem mass spectrometry. Rapid Communications in Mass Spectrometry. 2009; 23(12): 1756-66

8. Błędzka D, Gromadzińska J, Wąsowicz W. Parabens From environmental studies to human health. Environ Int. 2014; 67: 27-42.

9. Wang L, Wu Y, Zhang W, Kannan K. Characteristic profiles of urinary p-hydroxybenzoic acid and its esters (parabens) in children and adults from the United States and China. Environ Sci Technol. 2013;47(4):2069-76

10. Cashman AL, Warshaw EM. Parabens: a review of epidemiology, structure, allergenicity, and hormonal properties. Dermatitis. 2005; 16(2): 57-66.

11. Soni M, Carabin I, Burdock G. Safety assessment of esters of p-hydroxybenzoic acid (parabens). Food Chem Toxicol. 2005; 43(7): 985-1015.

12. Prichodko A, Jonusaite K, Vickackaite V. Hollow fibre liquid phase microextraction of parabens. Central European Journal of Chemistry. 2009; 7(3): 285-90.

13. Tsunoda M. Recent advances in methods for the analysis of catecholamines and their metabolites. Analytical and bioanalytical chemistry. 2006; 386(3): 506-14.

14. Yamini Y, Saleh A, Rezaee M, et al. Ultrasound-assisted emulsification microextraction of various preservatives from cosmetics, beverages, and water samples. J Liq Chromatogr R T. 2012; 35(18): 2623-42.

15. Bazin I, Gadal A, Touraud E, et al. Hydroxy benzoate preservatives (parabens) in the environment: data for

environmental toxicity assessment. Xenobiotics in the urban water cycle. 2010; 245-57.

16. Dobbins LL, Usenko S, Brain RA, et al. Probabilistic ecological hazard assessment of parabens using Daphnia magna and Pimephales promelas. Environ Toxicol Chem. 2009;(28): 28-53.

17. Darbre P, Aljarrah A, Miller W, et al. Concentrations of parabens in human breast tumours. J Appl Toxicol. 2004; 24(1): 5-13.

18. Smith KW, Braun JM, Williams PL, et al. Predictors and variability of urinary paraben concentrations in men and women, including before and during pregnancy. Environ Health Persp. 2012; 120(1): 1538-43.

19. Crinnion WJ. Toxic effects of the easily avoidable phthalates and parabens. Alternative medicine review: a journal of clinical therapeutic. 2010; 15(3): 190-6.

20. Moos RK, Angerer J, Wittsiepe J, et al. Rapid determination of nine parabens and seven other environmental phenols in urine samples of German children and adults. Int J Hyg Envir Heal. 2014; 217(8): 845-53.

21. Albero B, Pérez RA, Sánchez-Brunete C, et al. Occurrence and analysis of parabens in municipal sewage sludge from wastewater treatment plants in Madrid(Spain). J Hazard Mater. 2012; 239: 48-55.

22. Benijts T, Lambert W, De Leenheer A. Analysis of multiple endocrine disruptors in environmental waters via wide-spectrum solid-phase extraction and dual-polarity ionization LC-ion trap-MS/MS. Analytical chemistry. 2004; 76(3): 704-11.

23. Cabaleiro N, De La Calle I, Bendicho C, et al. An overview of sample preparation for the determination of parabens in cosmetics. TrAC Trends in Analytical Chemistry. 2014; 57: 34-46.

24. Li W, Shi Y, Gao L et al. Occurrence, fate and risk assessment of parabens and their chlorinated derivatives in an advanced wastewater treatment plant. Journal of hazardous materials. 2015; 300: 29-38.

25. Lee H-B, Peart TE, Svoboda ML. Determination of endocrine-disrupting phenols, acidic pharmaceuticals, and personal-care products in sewage by solid-phase extraction and gas chromatography–mass spectrometry. J Chromatogr A. 2005; 1094(1): 122-9.

26. Canosa P, Rodríguez I, Rubí E, et al. Optimisation of a solid-phase microextraction method for the determination of parabens in water samples at the low ng per litre level. J Chromatogr A. 2006; 1124(1): 3-10.

27. Terasaki M, Takemura Y, Makino M. Paraben-chlorinated derivatives in river waters. Environmental chemistry letters. 2012; 10(4): 401-6.

28. Jonkers N, Kohler H-PE, Dammshäuser A, et al. Mass flows of endocrine disruptors in the Glatt River during varying weather conditions. Environ Pollut. 2009; 157(3): 714-23.

29. Andersen HR ,Lundsbye M, Wedel H, et al. Estrogenic personal care products in a greywater reuse system. Water Sci Technol. 2007; 56(12): 45-50.

30. Kasprzyk-Hordern B, Dinsdale RM, Guwy AJ. The removal of pharmaceuticals, personal care products, endocrine disruptors and illicit drugs during wastewater treatment and its impact on the quality of receiving waters. Water Res. 2009; 43(2): 363-80.

31. Sahar E, Messalem R, Cikurel H, et al. Fate of antibiotics in activated sludge followed by ultrafiltration (CAS-UF) and in a membrane bioreactor (MBR). Water Res. 2011; 45(16): 4827-36

Monitoring of Para-Hydroxy Benzoic Acid Esters (Antimicrobial and Preservative) in Tehran Wastewater Treatment Plants and Performance Evaluation of Various Wastewater Treatment Method in the Removal of These Compounds

Mojtaba Yegane Badi[1], Sevda Fallah Jokandan[2], Salimeh Rezaei Nia[2], Ali Esrafili[3], Mehdi Farzad Kia[4], Mitra Gholami[4,5*]

1. MSc in Environmental Health Engineering, School of Environmental Health, Iran University of Medical Sciences, Tehran, Iran
2. Environmental Health Engineering, School of Environmental Health, Iran University of Medical Sciences, Tehran, Iran
3. Department of Environmental Health Engineering, School of Environmental Health, Iran University of Medical Sciences, Tehran, Iran
4. Department of Environmental Health Engineering, School of Environmental Health, Iran University of Medical Sciences, Tehran, Iran
5. Research Center for Environmental Health Technology, School of Environmental Health, Iran University of Medical Sciences, Tehran, Iran

E-mail: gholamim@iums.ac.ir; gholamimitra32@gmail.com

Received: 6 Apr 2016 ; Accepted: 24 Jul 2016

ABSTRACT

Background and Purpose: Parabens are a group of Para-hydroxy Benzoic acid alkyl esters which extensively used as preservative in personal care products. Parabens have been recently found in wastewater, rivers, soil and dust. Therefore, the purpose of this study aimed to Monitor the occurrence of parabens from selected wastewater treatment plants (Shahrak Ghods and south of Tehran) and evaluate the performance of different treatment methods for removing these compounds.

Methods: In this study, the samples from influent and effluent were collected from Shahrak Ghods and South of Tehran wastewater treatment plant as Seasonal and Three samples per season. Concentration of Para-hydroxy Benzoic acid esters was determined by HPLC, CECIL, 4100 at 242 nm.

Result: After sampling in the different seasons from the west and south treatment plants, two selective paraben concentrations (Methyl paraben and Ethyl paraben) were measured. The results showed that average concentration of Methyl paraben (MeP) and Ethyl paraben (EtP) respectively were 740.7 and 277.7 ng/L in the Influent and 179.3 and 45.8 ng/L in the effluent of Shahrak Ghods treatment plant. Also, the average concentration of MeP and EtP respectively were 835.3 and 295.3 ng/L in Influent and 132.8 and 29.7 ng/L in the effluent of South of Tehran treatment plant. In the next step, Risk assessment of effluent treatment plants discharging to environment with comparing the studies was done. According to the paraben concentration in the effluent of both treatment plants, discharge of effluent treatment plants whit selective contaminants, have little biological effects on ecosystems.

Conclusions: The removal efficiency of Shahrak Ghods treatment plant in removing parabens, was lower than the South of Tehran. But the effluent quality of both treatment plant was less than the Effluent discharge standard. So both of treatment plant have appropriate performance to removal contaminants.

Keywords: Parabens, Wastewater Treatment Plants