

Phthalic Acid Esters as Pervasive Emerging Pollutants in the Environment and Their Role in Threatening Food Security and Human Health: A Review

SHAYAN SHARIATI^{*1}, AHMAD ALI POURBABAEI¹, HOSSEIN ALI ALIKHANI¹, KERAMAT ALLAH REZAEI²,
FATEMEH SHARIATI³

1. Department of Soil Science, College of Agriculture and Natural Resources, University of Tehran, Karaj, Iran.

2. Department of Food Science and Technology, College of Agriculture and Natural Resources, University of Tehran, Karaj, Iran.

3- Department of Environment, Lahijan Branch, Islamic Azad University, Lahijan, Iran.

(Received: May. 22, 2021- Revised: July. 13, 2021- Accepted: July. 17, 2021)

ABSTRACT

Plasticizers are compounds that are widely used to increase the softness of plastic compounds and related derivatives. The largest group of emollients in the world are phthalic acid esters. These compounds consumption is about 10 million tons per year in the world, which covers an annual turnover of \$ 20000 million. These compounds are semi-volatile and have carcinogenic, mutagenic, and endocrine-disrupting properties. In this study, phthalic acid ester types and structures, entry paths into different ecosystems and the human body, measurement methods in environmental samples, and studies conducted in the world and Iran are introduced. Due to the weak bond between these compounds and plastics, they can enter the environment and the human food chain easily, and cause many diseases such as breast, thyroid, and testicular cancer, reproductive problems, obesity, asthma, diabetes, and etc. Regarding these properties, the phthalic acid esters are concluded in the list of most dangerous pollutants of the U.S.EPA, China, and the European Union. Unfortunately, very little research has been performed in this field in Iran. Research in the sediments of Anzali wetland, Chabahar Bay water, and the soil downstream Saravan landfill have shown that the concentration of phthalic acid esters, especially diethyl hexyl phthalate (the most widely used plasticizer in the world) has gone beyond the environmental risk limit of these pollutants. It is hoped that the information in this review will help to understand these compounds better and investigating their dangers in Iran environment.

Keywords: Cancer, Diethyl hexyl phthalate, Environmental pollution, Phthalates, Plasticizers.

استرهای فتالیک اسید به عنوان آلاینده‌های نوظهور فراگیر در محیط زیست و نقش آن‌ها در تهدید امنیت غذایی و سلامت انسان: یک مطالعه مروری

شایان شریعتی^{۱*}، احمدعلی پوربابائی^۱، حسینعلی علیخانی^۱، کرامت‌اله رضایی^۲، فاطمه شریعتی^۳

۱- گروه علوم و مهندسی خاک، دانشکده‌گان کشاورزی و منابع طبیعی، دانشگاه تهران، کرج، ایران.

۲- گروه علوم و مهندسی صنایع غذایی، دانشکده‌گان کشاورزی و منابع طبیعی، دانشگاه تهران، کرج، ایران.

۳- گروه محیط‌زیست، واحد لاهیجان، دانشگاه آزاد اسلامی، لاهیجان، ایران.

(تاریخ دریافت: ۱۴۰۰/۳/۱ - تاریخ بازنگری: ۱۴۰۰/۴/۲۲ - تاریخ تصویب: ۱۴۰۰/۴/۲۶)

چکیده

پلاستی‌سایزرها ترکیباتی هستند که به طور گسترده به منظور افزایش نرمی ترکیبات پلاستیکی و مشتقات مربوط به آن استفاده می‌شوند. استرهای فتالیک اسید به‌عنوان بزرگترین گروه نرم‌کننده‌های جهان به شمار می‌روند و مقدار مصرف این ترکیبات در جهان در حدود ۱۰ میلیون تن در سال بوده که گردش مالی بالغ بر ۲۰ هزار میلیون دلار را دربر می‌گیرد. این ترکیبات نیمه‌فرار بوده و سرطان‌زا، جهش‌زا و مختل‌کننده غدد درون‌ریز می‌باشند. در این پژوهش به معرفی انواع استرهای فتالیک اسید و ساختار آن‌ها، مسیرهای ورود آن‌ها به اکوسیستم‌های مختلف و بدن انسان، روش‌های اندازه‌گیری در نمونه‌های محیطی و پژوهش‌های انجام شده در سطح جهان و ایران پرداخته شده است. به دلیل پیوند ضعیف بین این ترکیبات با پلاستیک‌ها، این آلاینده‌ها به راحتی می‌توانند وارد محیط زیست شده و با ورود به زنجیره غذایی انسان سبب بروز بیماری‌های زیادی مانند سرطان سینه، تیروئید، بیضه، مشکلات تولید مثلی، چاقی، آسم، قند و غیره شوند. با توجه به این ویژگی‌ها، استرهای فتالیک اسید در فهرست آلاینده‌های خطرناک سازمان محیط زیست کشور ایالات متحده آمریکا، چین و اتحادیه اروپا قرار دارند. متأسفانه در این زمینه پژوهش‌های بسیار کمی در ایران انجام شده است. پژوهش‌های انجام شده در رسوبات تالاب انزلی، آب خلیج چابهار و خاک پائین‌دست محل دفن زباله سراوان نشان داد غلظت استرهای فتالیک اسید بویژه دی اتیل هگزیل فتالات (پرکاربردترین نرم‌کننده جهان) بسیار بیشتر از آستانه خطر زیست‌محیطی این آلاینده‌ها در اکوسیستم است. امید است اطلاعات این مقاله مروری به شناخت هرچه بیشتر این ترکیبات و بررسی خطرات این آلاینده برای محیط زیست ایران کمک نماید.

واژه‌های کلیدی: آلودگی زیست‌محیطی، دی اتیل هگزیل فتالات، سرطان، فتالات‌ها، نرم‌کننده‌ها.

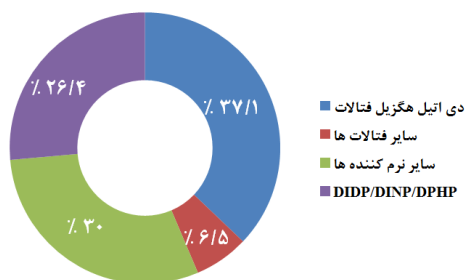
مقدمه

کاهش می‌یابد. با افزایش مقدار پلاستی‌سایزرها در پلاستیک، استحکام کششی آن کاهش یافته و در نتیجه انعطاف‌پذیری نهایی آن را افزایش می‌یابد. انواع گوناگونی از پلاستی‌سایزرها شامل: ۱- فتالات‌ها^۲، ۲- آدیپات‌ها^۳، ۳- بنزوات‌ها، ۴- سترات، ۵- ارگانوفسفاته‌ها، ۶- تری ملیتات^۵ و ... در صنعت به کار گرفته می‌شوند. در این میان فتالات‌ها ۸۰-۷۰ درصد نرم‌کننده‌های مصرفی در جهان را تشکیل می‌دهند (Benjamin et al., 2015, Lee et al., 2019b; Czogala et al., 2021). استرهای فتالیک اسید (PAEs)^۶ ترکیبات سنتزی هستند

پلاستیک از واژه یونانی *Plasticos* که به معنای توانایی تغییر کردن به اشکال گوناگون است، گرفته شده است. با پیشرفت سریع فناوری و رشد جمعیت جهانی، مواد پلاستیکی کاربردهای همه جانبه‌ای را در هر جنبه از زندگی مدرن بشر پیدا کرده‌اند. نرم‌کننده‌ها^۱ ترکیبات افزودنی هستند که برای افزایش انعطاف‌پذیری و نرم کردن مواد مختلف به کار می‌روند. این مواد فضاهای بینابینی در پلی وینیل کلراید (PVC)^۲ را پر کرده و انعطاف‌پذیری آن را افزایش می‌دهند. سختی PVC با افزایش نسبت پلاستی‌سایزرها

* نویسنده مسئول: shayan_shariati@ut.ac.ir

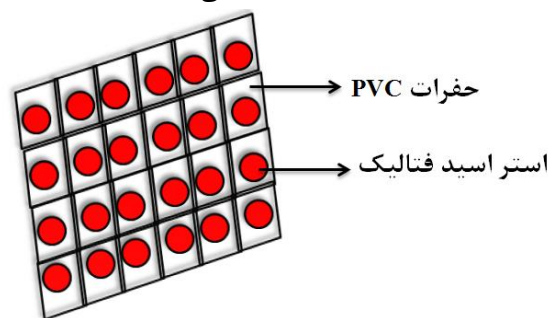
1 - Plasticizers
2 - Polyvinyl chloride
3 - Phthalate
4 - Adipates
5 - Trimellitates
6 - Phthalic acid esters



شکل ۲- استرهای فتالیک اسید به عنوان پرمصرف‌ترین نرم‌کننده جهان. دی ایزودسیل فتالات (DIDP^۲), دی ایزونونیل فتالات (DINP^۳) و دی ۲- پروپیل هپتیل فتالات (DHPH^۴)

استرهای فتالیک اسید و متابولیت‌های این ترکیبات مختل-کننده غدد درون‌ریز و فرآیندهای زیستی بوده و به طور بالقوه برای انسان زیان‌بار هستند (Giulivo, et al., 2016; Wang et al., 2021). فتالات‌ها در مایعات بدن انسان مانند خون، ادرار، سرم و اسپرم شناسایی شده‌اند (Wang et al., 2019; Zhang et al., 2020). ورود این ترکیبات به چرخه غذایی حیوانات و در نهایت انسان سبب کاهش امنیت غذایی و پدیدار شدن آسیب‌ها و بیماری‌های جبران‌ناپذیری مانند انواع سرطان‌ها (سینه، پروستات، بیضه، تیروئید و ...)، مقاومت به انسولین و چاقی، کاهش کیفیت اسپرم و ... می‌شود (شکل ۳) (Hauser et al., 2016; Miao et al., 2020; Radke et al., 2019; Giuliani et al., 2020). استفاده از برخی از فتالات‌ها در اسباب‌بازی کودکان و خردسالان به دلیل ویژگی‌های سمی برای کبد، جهش‌زایی، سرطان-زایی و فعالیت مختل‌کنندگی غدد درون‌ریز (Gascon et al., 2015; Giulivo, et al., 2016; Wang et al., 2021)، توسط اتحادیه اروپا در سال ۱۹۹۹ (European Commission, 1999)، آژانس حفاظت محیط زیست آمریکا (U.S.EPA) و مرکز حفاظت محیط زیست چین محدود شد (He et al., 2015; Wang et al., 2019). اما کاربرد آنها به دلیل ویژگی‌های شیمیایی جذاب، هزینه کم تولید و نبود گزینه‌های مناسب جایگزین، همچنان ادامه دارد و روبه افزایش است (Benjamin et al., 2015; Sheikh and Beg, 2019).

که به عنوان افزودنی‌های پلیمری در پلاستیک، لاستیک و پلی-سلولز و تولید پلی‌استایرن استفاده می‌شوند. کاربردهای عمده این مواد در پلاستیک‌ها بویژه PVC است (شکل ۱) (Lyche, 2017; Czogala et al., 2021). تولید جهانی ۱/۸ میلیون تن در سال ۱۹۷۵، ۶/۲ میلیون تن در سال ۲۰۰۹ و افزایش تا بیش از ۸/۵ میلیون تن در سال ۲۰۱۸ نشان می‌دهد که تولید فتالات‌ها به سرعت در حال افزایش است. گردش اقتصادی مربوط به مصرف این استرها در جهان در حدود ۲۰ هزار میلیون دلار در سال است. دی اتیل هگزیل فتالات (DEHP^۱) به عنوان پرمصرف‌ترین نرم‌کننده جهان شناخته می‌شود (شکل ۲) (Sheikh and Beg., 2019; Xie et al., 2020). پیوند استرهای فتالیک اسید با ترکیبات پلاستیکی میزبان بیشتر فیزیکی بوده و از نوع هیدروژنی ضعیف و یا نیروی وان در والس است (Li et al., 2017; Song et al., 2019; Wang et al., 2021). به دلیل پیوند ضعیف بین فتالات‌ها و ترکیبات پلاستیکی، این ترکیبات به آسانی به محیط زیست وارد می‌شوند. انواع این ترکیبات امروزه به عنوان آلاینده-های زیست‌محیطی و فراگیر در نظر گرفته می‌شوند (Ebenau-Jehle et al., 2020). فتالات‌ها در آب (Lee et al., 2019a; Tan et al., 2016; Ma et al., 2017) و رسوبات (Larsson et al., 2018) و رسوبات (Ramzi et al., 2018; Kim et al., 2020) شناسایی شده‌اند.



شکل ۱- نمایش فتالات‌ها در PVC



شکل ۳- استرهای فتالیک اسید و کاهش امنیت غذایی

3- Diisononyl phthalate

4 - Di (2-propylheptyl) phthalate

5- United States Environmental Protection Agency

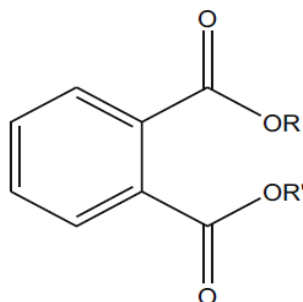
1- Diethylhexyl phthalate

2 -Diisodecyl phthalate

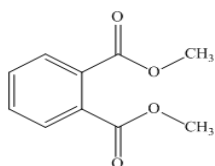
"acid esters structure and applications"

یافته‌ها

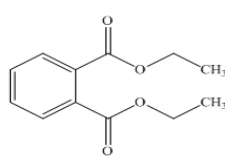
ساختار شیمیایی استرهای فتالیک اسید (PAEs) و کاربرد آن‌ها استرهای فتالیک اسید (PAEs) مایعات چسبنده و بی‌رنگی هستند که به منظور افزایش انعطاف‌پذیری ترکیبات پلیمری و پلاستیک استفاده شده و در بسته‌بندی مواد غذایی، رنگ و جلادهنده‌ها، چسب‌ها، صنایع کاغذ و مقواسازی و... به کار گرفته می‌شوند (He *et al.*, 2015; Zhang *et al.*, 2021). ساختار مولکولی استرهای فتالیک اسید شامل یک حلقه بنزن با دو گروه مجاور (ارتو) کربوکسیلات است. R و R' معمولا متغیرند و گروه‌های آن‌ها شبیه هستند. اگر R و R' متیل باشد، مولکول دی‌متیل فتالات است و اگر R و R' اتیل باشد، مولکول دی‌اتیل فتالیک می‌باشد (شکل ۴) (He *et al.*, 2015). برخی از استرهای فتالیک اسید رایج، پرمصرف و بیان‌شده در لیست ۱۰۰ آلاینده خطرناک U.S.EPA (شکل ۵) به همراه ویژگی‌های آن‌ها در جدول ۱ آمده است.



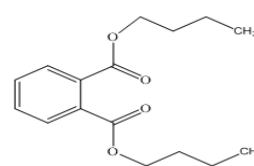
شکل ۴- ساختار شیمیایی فتالیک اسید، R و R' = آلکیل‌های مختلف زنجیری



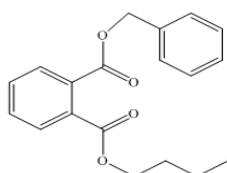
دی‌متیل فتالات (DMP)



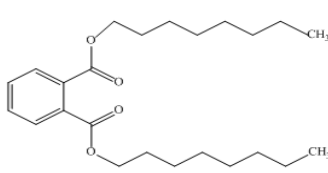
دی‌اتیل فتالات (DEP)



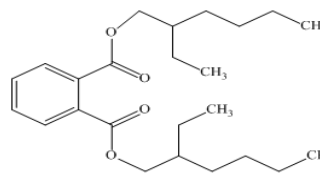
دی‌بوتیل فتالات (DBP)



بوتیل بنزیل فتالات (BBP)



دی‌اکتیل فتالات (DnOP)



دی‌اتیل هگزیل فتالات (DEHP)

شکل ۵- ساختار شیمیایی استرهای فتالیک اسید بیان شده در فهرست ۱۰۰ ماده خطرناک آژانس حفاظت محیط زیست ایالات متحده آمریکا (U.S.EPA) (He *et al.*, 2015; Wang *et al.*, 2019)

متاسفانه در ایران بررسی‌های بسیار کمی درباره‌ی بودن این آلاینده‌ها در محیط زیست و تاثیر آن بر سلامت انسان انجام شده است. با توجه به اهمیت این آلاینده‌های پرکاربرد در جهان و ایران، هدف ما در این مقاله آشنایی محققان با این آلاینده‌ها و خطر آنها برای طبیعت و انسان و دادن یک دید جامع در مورد پژوهش‌های صورت گرفته در اکوسیستم‌های مختلف جهان، آشنایی با روش‌های اندازه‌گیری این ترکیبات در محیط، دستگاه‌ها و مواد مورد نیاز و جلب توجه پژوهش‌گران آب، خاک و محیط زیست کشور به موضوع آلودگی محیطی فتالات است.

روش‌های بررسی

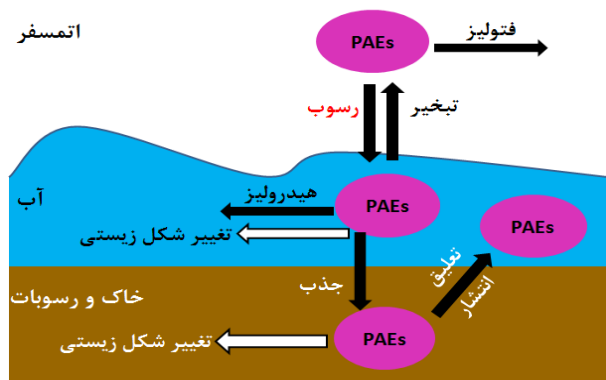
تمامی مقالات استفاده شده در این مطالعه از منابع آنلاین (Google, Google scholar, SID, CAS, Science Direct, Wiley online Library و Elsevier, Wiley, Taylor and Francis, Springer, Frontiers, Online Library Civilica, Nature, ACS Publication, MDPI, Francis Online) و غیره تهیه شدند. در نگارش این مقاله از ۵۲ مجله بین‌المللی JCR و ۴ مجله علمی پژوهشی استفاده شد که از ۱۲۷ رفرنس موجود در مقاله مروری حاضر، تعداد ۱۸، ۱۵، ۱۰ مقاله به ترتیب مربوط به سال‌های ۲۰۲۱، ۲۰۲۰ و ۲۰۱۹، تعداد ۴۶ مقاله مربوط به سال‌های ۲۰۱۸-۲۰۱۴، تعداد ۲۳ مقاله مربوط به ۲۰۱۳-۲۰۱۰ و ۱۵ مقاله مربوط به ۲۰۰۹-۱۹۹۶ می‌باشد که نشان از جدید و به‌روز بودن مطالب ارائه شده است (جدول ۱ و ۲ فایل تکمیلی). کلید واژه‌های استفاده شده در این مطالعه نیز عبارت است از: "Biomonitoring of phthalate exposure"، "Toxicity effects of phthalate"، "Plasticizers"، "Distribution of phthalate in environment" و "phthalic".

جدول ۱- برخی ویژگی‌های استرهای فتالیک اسید (Gao and Wen, 2016)

چگالی (۲۰ °C)	دمای ذوب (°C)	*Log K _{ow}	حلالیت در آب (mg/L)	طول زنجیره	وزن مولکولی (MW)	فرمول شیمیایی	نام کوتاه	استرهای فتالیک اسید
۱/۱۹	۵/۵۰	۱/۴۷	۴۰۰۰	۱	۱۹۴/۱۹	C ₁₀ H ₁₀ O ₄	DMP	Dimethyl phthalate
۱/۱۲	-۴۰	۲/۳۸	۱۰۰۰	۲	۲۲۲/۲۴	C ₁₂ H ₁₄ O ₄	DEP	Diethyl phthalate
۱/۰۴	-۳۵	۳/۷۴	۱۱/۲۰	۴	۲۷۸/۳۴	C ₁₆ H ₂₂ O ₄	DBP	Di-n-butyl phthalate
۱/۰۵	-۵۸	۴/۴۶	۲۰۰	۴	۲۷۸/۳۴	C ₁₆ H ₂₂ O ₄	DiBP	Diisobutyl phthalate
۱/۱۱	-۳۵	۴/۵۹	۲/۷۰	۶ و ۴	۳۱۲/۳۷	C ₁₉ H ₂₀ O ₄	BBP	Butylbenzyl phthalate
۰/۹۸	-۲۵	۸/۰۶	۰/۰۰۵	۸	۳۹۰/۵۷	C ₂₄ H ₃₈ O ₄	DOP	Di-n-octyl phthalate
۰/۹۹	-۴۰	۷/۵۰	۰/۰۰۳	۸	۳۹۰/۵۷	C ₂₄ H ₃₈ O ₄	DEHP	Di (2-ethylhexyl) phthalate
۰/۹۷	-۴۸	۹/۴۰	۰/۰۰۰۶	۹	۴۱۸/۶	C ₂₆ H ₄₂ O ₄	DINP	Diisononyl phthalate
۰/۹۶	-۴۶	۱۰/۳۰	<۰/۰۰۰۱۳	۱۰	۴۴۶/۷	C ₂₈ H ₄₆ O ₄	DIDP	Diisodecyl phthalate

* ثابت اکتانول - آب (Log Kow)

خاک به ترتیب ۷۰۰ میکروگرم بر کیلوگرم و ۱۰۰۰ میکروگرم بر کیلوگرم بیان شده است (Van Wezel *et al.*, 2000). به دلیل پتانسیل بالای خطر زیست‌محیطی و سلامتی DEHP، سازمان بهداشت جهانی (WHO^۴)، آمریکا، استرالیا، ژاپن و نیوزلند آستانه توصیه شده غلظت DEHP را در آب آشامیدنی به ترتیب ۸، ۶، ۹، ۱۰ و ۱۰۰ میکروگرم بر لیتر بیان کردند. در ادامه نحوه ورود استرهای فتالیک اسید به اکوسیستم‌های مختلف مورد بررسی قرار خواهد گرفت.



شکل ۶- چرخه استرهای فتالیک اسید در طبیعت و فرایندهای مرتبط

آب و رسوبات

باران استرهای فتالات موجود در اتمسفر را به منابع آب شیرین در زمین منتقل می‌کند و انباشت آن‌ها در آب باعث پراکندگی گسترده این ترکیبات در رودخانه‌ها، دریاچه‌ها و رسوبات می‌شود. استرهای فتالیک اسید در آب و رسوبات سراسر جهان شناسایی شده‌اند. به دلیل تولید و مصرف زیاد DEHP و DBP، این استرها انواع غالب استرهای فتالیک اسید در آب شیرین و رسوبات هستند. (Gao *et al.* (2014). از DEHP و DBP به عنوان گونه‌های غالب استرهای فتالیک اسید موجود در رسوبات رودخانه سنگوا^۵،

آلودگی اکوسیستم‌های مختلف به استرهای فتالیک اسید استرهای فتالیک اسید که در دسته ترکیبات سخت تجزیه‌پذیر^۱، همه‌جایی، خطرناک و نوپدید قرار داده شده‌اند (Gonzalez-)، به طور شیمیایی با پلاستیک‌ها پیوند برقرار نمی‌کنند و می‌توانند از راه پساب‌های صنعتی و خانگی، لجن فاضلاب، آبراهه‌ها و دفع بی‌رویه محصولات دارای فتالات از راه‌های آبرویی، انتقال و یا تبخیر به محیط زیست وارد شوند (Boll *et al.*, 2020) (شکل ۶). استرهای فتالیک اسید به دلیل کاربرد گسترده و توانایی نشت کردن از محصولات، حتی پس از مرحله ساخت و در زمان دفن شدن در سراسر محیط زیست پخش می‌شوند (Wang *et al.*, 2021; Zhang *et al.*, 2021). ورود و انباشت آن‌ها به آب، رسوب و خاک به وزن مولکولی و ثابت اکتانول - آب (Log K_{ow}) آن‌ها بستگی دارد. هرچه وزن مولکولی و ثابت اکتانول - آب بیشتر باشد، استر فتالیک اسید بیشتر در فاز جامد (خاک و رسوب) انباشته می‌شود. بسیاری از پژوهش‌گران بودن استرهای فتالیک اسید را در آب، خاک و رسوبات به عنوان آلاینده گزارش کرده‌اند (Sun *et al.*, 2013; Net *et al.*, 2015c).

نیمه‌عمر این ترکیبات در آب از یک روز تا یک هفته و در خاک و رسوبات از یک هفته تا چندین ماه است. در محیط‌هایی که برای رشد میکروب‌ها مناسب نیستند، مانند محیط‌های بی-هوازی، سرد و محیط‌های با عناصر غذایی کم، نیمه‌عمر استرهای فتالیک اسید تا سال‌ها افزایش می‌یابد. استرهای فتالیک اسید در خاک و رسوب جذب مواد آلی می‌شوند که این امر می‌تواند تجزیه زیستی این ترکیبات را کاهش دهد (Kickham *et al.*, 2012). (Zhang *et al.*, 2021). آستانه خطر زیست‌محیطی (ERLs)^۲ دی بوتیل فتالات (DBP)^۳ و دی اتیل هگزیل فتالات (DEHP) در

4 - World Health Organization
5 - Songhua

1 - Recalcitrant
2 - Environmental risk limit
3 - Dibutyl phthalate

مناطق شهری ۳/۵ برابر غلظت آنها در حاشیه شهرها بود. بیشترین غلظت استرهای فتالیک اسید در اتمسفر در هوای سرد (دی) و کمترین غلظت استرهای فتالیک اسید در هوای گرم (تیر) دیده شد (Wang et al., 2008). در شهر رایپور هند بیشترین غلظت استرهای فتالیک اسید در اتمسفر در فصل‌های بهار و زمستان دیده شد. غلظت‌ها در فصل‌های باران‌های موسمی کمتر بود. به نظر می‌رسد، تشکیل لایه‌های وارونگی در فصل سرما یکی از عوامل اصلی غلظت زیاد استرهای فتالیک اسید در اتمسفر باشد. پیش‌بینی می‌شود شست و شو و افزایش فعالیت‌های فتوشیمیایی در فصل تابستان دلیل کمتر بودن غلظت استرهای فتالیک اسید در این فصل باشد (Deshmukh et al., 2012). نتیجه پژوهش جزءبندی این ترکیبات در اتمسفر نشان داد که این ترکیبات بیشتر در فاز گازی قرار می‌گیرند.

توزیع فاز گازی استرهای فتالیک اسید با زنجیره‌های آلکیل متفاوت در اتمسفر شهر پاریس در کشور فرانسه در دامنه ۶۴/۹ تا ۹۳/۸ درصد، به ترتیب DEHP (۶۴/۹ درصد)، دی اکتیل فتالات (DOP) (۶۷/۷ درصد)، DBP (۸۶/۷ درصد)، بنزیل بوتیل فتالات (BBP) (۹۱/۰ درصد)، دی متیل فتالات (DMP) (۹۳/۴ درصد)، دی اتیل فتالات (DEP) (۹۳/۸ درصد) بود (Teil et al., 2006). همچنین در فاز جامد در اتمسفر، استرهای فتالیک اسید DEHP و DBP غالب بودند (Zeng et al., 2010; Kong et al., 2013). جذب استرهای فتالیک اسید بر ذرات جوی، بسیار تحت تاثیر فرایندهای انسانی قرار دارد (Salgueiro et al., 2015; Gonzalez et al., 2010). گزارش نمودند میانگین رسوب استرهای فتالیک اسید در اتمسفر مناطق شهری و حاشیه شهر به ترتیب ۵۶/۳۰ و ۱۲/۵۰ میکروگرم بر مترمربع در روز بود (Zeng et al., 2010).

خاک

زمانی که استرهای فتالیک اسید به محیط‌زیست وارد می‌شوند به دلیل حلالیت کم تمایل دارند وارد خاک و رسوبات شده و در آنجا تجمع یابند. معمولاً دلیل بودن فتالات‌ها در خاک‌های کشاورزی می‌تواند استفاده از پوشش‌های پلاستیکی PVC در کشت گیاهان جالیزی باشد (He et al., 2015). فتالات‌های موجود در خاک‌های کشاورزی توسط گیاهان زراعی و سبزی‌ها جذب شده و پیامدهای زیان‌بار مستقیمی بر زنجیره غذایی انسان دارد. از دیگر منابع فتالات‌ها در خاک می‌توان به مواد شیمیایی کشاورزی مانند آفت-کش‌ها و کودهای شیمیایی، آبیاری با فاضلاب و کوددهی با لجن

در چین یاد کردند. Wang et al (2017a) نیز یافته‌های مشابهی در رسوبات تالاب‌های استان هیلونجیانگ^۱ در کشور چین بدست آوردند.

Sibali et al. (2013) بیان کردند غلظت استرهای فتالیک اسید در نمونه‌های رسوب رودخانه جاسکی^۲ در کشور آفریقای جنوبی در زمستان بیشتر از تابستان بود. آنها بیان کردند که تفاوت غلظت استرهای فتالیک اسید در زمستان و تابستان می‌تواند ناشی از زمان نمونه‌برداری و رُخ دادن بارندگی باشد. به طوری که بارندگی در فصل تابستان رخ داده و رواناب و جریان زیاد آب به عنوان یک رقیق‌کننده غلظت استرهای فتالیک اسید عمل کرده است. البته، در بررسی دیگری که در دریاچه‌ای در یکی از شهرهای نیمه گرمسیری چین انجام شد غلظت استرهای فتالیک اسید در تابستان بیشتر از زمستان بود (Zeng et al., 2009). سطوح DEHP و DBP در آب شیرین در سه فصل بهار، زمستان و پائیز در کشور هلند اندازه‌گیری شد. نتایج نشان داد غلظت استرهای فتالیک اسید DEHP و DBP وابسته به فصل نمونه‌برداری بوده و در فصل تابستان بیشترین غلظت دیده شد (Peijnenburg and Struijs, 2006). همچنین غلظت استرهای فتالیک اسید در آب‌ها و رسوبات در مناطق شهری و روستایی، به‌طور معنی‌داری متفاوت است (Teil et al., 2014). پژوهشی که بر روی پراکندگی استرهای فتالیک اسید در رسوبات رودخانه کیانتانگ^۳ در کشور چین انجام شد نشان داد، غلظت استرهای فتالیک اسید در مناطق شهری به اندازه سه برابر بیشتر از مناطق روستایی بود. آلوده‌ترین مکان، منطقه‌ای بود که تحت تاثیر تخلیه پساب یکی از مراکز صنعتی نزدیک این رودخانه قرار داشت. بنابراین این نتایج نشان می‌دهد، سطح آلودگی استرهای فتالیک اسید ناشی از یک منبع انسانی است (Sun et al., 2013).

اتمسفر

استرهای فتالیک اسید به طور مستقیم وارد اتمسفر می‌شوند که به نظر می‌رسد روشی مهم برای ورود به محیط زیست است. در سال‌های اخیر توجه زیادی به وجود این آلاینده‌ها در اتمسفر شده است (Annamalai and Namasivayam, 2015; Zhou et al., 2021a). فتالات‌ها به عنوان مولکول‌های گازی در اتمسفر پخش شده و مستقیماً جذب ذرات موجود در اتمسفر می‌شوند. به طور کلی، تصور می‌شود دما یک عامل بسیار مهم در کنترل غلظت فتالات‌ها در اتمسفر باشد (Zhou et al., 2021a). Wang et al. (2008) بیان کردند غلظت ۶ استر فتالیک اسید در اتمسفر در

5 - Benzyl Butyl Phthalate
6 - Dimethyl phthalate
7 - Diethyl phthalate

1 - Heilongjiang
2 - Jukskei
3 - Qiantang
4 - Diocetyl phthalate

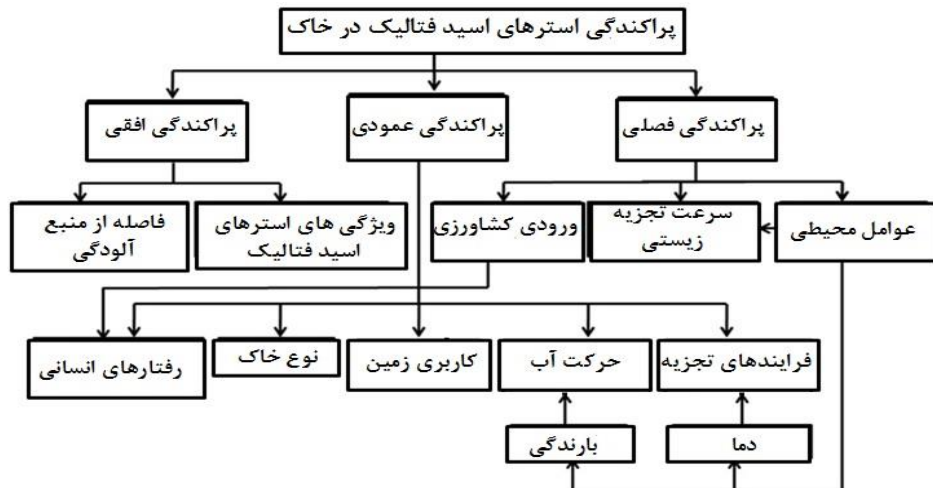
را نام برد.

فتالات‌ها از طریق چرخه‌های زیست‌زمین‌شیمیایی مختلف در خاک تجمع می‌یابند. در کنار تجزیه توسط ریزجانداران و جذب توسط گیاهان، استرهای فتالیک اسید در خاک می‌توانند از طریق تبخیر وارد اتمسفر شده و بوسیله بارش‌های جوی به آب‌های سطحی و زیرزمینی راه یابند (He et al., 2015; Gao and Wen, 2016). غلظت دی بوتیل فتالات و دی اتیل هگزیل فتالات در خاک‌های گلخانه‌های پلاستیکی، ۲/۵ تا ۳ برابر بیشتر از خاک گلخانه‌های بدون پلاستیک بود (Wang et al., 2011). Kong et al. (2012) بیان کردند غلظت استرهای فتالیک اسید در خاک‌های با پوشش پلاستیکی به ترتیب ۷۴ و ۲۰۸ درصد بیشتر از زمین‌های کشاورزی و زمین‌های زیر کشت سبزی‌ها بود که هیچ‌گونه پوشش پلاستیکی نداشتند. افزون بر این، استرهای فتالیک اسید نه تنها در بسته‌بندی کودهای شیمیایی و آفت‌کش‌ها بکار می‌روند، بلکه به عنوان حلال در بسیاری از آفت‌کش‌ها نیز استفاده می‌شوند (Yang et al., 2013; Net et al., 2015b). همچنین لجن‌های فاضلاب که در برخی موارد به خاک افزوده می‌شوند نیز از منابع استرهای فتالیک اسید در خاک هستند (Net et al., 2015b).

در بین استرهای فتالیک اسید، DEHP نوع غالب در زمین‌های کشاورزی می‌باشد. دلیل این امر را می‌توان به بالا بودن غلظت DEHP در اتمسفر و آب، طول زنجیره کربنی بیشتر و سخت تجزیه‌پذیری آن نسبت داد (Gao and Wen, 2016). نوع خاک، رفتار انسانی و کاربری زمین، از راه تخریب و انتقال استرهای فتالیک اسید پراکندگی عمودی آن‌ها را تحت تاثیر قرار می‌دهند، در حالی که بارندگی و دما پراکندگی را از طریق تخریب و آبشویی استرهای فتالیک اسید در پروفیل خاک تحت تاثیر قرار می‌دهند. پراکندگی فصلی استرهای فتالیک اسید نتیجه تغییرات فصلی در آب و هوا (دما و بارندگی) و استفاده از نهاده‌های کشاورزی است (Wang et al., 2013; He et al., 2015). اما این پراکندگی‌ها مستقل از یک‌دیگر نیستند. برای نمونه غلظت استرهای فتالیک اسید در نزدیک مراکز صنعتی و تجاری زیاد است ولی برخی اوقات در مناطق دور از بخش‌های صنعتی و تجاری به دلیل بارندگی و تغییرات فصلی بیشتر است. بنابراین برای ارائه مسیر مناسب برای پالایش استرهای فتالیک اسید، بررسی همه عوامل موثر روی پراکندگی فتالات‌ها در خاک ضروری است. پراکندگی افقی استرهای فتالیک اسید معمولا به ویژگی مکان بستگی دارد و به طور کلی نسبت وارون با فاصله از منابع تجاری و صنعتی دارد.

Sun et al. (2013) گزارش کردند، غلظت استرهای فتالیک اسید در خاک شهرها بیشتر از خاک روستاها بود، که به دلیل فعالیت‌های شدید تجاری و تخلیه زیاد استرهای فتالیک اسید از ترکیبات پلاستیکی در مناطق شهری نسبت به روستایی است. همچنین، پراکندگی افقی استرهای فتالیک اسید تحت تاثیر حلالیت استرهای فتالیک اسید در خاک نیز قرار می‌گیرد. پراکندگی عمودی استرهای فتالیک اسید در کل پروفیل خاک به عوامل فیزیکی، شیمیایی و میکروبی خاک، نوع کشت، کاربری زمین‌ها، نوع استرهای فتالیک اسید و غلظت آن در خاک سطحی بستگی دارد (شکل ۷). دی اتیل هگزیل فتالات و دی بوتیل فتالات بیشتر در ۲۰ سانتی‌متری سطح خاک قرار دارند و غلظتشان با افزایش عمق کاهش می‌یابد. اگرچه برخی از فعالیت‌های انسانی، مانند خاک‌ورزی ممکن است سبب دیده شدن این ترکیبات در ۲۰ تا ۴۰ سانتی‌متری خاک نیز شود (Wang et al., 2013). آبشویی استرهای فتالیک اسید به نوع خاک، حرکت فصلی آب در خاک و شرایط آب و هوای محلی بستگی دارد. برای نمونه، حرکت دی اتیل هگزیل فتالات در خاک در دامنه ۰/۱ تا ۱/۶ متر در سال بستگی به نوع خاک و زمان نمونه‌برداری در سال دارد. فرایندهای تخریب استرهای فتالیک اسید با حضور اکسیژن در خاک بیشتر تحت تاثیر قرار می‌گیرد. در شرایط هوازی، استرهای فتالیک اسید بویژه دی اتیل فتالات، دی پنتیل فتالات، دی بوتیل فتالات و بوتیل بنزیل فتالات قابل تخریب هستند ولی در شرایط بی‌هوازی که بیشتر در شالیزار وجود دارد، استرهای فتالیک اسید مانند دی اتیل فتالات به‌سختی تخریب می‌شوند (He et al., 2015).

Wang et al. (2013) بیان کردند در یک سال زراعی برنج، غلظت استرهای فتالیک اسید به طور معنی‌داری بیشتر از کشت-زار لوبیا در درازمدت بود و غلظت دی اتیل هگزیل فتالات و دی بوتیل فتالات به طور معنی‌داری در خاک‌های عمیق در مقایسه با خاک‌های کم‌عمق بیشتر بود. اندازه و پیچیدگی استرهای فتالیک اسید در خاک در زمستان بیشتر از تابستان بود. این امر به دلیل نهاده‌های کمتر کشاورزی یا نرخ تخریب زیستی بیشتر در تابستان بود (Liu et al., 2010). بنابراین دمای پائین‌تر خاک ماندگاری استرهای فتالیک اسید در خاک را افزایش می‌دهد. تغییرات فصلی در بارندگی در میزان آبشویی استرهای فتالیک اسید در خاک موثر است. در فصول بارانی، آبشویی خاک موجب انتقال استرهای فتالیک اسید از بخش پائین پروفیل خاک به آب زیرزمینی می‌شود (He et al., 2015).



شکل ۷- عوامل گوناگون موثر در پراکندگی استرهای اسید در خاک

محل های دفن زباله

بیشتری داشتند. این پژوهشگران بیان کردند مقدار بارگزاری سالانه دی اتیل هگزیل فتالات، دی بوتیل فتالات و مجموع فتالاتها از طریق لجن به ترتیب ۳۱/۴، ۷/۴۴ و ۳۹/۶ در شانگهای چین و ۱۰۴۲، ۲۴۷ و ۱۳۱۴ هزار کیلوگرم بود که فقط ۰/۰۹ درصد از کل مصرف PAEs در چین را تشکیل می دهد و اگر این لجن به عنوان اصلاح کننده^۱ به خاک افزوده شود، سبب مصرف روزانه^۲ ۱۶/۴ و ۳/۸ میکروگرم بر کیلوگرم DEHP و DnBP توسط انسان از طریق رژیم غذایی خواهد شد که البته نسبت به پارامترهای ایمنی سم شناسی مقادیر پایین تر هستند.

پیامدهای اکولوژیک و خطرات انسانی استرهای فتالیک اسید

پیامد فتالاتها بر آبزیان و محیط آبی

Sharifi *et al.* (2017) غلظت DEHP را در خیار دریایی^۲ واقع در خلیج فارس 0.15 ± 0.08 میلی گرم بر گرم گزارش کردند. در پژوهشی بر روی غلظت ۱۴ استر فتالات در اجزای مختلف محیط در دریاچه آسان^۳ کشور کره تنها ۱۱ فتالات از ۱۴ نوع بررسی شده در چهار گونه ماهی بررسی شده شناسایی شد. غلظت مجموع فتالاتها در ماهیها از غیر قابل تشخیص تا ۱۰۸۱ میکروگرم بر کیلوگرم بود. فتالات غالب در ماهیان، DEHP (میانگین ۸/۳۳ میکروگرم بر کیلوگرم وزن خشک) و پس از آن دی سیکلو هگزیل فتالات^۴ (DCHP) (میانگین ۲۳/۹ میکروگرم بر کیلوگرم وزن خشک) بودند. از بین فتالاتها، DMP (۶۳/۳٪) و DBP (۵۶/۷٪) در بیشتر ماهیان شناسایی شدند. مقادیر PAEs در ماهیان به عادات تغذیه ای، الگوهای زندگی، انتقال متابولیکی و قابلیت دسترسی زیستی بستگی دارد. غلظت PAEs با مقدار آن در آب یا رسوبات همبستگی مثبت دارد؛ به گونه ای که در آبزیانی که

انتشار فتالاتها از مواد آرایشی، محصولات مراقبت شخصی و پلاستی ساینرها در طی فرآیند دفع از منابع مهم استرهای فتالیک اسید در محیط طبیعی بویژه محل های دفن زباله است (Sun *et al.*, 2013). در سال های گذشته حجم بالایی از استرهای فتالیک اسید در شیرابه محل های دفن زباله شناسایی شده است (Liu *et al.*, 2010; Boonyaroj *et al.*, 2012). کشف استرهای فتالات در ۱۰ نمونه شیرابه خام از ۳ محل دفن زباله در چین (Zhang and Wang, 2009)، نمونه شیرابه از ۱۷ محل دفن زباله مختلف در اروپا (Jonsson *et al.*, 2003)، نمونه شیرابه از ۱۱ محل دفن زباله شهری در فنلاند (Martinen *et al.*, 2003) نمونه رسوب و رواناب از یک سایت دفع زباله جامد شهری در نیجریه (Arukwe *et al.*, 2012) و ۱۶ نمونه از لجن فاضلاب در شانگهای چین (Meng *et al.*, 2014) انجام شد. این یافته ها از این دیدگاه که سطح آلودگی استرهای فتالیک اسید به طور قابل توجهی به منابع انسانی وابسته است با قدرت حمایت می کند. در میان استرهای فتالیک اسید شناسایی شده در شیرابه محل های دفن زباله، غلظت دی متیل فتالات (DMP) و دی اتیل فتالات (DEP) نسبتا کم و غلظت دی اتیل هگزیل فتالات (DEHP) بیشترین مقدار بود. Meng *et al.* (2014) لجن فاضلاب، محصول جانبی اجتناب ناپذیر تصفیه خانه های فاضلاب را به عنوان یک منبع مهم فتالات گزارش کردند. در ۲۵ نمونه لجن از ۲۵ تصفیه خانه در شانگهای (شرق چین) دی اتیل هگزیل فتالات و دی بوتیل فتالات به ترتیب با غلظت های متوسط ۹۷/۴ و ۲۲/۴ میکروگرم بر گرم گونه های غالب فتالات بودند. این غلظت ها بالاتر از آستانه استاندارد جهانی بوده و تصفیه خانه های فاضلاب صنعتی نسبت به شهری، غلظت فتالات

پارامترهای تولیدمثلی تاثیر داشت. در ماهی نر افزایش پروتئین در پلاسما و بیضه با افزایش استرادیول و کاهش تستوسترون دیده شد که نشان دهنده اثر نامطلوب DBP روی عملکرد تولیدمثلی ماهی نر است. اختلال در آنزیم‌های دخیل در تولید استروئیدها در بیضه و کاهش مقادیر هورمون‌های محرک فولیکولی^۵، لوتئینه کننده^۶، محرک تیروئید^۷ و افزایش کورتیزول بیانگر نقص عملکرد و پاسخ در برابر تنش در ماهی است. بنابراین، ضعف در عملکرد تولید مثلی با کاهش تحرک، زنده‌مانی و تعداد اسپرم مشخص گردید. بررسی بافت‌شناسی نبود وجود اسپرماتوزوآ را تأیید کرد (Sruthi et al., 2020).

Lo Brutto et al (2021) ۱۹ ترکیب استر فتالات را در ۴۲۶ نمونه از پنج گونه ناجورپا^۸ در سواحل دریای مدیترانه اندازه‌گیری کردند. بر اساس نتایج، DEP و DiBP فراوانترین ترکیبات در بین گونه‌های مورد بررسی بودند. مقایسه مقدار فتالات‌ها در ناجورپایان و ماهی‌ها نشان داد که غلظت این ترکیبات در ماهی‌ها بیشتر است که احتمالاً به دلیل جای گرفتن در سطح بالاتر زنجیره غذایی و طول عمر بیشتر می‌باشد. به این ترتیب سخت‌پوستان ناجورپا ابزار خوبی برای شناسایی و پایش پلاستی‌سایزرها هستند. در سال ۲۰۲۱ سمیت DEHP بر روی ماسل^۹ دریایی *Mytilus galloprovincialis* به صورت مواجهه و بررسی اثرات وابسته به دوز (غلظت‌های ۴، ۱۲، ۳۶، ۱۰۸ و ۳۲۴ میلی‌گرم بر لیتر) بررسی شد. نتایج نشان داد که این ترکیب در غلظت مشابه محیط (۱۲ و ۳۶ میلی‌گرم بر لیتر) تغییرات چشم‌گیری در میزان بیان ژن مربوط به پاسخ در برابر تنش (*GST*، *CAT* و *MgGLYZ*) و فعالیت آنزیم‌های آنتی‌اکسیدانی کاتالاز^{۱۰} و سوپراکسیداز دیسمیوتاز^{۱۱} ایجاد می‌کند (Xu et al., 2021). در پژوهشی تاثیر سه فتالات دی اتیل فتالات (DEP)، بنزیل بوتیل فتالات (BBP) و دی اتیل هگزیل فتالات (DEHP) روی شکم‌پای *Physella acuta* در سطح مولکولی بررسی شد. پروفایل بیان ۳۰ ژن در حلزون‌هایی که به مدت یک هفته در معرض ۰/۰۱، ۱۰ و ۱۰۰ میکروگرم بر لیتر از هر فتالات قرار گرفتند، توسط Real Time PCR بررسی شد. در حالی که DEP و DEHP موجب تغییر مقادیر mRNA نشدند، BBP تقریباً بر همه ژن‌های مورد بررسی (اصلاح، سمیت-زدایی، آپوپتوزیس، پاسخ‌های تنش و اکسایشی، ایمنی، ذخایر انرژی و انتقال چربی) تاثیر داشت. بنابراین، BBP تاثیر گسترده‌ای

تماس بیشتری با رسوبات دارند مانند ماهیان کفزی خوار و گونه‌های بی‌مهرگان کفزی مقادیر بیشتری PAEs وجود دارد (Lee et al., 2019).

در پژوهشی درباره‌ی اندازه‌گیری فتالات‌ها در ماهی *Lepidopus caudatus* مشخص شد روده ماهی بیش از همه تحت تاثیر DEHP، DIDP و DINP و سایر استرهای فتالیک اسید قرار گرفت. اما منو متیل استر فتالات‌ها در آبشش وجود داشتند. مقدار فتالات‌ها در عضله، غدد جنسی و کبد خیلی کم بود. غلظت DEHP و MEHP در کبد به ترتیب در دامنه ۱۴/۶۲-۹ و ۶/۳۰-۱/۵ نانوگرم بر گرم بود. احتمالاً غلظت کم یا نبود این آلاینده‌ها در عضله، غدد جنسی و کبد به دلیل تبدیل آن‌ها به متابولیت‌های دیگر پس از ورود به بدن و جذب می‌باشد (Salvaggio et al., 2019).

Zhang et al. (2021) بیان کردند روبرو شدن با فتالات منجر به فعال‌سازی سیستم سائتوکروم پی ۱۴۵۰ و گیرنده‌های سیستم درون‌ریز آیزیان می‌شود که آن هم موجب تنش اکسایشی، بیماری‌های متابولیک، بیماری‌های درون‌ریز و سرکوب سیستم ایمنی می‌گردد. افزون بر این، هر یک از این سیستم‌ها ممکن است دیگری را فعال نموده یا جلوی آن را بگیرد، موجب سمیت ژنتیکی و آپوپتوزیس^۲ سلولی شود که برآیند آن بازدارندگی رشد در جانداران است. استرهای فتالیک اسید به صورت مخلوط تغییرات سمیت تجمعی نشان نمی‌دهند. بررسی تاثیر سمیت ترکیبات فتالات همراه با سایر مواد شیمیایی اثر کاهنده یا افزایشنده را نشان داد. منواسترهای فتالات^۳ متابولیت‌های استرهای فتالیک اسید هستند که برای آیزیان سمی می‌باشند، اما سمیت آن‌ها کمتر از ترکیبات اصلی است.

Gugliandolo et al. (2020) مقدار استرهای فتالات DBP، DiBP و DEHP را در بافت‌های ماهی *Sparus aurata* اندازه‌گیری نموده و نتیجه‌گیری کردند این ترکیبات می‌توانند در ماهی‌ها انباشت زیستی داشته و احتمالاً از راه زنجیره غذایی انتقال یابند. در پژوهش دیگری، سمیت دی بوتیل فتالات (DBP) روی ماهی آب شیرین *Pseudotroplus maculatus* بررسی شد. غلظت کشنده میانه^۴ (LC₅₀) DBP در ۹۶ ساعت ۲ میلی‌گرم بر لیتر بود و غلظت غیرکشنده ۰/۲ میلی‌گرم بر لیتر آن در ۱، ۳، ۴، ۷ و ۱۵ روز موجب تغییری در وزن بدن ماهی نشد، اما بر

8- Amphipod
9- Mussel
10- Catalase (CAT)
11- Superoxide dismutase (SOD)

1- CYP450
2- Apoptosis
3- Phthalate monoesters (MPEs)
4- Median Lethal Concentration
5- Follicle-stimulating hormone (FSH)
6- Luteinizing hormone (LH)
7- Thyroid stimulating hormone (TSH)

در سطح مولکولی داشته و یک مختل‌کننده درون‌ریز است (Prieto-Amador et al., 2021).

در پژوهشی، ماسل‌های دریایی *Mytilus coruscus* در معرض غلظت‌های گوناگون PAEs (DBP, DMP و DEHP) برای زمان‌های متفاوت قرار گرفتند. انباشت سه ترکیب PAEs در این دوکفه‌ای روند $DMP > DBP > DEHP$ را نشان داد. پاسخ آنتی-اکسیدانی بافت گنادی ماسل با افزایش غلظت PAEs زیاد شد. برای گروه‌هایی که در معرض DBP و DEHP قرار گرفتند، گلوکاتینون^۱ همراه با آنزیم‌های آنتی‌اکسیدانی عمل نمود تا سلول را در برابر گونه‌های اکسیژن فعال^۲ حفاظت کند که در این حال در تیمار DMP، GSH نقش آنتی‌اکسیدان اصلی را داشت. نتایج متابولومیکس^۳ نشان داد که مواجهه با PAEs توازن متابولیک ماسل را برهم زد. در مجموع PAEs روی متابولیسم اسید آمینه، متابولیسم لیپید، متابولیسم انرژی، تنظیم اسمزی و فعالیت‌های اعصاب ماسل‌ها تاثیر می‌گذارد (Gu et al., 2021).

پیامد استرهای فتالیک اسید روی اکوسیستم خاک

جمعیت میکروبی خاک نقش ضروری در چرخه عناصر غذایی، نگهداری ساختمان خاک، سمیت زدایی ترکیبات شیمیایی و کنترل آفت‌های گیاهی بازی می‌کند. استرهای فتالیک اسید می‌توانند در انجام این نقش‌های کلیدی اختلال ایجاد کنند. (Kapanen et al., 2007) تاثیر استرهای دی اتیل فتالات با غلظت‌های ۰/۰۱، ۰/۱، ۱ و ۱۰۰ گرم بر کیلوگرم خاک را بر روی محیط خاک مورد بررسی قرار دادند. در غلظت بیشتر از یک گرم بر کیلوگرم خاک دی اتیل فتالات در یک روز، تنوع جامعه میکروبی ۱۰ گونه عمده و تعداد باکتری‌های قابل کشت را ۴۷ درصد و گونه *Sudomonas*^۴ را ۶۲ درصد کاهش داد. در این غلظت دی اتیل فتالات (DEP) در بخش‌های آب‌گریز غشای سیتوپلاسمی باکتریایی انباشته شده و سیالیت غشا را کاهش می‌دهد (Cartwright et al., 2000). افزون بر این، شواهدی هست که نشان می‌دهد استرهای فتالیک اسید از راه کاهش تنفس و فعالیت آنزیم کاتالاز بر جمعیت میکروبی خاک تاثیر می‌گذارند (He et al., 2015). در کنار اثر استرهای فتالیک اسید بر روی جوامع میکروبی در خاک‌های آلوده، استرهای فتالیک اسید روی فعالیت آنزیم‌های اوره‌آز، فسفاتاز و کاتالاز بی‌مهرگان خاک مانند

کرم خاکی تاثیر می‌گذارند (Chen et al., 2004).

Chen et al. (2013) چهار استر فتالیک اسید را از لحاظ سمیت برای میکروب‌ها این گونه طبقه‌بندی کردند؛ دی بوتیل فتالات (DBP) < دی متیل فتالات (DMP) < دی اکتیل فتالات (DOP) < دی اتیل هگزیل فتالات (DEHP). (Ma et al., 2017) بیان کردند غلظت بالاتر از سه میلی‌گرم بر کیلوگرم DEHP در خاک موجب افزایش فعالیت آنزیم سوپراکسیداز دیسمیوتاز، مقدار متالوتیونین^۵ و مالون دی‌آلدهاید^۶ در کرم‌های خاکی گونه *یزینیا فتیدا*^۷ و همچنین صدمه به DNA این موجودات می‌شود. Feng et al. (2016) پیامدهای نامطلوب استرهای فتالیک اسید بر فعالیت آنتی‌اکسیدانی و صدمه به DNA کرم‌های خاکی را گزارش کرده‌اند. در پژوهش Song et al. (2019) تاثیر غلظت‌های متفاوت (۰، ۰/۱، ۱، ۱۰ و ۵۰ میلی‌گرم بر کیلوگرم) استرهای فتالیک اسید DMP، DOP و BBP بر کرم‌های خاکی *یزینیا فتیدا* در زمان‌های مختلف (۷، ۱۴، ۲۱ و ۲۸ روز) مورد بررسی قرار گرفت. نتایج نشان داد با افزایش غلظت استرهای فتالیک اسید، غلظت گونه‌های اکسیژن فعال^۸ افزایش یافت. همچنین فعالیت آنزیم‌های آنتی‌اکسیدانی (سوپراکسیداز دیسمیوتاز، پراکسیداز^۹ و کاتالاز)، فعالیت آنزیم گلوکاتینون اس-ترانسفراز^{۱۰} و مقدار مالون دی‌آلدهاید در زمان‌های مختلف انکوباسیون و تحت تاثیر هر یک از استرها به‌طور جداگانه و یا باهم زیاد شد. افزون بر این، آزمایش‌ها نشان داد که بین آسیب DNA و دوز فتالات، یک رابطه دوز-پاسخ مطابق $DMP > DOP > BBP$ وجود دارد. پیامد نامطلوب DEHP بر رشد و ویژگی‌های ژنتیکی سایر موجودات خاک مانند نماتدها، جلبک‌ها و پادمان‌ها^{۱۱} به اثبات رسیده است (Kim et al., 2019).

پیامد انباشت استرهای فتالیک اسید بر سبزی‌ها

کیفیت و کمیت سبزی‌ها می‌تواند تحت تاثیر استرهای فتالیک اسید در خاک قرار گیرند. نتایج Ma et al. (2013) نشان داد که تیمار با DBP، جلوی رشد طولی ریشه، ساقه و افزایش زیست-توده^{۱۲} گیاه کلم چینی^{۱۳} را می‌گیرد. افزون بر این در معرض قرار گرفتن گیاه کلم چینی^{۱۴} با ۳۰ میلی‌گرم بر لیتر DBP به مدت ۴۲ ساعت، سبب بروز رنگ پریدگی^{۱۵} (سفید شدن) و برگ سوختگی^{۱۶} تمام برگ‌های گیاه شد (Liao et al., 2009). در لفل

10- Glutathione S-transferase (GST)
11- Collembola
12- Biomass
13- *Brassica chinensis* L.
14- Chinese cabbage
15- Chlorosis
16- Necrosis

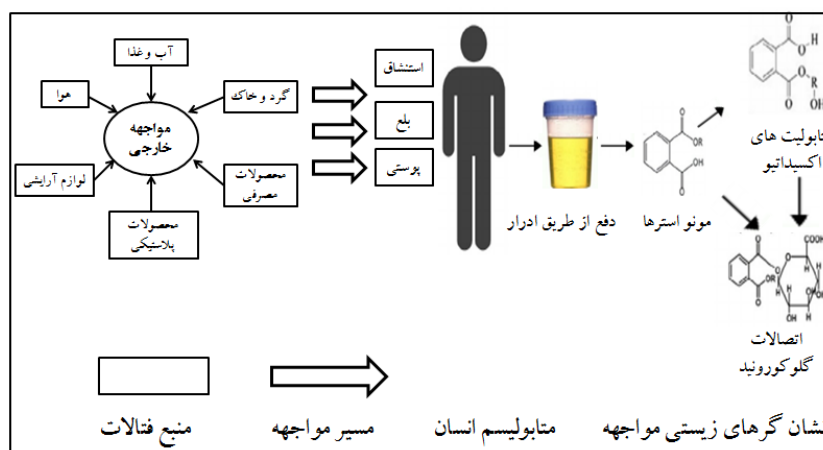
1- Glutathione
2- Reactive Oxygen Species
3- Metabolomics
4- *Pseudomonas*
5- Metallothionein (MT)
6- Malondialdehyde (MDA)
7- *Eisenia fetida*
8- Reactive Oxygen Species (ROS)
9- Peroxidase (POD)

استرهای فتالیک اسید قرار می‌گیرند. همچنین این ترکیبات از راه تماس دهانی و استفاده از فرآورده‌های بهداشت شخصی نیز به بدن انسان انتقال می‌یابند (Rahimi *et al.*, 2016; Wang *et al.*, 2019). (Rahimi *et al.*, 2016) گزارش کردند با افزایش دما و زمان نگهداری، مهاجرت استرهای فتالیک اسید دی اتیل فتالات، دی بوتیل فتالات، دی اتیل هگزیل فتالات و دی متیل فتالات از بطری پلی اتیلن ترفتالات افزایش یافت و بعد از ۹۰ روز میزان این مهاجرت بیشتر از آستانه استاندارد (کمسیون اروپا) بود. در شکل ۸ مسیرهای گوناگون قرارگیری در معرض استرهای فتالیک اسید نشان داده شده است. (Net *et al.* (2015) جذب روزانه پنج فتالات (DEHP, DBP, DEP, DMP, BBP) در بازه ۶۹/۵۸-۰/۰۸ میکروگرم بر کیلوگرم در روز را از راه تنفس، نوشیدن، و تماس را ممکن دانستند. (Das *et al.* (2014) بیان کردند قرارگیری در معرض ۱۵ فتالات از راه نوشیدن، ۰/۰۹۵ میکروگرم بر کیلوگرم در روز بود. (Zhang *et al.* (2014) میانگین روزانه جذب شش فتالات از راه تنفس در کودکان، نوجوانان و بزرگسالان را به ترتیب ۱۵۵، ۶۶۴ و ۳۳۲ نانوگرم بر کیلوگرم در روز بیان کردند. DEHP و BBP در داخل بدن انسان به ترتیب به مونوبنزیل فتالات (MBP) و مونواتیل هگزیل (MEHP) تبدیل می‌شوند. استرهای فتالیک اسید و منواسترها در نمونه‌های ادرار، خون و شیر انسان‌ها شناسایی شده است (Singh and Li, 2012; Wang *et al.*, 2019; Zhang *et al.*, 2020). (Zhang *et al.*, 2020). Net *et al.* (2015) غلظت مونواتیل فتالات، مونو بوتیل فتالات و مونو اتیل هگزیل فتالات در ادرار انسان را به ترتیب ۷۱/۴۲، ۷۱/۴۲ و ۱۵/۳۷ میکروگرم بر لیتر گزارش کردند. (Bornehag *et al.* (2004) گزارش کردند کودکانی که در معرض BBP بودند بیشتر دچار بیماری پوستی می‌شدند.

دلمه‌ای غلظت DBP در ریشه با ساقه همبستگی مثبت داشت. همچنین غلظت DBP به طور فعالی همبستگی منفی با مقدار ویتامین C و کپسایسین^۱ دارد. این نتایج نشان‌دهنده تاثیرات منفی DBP بر فلفل دلمه‌ای می‌باشد (Yin *et al.*, 2003). Wang *et al.* (2010) بیان کردند گیاهانی با مقدار لیپید بیشتر مانند گیاه کدو تبیل^۲ توانایی بالاتری در انباشت DEHP (۵۶۰-۱۴۸۰ میلی‌گرم بر کیلوگرم وزن خشک گیاه) دارند. همچنین غلظت DEHP در سبزی‌ها به نزدیکی جالیز به مکان‌های صنعتی یا مکان‌های بازیافت نیز بستگی دارد. Fu and Du (2011) غلظت DEHP را در گیاه خردل ۳۴ میلی‌گرم بر کیلوگرم بیان کردند. پژوهش Kong *et al.* (2012) نشان داد انباشت استرهای فتالیک اسید در سبزی‌ها موجب کاهش امنیت غذایی در تمام سنین در انسان‌ها می‌شود. (Ma *et al.* (2020) غلظت شش استر فتالیک اسید در خاک و سبزی‌های ۴۰ گلخانه در منطقه جینگمن^۳ چین را بررسی کردند. نتایج نشان داد غلظت کل فتالات‌ها در ۷۲ گیاه و ۴۰ نمونه خاک به ترتیب 862 ± 209 تا 4260 ± 385 $\mu\text{g}/\text{kg}$ (وزن خشک) و 1122 ± 156 تا 4134 ± 272 $\mu\text{g}/\text{kg}$ بود. DEHP و DBP گونه‌های غالب استرهای فتالیک اسید بودند که در همه نمونه‌ها شناسایی شدند. همچنین (Wei *et al.* (2020) با اندازه‌گیری غلظت استرهای فتالیک اسید در خاک و سبزی‌ها نشان دادند که رابطه مستقیمی بین غلظت این آلاینده‌ها و مقدار لیپید در گیاهان وجود دارد و سفارش کردند در مناطق با آلودگی شدید از سبزی‌های با لیپید کمتر از ۰/۲۱ درصد برای کاشت استفاده شود.

پیامد استرهای اسید فتالیک بر سلامت انسان

انسان‌ها از طریق غذا که ممکن است طی رشد گیاه و فرآیندهای بسته‌بندی و نگهداری آلوده شود و همچنین اتمسفر در معرض



شکل ۸- مسیرهای مواجهه انسان با فتالات‌ها (Gani and Kazmi, 2016)

فتالاتها موجب اختلال در غدد درون‌ریز، ناهنجاری جنسی، آسیب به DNA اسپرم، کاهش سطح هورمون تیروئید، کاهش تکثیر سلولی، کاهش باروری و افزایش سقط جنین، کاهش تولید انسولین، چاقی، کاهش تولید تستسترون، سرطان سینه، سرطان بیضه، و در بدن انسان می‌شود (Gani and Kazmi, 2016; Radke *et al.*, 2019; Miao *et al.*, 2020; Giuliani *et al.*, 2020). (Sicinska *et al.*, 2021). پیامد کاربرد DBP و BBP بر روی ویژگی ژنتیکی سلول‌های خونی بدن انسان^۱ را بررسی کردند. آنها نشان دادند کاربرد این ترکیبات موجب شکسته شدن زنجیر دو رشته‌ای DNA می‌شود و این ترکیبات موجب افزایش اکسیداسیون بازهای پورین نسبت به پیریمیدین‌ها می‌شوند. افزون‌بر این، غلظت ROS و رادیکال هیدروکسیل در سلول‌های خونی افزایش یافت. در بررسی انجام شده روی ۱۰۱ مادر باردار مشخص شد که مواجهه با DEP در دوره بارداری باعث تغییر مقدار ایمونوگلوبین Ige و سایتوکین‌های مرتبط با Th1/Th2 می‌شود که نشان دهنده وجود ارتباط بین مواجهه پیش از تولد با پلاستی-سایزرهای خاص و بروز آلرژی در آینده جنین می‌باشد (Tsai *et al.*, 2021).

برخی پژوهش‌ها درباره‌ی آلودگی اکوسیستم‌های مختلف به استرهای فتالیک اسید

اتم‌سفر

بخشی از پژوهش‌های انجام شده روی غلظت استرهای فتالیک اسید در اتم‌سفر در نقاط مختلف جهان در جدول ۲ و ۳ ارائه شده است. (Bu *et al.*, 2021). Bu نشان دادند DEP و DBP هم از طریق پوست و هم از راه تنفس می‌توانند جذب بدن انسان شوند. مصالح ساختمانی و محصولات مصرفی در خانه به عنوان منابع احتمالی مواد خطرناک مانند فتالات شناخته شده‌اند. بنابراین، مشخص شده است که هوای داخل خانه به میزان قابل توجهی در تماس انسان با این مواد شیمیایی نقش دارد. بدین منظور هوای داخلی

(فاز گاز و ذرات) از ۴۸ خانوار و ۶ کلاس درس در دو شهر در نروژ جمع‌آوری شد تا غلظت فتالات‌ها در آنها اندازه‌گیری شود. هم در خانواده‌ها و هم در مدارس، سطح میانگین فتالات‌های با وزن مولکولی کم (785 pg/m^3) تا 1000 برابر بیشتر از سطح PCBs^۲ (829 pg/m^3) بود. میانگین غلظت دی‌متیل فتالات (DMP)، دی‌اتیل فتالات (DEP) و دی‌ایزوبوتیل فتالات (DiBP) ۳-۶ برابر در خانواده‌ها در مقایسه با مدارس بالاتر بود (Sakhi *et al.*, 2019). Li *et al.* (2021a) غلظت استرهای فتالیک اسید در گرد و غبار ۹۴ ساختمان شامل ۷۲ اقامتگاه و ۲۲ خوابگاه در ۷ منطقه جغرافیایی چین را مورد بررسی قرار دادند. نتایج نشان داد DEHP، DBP و BBP گونه‌های اصلی و غالب استرهای فتالیک اسید موجود در گرد و غبار داخل ساختمان‌ها بودند. بیشترین غلظت فتالات‌ها در ساختمان‌های موجود در شمال چین (۱۶۴ میکروگرم بر گرم) دیده شد که $2/3$ تا $2/8$ برابر سایر نقاط بود. Huang *et al.* (2021) غلظت استرهای فتالیک اسید و متابولیت‌های آنها در گرد و غبار و اتم‌سفر و ادار ۱۰۰ خانواده را در جنوب چین مورد بررسی قرار دادند. غلظت کل فتالات‌ها در گرد و غبار داخلی، اتم‌سفر و ادار انسان به ترتیب $48/7-2850 \text{ ng/m}^3$ ، $279-5080 \text{ ng/m}^3$ و $10/7-2840 \text{ ng/mL}$ بود. DBP و DEHP گونه‌های غالب استرهای فتالیک اسید در نمونه‌های مورد بررسی بودند. میزان مصرف روزانه فتالات از راه گرد و غبار یا هوا با افزایش سن به جز در نوزادان، کاهش یافت و مقادیر مصرف فتالات در اثر گرد و غبار، استنشاق هوا و جذب پوستی هوا به 2460 ± 2720 ، 973 ± 1300 ، 2890 ± 3590 نانوگرم در کیلوگرم در روز برای کودکان نوپا و به ترتیب 194 ± 236 ، 360 ± 586 ، 1120 نانوگرم بر کیلوگرم در روز برای بزرگسالان بود. در مجموع نتیجه پژوهش نشان داد هوای داخل خانه هم در صورت آلوده بودن یک منبع بسیار مهم برای قرارگیری انسان در معرض فتالات است.

جدول ۲- میانگین غلظت استرهای فتالیک اسید در فاز گازی در اتم‌سفر (ng/m^3)

منبع	DOP	DEHP	DBP	BBP	DEP	DMP	موقعیت
Wang <i>et al.</i> , 2014b	-	۴۷۰	۵۹۰	-	-	۵۰۱	ژیان، چین ^۳
Huang <i>et al.</i> , 2013	-	۹/۸۰	۶۶/۳۰	-	-	-	ژینشنگ، چین ^۴
Huang <i>et al.</i> , 2013	-	۱۳/۲۰	۴۰/۹/۸	-	-	-	هواچانگ، چین ^۵
Bergh <i>et al.</i> , 2011	-	۲۰۸	۹۲۵	۲۸	۱۵۹۸	۱۸	منزل خصوصی، سوئد ^۶
Bergh <i>et al.</i> , 2011	-	۲۶۷	۶۸۲	۱۹	۱۲۵۶	۶/۲	مراکز مراقبت شخصی ^۷ ، سوئد
Bergh <i>et al.</i> , 2011	-	۱۱۸	۵۵۹	۱۶	۶۶۷	۴/۶	محل کار ^۸ ، سوئد

6- Private Home, Sweden

7- Day care centers

8- Work, Sweden

1- Human peripheral blood mononuclear cells (PBMCs)

2- Polychlorinated biphenyls

3- Xian, China

4- Xincheng, China

5- Huachang, China

جدول ۳- میانگین غلظت استرهای فتالیک اسید در فاز ذرات جامد در اتمسفر (ng/m³)

منبع	DOP	DEHP	DBP	BBP	DEP	DMP	موقعیت
Li <i>et al.</i> , 2014	-	۱۶۴	۳۵	۱۷	-	-	ژیان، چین
Li <i>et al.</i> , 2014	-	۶۸۹	۵۵	۱۷	-	-	نیو دهلی، هند ^۱
Wang <i>et al.</i> , 2012b	-	۳۰/۳۳	۶۲/۳۰	-	-	۱۰/۵۰	نانجینگ، چین ^۲

را به ترتیب ۰/۹۸-۴/۱۲، ۰/۳۳-۶/۶۷، ۴/۳۹، ۰/۶۹-۶/۱۴، ۰/۶۹-۱۱/۶ و ۲/۲۶-۱۱/۸۰ میکروگرم بر لیتر گزارش کردند. آن‌ها غلظت این ترکیبات در رسوبات این رودخانه را به ترتیب ۵۲/۲۰-۸۰/۸۷، ۲۶/۷۰-۳۸/۲۰، ۵۸/۱۰-۸۸۱، غیرقابل تشخیص-۹۶/۳، ۲۲۷-۵۶۷ و غیرقابل تشخیص-۳۷۳/۳ میکروگرم بر کیلوگرم گزارش کردند. (Zheng *et al.*, 2014) دامنه غلظت استرهای فتالیک اسید DMP، DEP، DnBP، BBP، DEHP و DnOP در رسوبات دریاچه شیچاها^۷ در چین را به ترتیب ۱۳۳-۲۱/۵۰، ۲۰-۲/۴، ۱۱۱۴-۱۰۲۰، غیرقابل تشخیص-۲۷۸، ۵۳/۵-۵۷۵۵ و ۱۴/۵۰-۲۶۲۱ میکروگرم بر کیلوگرم گزارش کردند. (Zheng *et al.*, 2014) بازه‌ی غلظت استرهای فتالیک اسید DMP، DEP، DnBP، BBP، DEHP و DnOP در رسوبات دریاچه گوانتینگ^۸ چین را به ترتیب غیرقابل تشخیص-۹۴/۵۰، ۸۰/۵۰-۰/۲، غیرقابل تشخیص-۵۷۱، غیرقابل تشخیص-۳۶۰، غیرقابل تشخیص-۲۷۸ و ۶/۹-۲۵۷/۶ میکروگرم بر کیلوگرم گزارش کردند.

Net *et al.* (2015c) غلظت شش استر فتالیک اسید DMP، DEP، DnBP، BBP، DEHP و DnOP را در ۱۵ رودخانه واقع در مرز بلژیک و فرانسه (ناحیه‌ای صنعتی) اندازه‌گیری کردند. نتایج نشان داد غلظت این شش استر فتالیک اسید بین ۱/۰۹۰ تا ۱۱/۸۹۰ میلی‌گرم بر کیلوگرم بود. (Selvaraj *et al.*, 2015) غلظت استرهای فتالیک اسید DMP، DEP، DnBP، BBP، DEHP و DnOP در رودخانه کوری^۹ هند را به ترتیب ۰/۲، ۰/۲۴، ۰/۲۵، ۰/۴، ۰/۵۱ و ۰/۳ میکروگرم بر لیتر گزارش کردند. همچنین این پژوهشگر غلظت این ترکیبات در رسوبات این رودخانه را به ترتیب ۱/۶۰، ۱۶/۵، ۳۵/۵۰، ۲/۶۰، ۲۷۸ و ۲/۵ میکروگرم بر کیلوگرم گزارش کرد. (Li *et al.*, 2016) غلظت DEP، DnBP و DEHP در برخی رودخانه‌های شهری شمال چین را به ترتیب ۰/۲۶۶-۰/۱۴، ۰/۱۹۷-۰/۵۱، ۰/۱۵۸-۰/۴۳ و ۲/۳۳-۲/۳۳

(Zhou *et al.*, 2021) بیان کردند استرهای فتالیک اسید از فراوانترین ترکیبات آلی نیمه‌فرار در محیط‌های داخلی هستند. این ترکیبات به دلیل فشار بخار اشباع کم تمایل دارند به سطوح داخلی و ریزگردها بچسبند که منجر به افزایش غلظت کل آن‌ها می‌شود. بنابراین نسبت گاز/ ذرات جامد فتالات‌ها در به خطر انداختن سلامت انسان نقش موثری دارد. این پژوهش‌گران پیامد دما و رطوبت به عنوان دو عامل موثر بر غلظت فتالات‌ها را بررسی کردند. نتایج نشان داد که دمای بالاتر منجر به انتشار بیشتر استرهای فتالات از صفحه PVC می‌شود که به غلظت بالاتر فازهای گازی استرهای فتالات و غلظت فاز ذرات آنها منجر می‌شود. همچنین، افزایش دما پیامد منفی شدیدی بر ثابت تقسیم (K_p) گاز/ ذرات فتالات^۳ داشت.

آب و رسوبات

Sun *et al.* (2013) غلظت ۱۶ استر فتالیک اسید را در رسوبات رودخانه کیانتانگ چین در دامنه ۰/۵۹-۶/۷۴ میلی‌گرم بر کیلوگرم گزارش کردند. (Sibali *et al.*, 2013) دامنه غلظت چهار استر فتالیک اسید DMP، DEP، DnBP و DEHP در رسوبات رودخانه جاسکی آفریقای جنوبی را به ترتیب ۱۲/۸۰-۰/۲۲، ۴۴۸۰-۲/۴۸، ۲۷/۱۰-۶/۵۷ و ۳۶۶۰-۳/۵۴ میکروگرم بر کیلوگرم تعیین کردند. (Wang *et al.*, 2014a) گزارش کردند غلظت DMP، DEP، DnBP، BBP و DEHP در رسوبات رودخانه‌های شهر یانگویان^۴ چین به ترتیب غیرقابل تشخیص-۰/۱۶، غیرقابل تشخیص-۱/۱۴، ۰/۲۹-۰/۰۴، غیرقابل تشخیص-۶/۳۹ و ۱/۸۳-۷۸/۵۶ میلی‌گرم بر کیلوگرم بود. Net *et al.* (2014) غلظت DMP، DEP، DnBP و DEHP در رودخانه زومه^۵ فرانسه را به ترتیب در بازه‌ی ۰/۲۵-۰/۰۲، ۰/۲۵-۶/۹۸، ۰/۳-۲۲/۸۶ و ۵/۸-۲۰/۸ میکروگرم بر لیتر گزارش کردند. (Gao *et al.*, 2014) غلظت شش استر فتالیک اسید DMP، DEP، DnBP، BBP، DEHP و DnOP در رودخانه سونگوا^۶ چین

1- New Delhi, India
 2- Nanjing, China
 3- Gas/particle partition coefficient
 4- Yangyuan
 5- Somme
 6- Songhoua
 7- Shichaha
 8- Guanting
 9- Kaveri

۳۵/۵ میلی گرم بر کیلوگرم گزارش کردند.

Wang *et al.* (2017a) دامنه غلظت استرهای فتالیک اسید DMP، DEP، DnBP، BBP و DEHP در رسوبات تالاب‌های استان هیلونجیانگ چین را به ترتیب غیرقابل تشخیص-۳۶/۰۴، غیرقابل تشخیص-۶۰/۱۳، ۱۸/۰۳-۷۱/۲۸، غیرقابل تشخیص-۲۸/۴۰، ۲۹۴/۹-۳۷/۶۲ میکروگرم بر کیلوگرم گزارش کردند. Li *et al.* (2017) بازه‌ی غلظت چهار استر فتالیک اسید DEP، DMP، DnBP و DEHP در رسوبات رودخانه جیولانگ^۱ چین را به ترتیب غیرقابل تشخیص-۲، غیرقابل تشخیص-۶، ۳-۲۳۰ و ۱۲۸۰-۳۳ میکروگرم بر کیلوگرم تعیین کردند. Cheng *et al.* (2018) بیان کردند میانگین غلظت DnBP و DEHP در سواحل هنگ کنگ به ترتیب ۱/۱ و ۶/۹۶ میلی گرم بر کیلوگرم بود. Ramzi *et al.* (2018) دامنه غلظت استرهای فتالیک اسید DEP، DMP، DnBP، BBP و DEHP در رسوبات رودخانه کوچین^۲ هند را به ترتیب غیرقابل تشخیص-۱۵۹، غیرقابل تشخیص-۵۶۵-۳-۳۴۹، ۸-۵۰۲، غیرقابل تشخیص-۳۶۵۰ میکروگرم بر کیلوگرم گزارش کردند. Weizhen *et al.* (2020) بیان کردند در تمامی نقاط نمونه‌برداری آب و رسوبات رودخانه پیرل^۳ چین، فتالات یافت شد. در نمونه‌های آب DBP و BBP استرهای فتالیک اسید غالب بودند و در نمونه رسوبات DEHP، DBEP^۴، DOP، DMEP^۵ و DBP گونه‌های غالب استرهای فتالیک اسید بودند.

Kim *et al.* (2020) گزارش کردند در تمام نمونه‌های مورد بررسی از رسوبات خلیج‌های نیمه‌بسته ماسان و هانگام^۶ در کره جنوبی استرهای فتالیک اسید دیده شد و DEHP گونه غالب بود. غلظت فتالات‌ها به روشنی با دور شدن از رسوبات نزدیک به فاضلاب تصفیه‌خانه‌ها کاهش یافت که منبع بالقوه آلودگی را اثبات می‌کند. غلظت DEHP تقریباً در ۹۵ درصد نمونه‌های رسوب از استاندارد کیفیت رسوبات (SQGs) برای DEHP که توسط بررسی‌های پیشین پیشنهاد شده بود، فراتر رفت و این بدان معناست که موجودات اعماق دریا از پیامدهای زیستی نامطلوب این آلاینده رنج می‌برند. Alkan *et al.* (2021) غلظت استرهای فتالیک اسید و نرم‌کننده‌های ارگانوفسفاته را در خلیج لاین (شمال غربی دریای مدیترانه) اندازه‌گیری کردند. نتایج نشان داد غلظت استرهای فتالیک اسید و ارگانوفسفاته‌ها به ترتیب بین ۲ تا ۷۶۶ نانوگرم بر گرم وزن خشک (میانگین ۱۹۶) و ۴ تا ۲۷۷ نانوگرم بر گرم وزن خشک (میانگین ۵۴) بود. این پژوهش‌گران

بیان کردند که عامل اصلی پراکنش گسترده این آلاینده‌ها در این خلیج، فعالیت‌های صنعتی و انسانی است، به طوری که بیشترین غلظت آلاینده‌ها در بندرهای تولون^۸ و مارسسی^۹ و نواحی شهری نزدیک مارسسی دیده شد. همانند دیگر پژوهش‌ها، DEHP گونه غالب استر فتالیک اسید در این منطقه بود و همچنین بین مقدار کل استرهای فتالیک اسید و کربن آلی رسوبات رابطه مستقیمی برقرار بود.

خاک

Chen *et al.* (2013) نشان دادند کاربرد پوشش^{۱۰} پلاستیکی سیاه در خاک در درازمدت موجب افزایش مقدار استرهای فتالیک اسید می‌شود. آن‌ها بر این باورند پوشش‌های پلاستیکی تیره می‌توانند آسان‌تر گرما را نسبت به پوشش‌های پلاستیکی روشن، جذب کنند. در نتیجه دمای پلاستیک افزایش یافته و به دلیل پیوند ضعیف بین فتالات‌ها و پلاستیک‌ها، این افزایش دما باعث ورود آسان استرهای فتالیک اسید به محیط زیست می‌شوند. Kong *et al.* (2012) گزارش کردند غلظت استرهای فتالیک اسید در خاک‌های پوشیده شده با لایه پلاستیکی ۷۴ و ۲۰۸ درصد بالاتر از زمین‌های کشاورزی و خاک‌های زیر کشت سبزی‌ها بود که از پوشش پلاستیکی استفاده نکرده بودند. Wang *et al.* (2013) غلظت ۶ نوع فتالات را در خاک زیر کشت سبزی‌ها و حالت‌های گوناگون کاربرد پوشش‌های پلاستیکی (پوشش سطحی و پلی تونل) در حومه منطقه نانجینگ چین مورد بررسی قرار دادند. غلظت کل فتالات‌ها در خاک در بازه ۰/۱۵ تا ۹/۶۸ میلی گرم بر کیلوگرم با میانگین ۱/۷۰ میلی گرم بر کیلوگرم بود. دی ان بوتیل فتالات (DnBP)، دی اتیل هگزیل فتالات (DEHP) و دی اکتیل فتالات (DOP) بیشترین فراوانی را در خاک داشتند. غلظت فتالات‌ها در کود مرغی، کمپوست قارچ، پوشش‌های پلاستیکی گلخانه، کود خوک، کود گاوی، کودهای شیمیایی و کود اردک به ترتیب ۶/۵۴ ± ۶/۸۴، ۶/۲۷ ± ۰/۴۰، ۱/۵۹ ± ۴/۸۹، ۲/۸۴ ± ۴/۵۷، ۳/۶۵ ± ۰/۵۹، ۲/۹۵ ± ۳/۶۲ و ۲/۲۴ ± ۰/۹۰ میلی گرم بر کیلوگرم بود. غلظت فتالات‌ها در پلاستیک‌های با رنگ‌های مختلف در سطح معنی‌داری ۵ درصد با هم تفاوت داشت. به طوری که در پوشش سفید مقدار مجموع فتالات‌ها ۲۶/۸۱ ± ۱۱۹/۴ میلی گرم بر کیلوگرم و در پوشش سیاه ۱۸/۱۳ ± ۵۰/۸۰ میلی گرم بر کیلوگرم بود. نتایج بررسی روش‌های استفاده از پوشش پلاستیکی نشان داد، غلظت میانگین DnBP و DEHP خاک SS (۱۰ سال

6- Masan and Haengam
7- Sediment quality guidelines
8- Toulon
9- Marseille
10- Mulch

1- Jiulong
2- Cochin
3- Pearl
4- Phthalic acid bis(2-butoxyethyl) ester
5- Dimethoxyethyl phthalate

آبیاری، امنیت غذایی محصولات را به خطر می‌اندازد. درباره‌ی پیامد اندازه ذرات بر روی پراکندگی فتالات‌ها، نتایج نشان داد در کمبود ماده آلی، الگوی پراکنش فتالات‌ها در خاک بیشتر تحت تاثیر جذب رس قرار می‌گیرد و همچنین با افزایش عمق، انباشت فتالات‌ها در خاک کاهش می‌یابد. در کل لایه‌های خاک مقدار اندوخته فتالات در اندازه ذرات شن درشت (۲۵۰ تا ۲۰۰۰ میکرومتر) تا سیلت درشت (۵۳ تا ۲۵۰ میکرومتر) بیشتر بود و رس کمترین مقدار فتالات را داشت. غلظت فتالات‌ها در گیاه با مقدار این آلاینده در خاک در اندازه‌های شن درشت تا سیلت درشت همبستگی داشت. این امر به این دلیل بود که مقدار ماده آلی فعال و فعالیت آنزیمی در اندازه شن درشت تا سیلت درشت بیشتر از رس بود.

افزون‌براین Wang *et al.* (2016) پیامد مانده‌های پوشش-های پلاستیکی بر وجود فتالات در خاک و تاثیر آن بر فعالیت میکروبی و آنزیمی را مورد بررسی قرار دادند. نتایج نشان داد با افزایش مانده‌های پوشش‌های پلاستیکی غلظت فتالات‌ها افزایش یافت، ولی کربن و نیتروژن میکروبی خاک، فعالیت آنزیمی و تنوع باکتری‌ها به طور معنی‌داری کاهش یافت. در پایان آزمایش، غلظت فتالات‌ها ۲/۲-۰ میلی‌گرم بر کیلوگرم خاک بود. کربن و نیتروژن میکروبی، فعالیت آنزیمی و شاخص شانون-ویور و سامسون^۳ به ترتیب ۲۸/۹-۷۶/۲ درصد، ۱۴/۹-۵۹ درصد، ۲۲/۷-۴/۹ درصد، ۲۳-۴۲ درصد و ۱/۸-۱۸/۷ درصد کاهش یافت. در پژوهش Wang *et al.* (2017b) وضعیت آلودگی شش استر فتالیک اسید (PAEs) موجود در لیست آلاینده‌های دارای اولویت برای کنترل، در خاک‌های کشاورزی زیر کشت محصولات گوناگون در دشت سانجیانگ^۴، شمال شرقی چین مورد بررسی قرار گرفت. نتایج نشان داد که غلظت کل PAEs در دامنه ۱۶۲/۹ تا ۹۴۶/۹ میکروگرم بر کیلوگرم و با مقدار متوسط ۳۶۹/۵ میکروگرم بر کیلوگرم بود. غلظت PAEs در سه نوع خاک زیر کشت به این ترتیب بود: شالیزار (۱۹۸/۱ ± ۵۳۲/۱ میکروگرم بر کیلوگرم) < کشت سبزی (۸۷/۵ ± ۳۰۸/۲ میکروگرم بر کیلوگرم) < زمین لوبیا. دی- (۲-اتیل هگزیل) فتالات (DEHP) و دی-n-بوتیل فتالات (DnBP) ترکیب غالب PAEs بودند. در مقایسه با بررسی‌های پیشین، خاک‌های کشاورزی در دشت سانجیانگ سطح آلودگی نسبتاً کمی را نشان داد. الگوی توزیع فتالات‌ها با فعالیت‌های انسانی مانند روش‌های کشت و انتشارات صنعتی متناسب بود. باقی‌ماندن استرهای اسید فتالات موجود در پوشش‌های پلاستیکی گلخانه‌ها در خاک به یک نگرانی جهانی و

کشت سبزی با یک لایه پلی تونل و پوشش پلاستیکی)، PK (۱۰ سال کشت سبزی‌ها که دو سال کامل دارای پلی تونل + پوشش پلاستیکی بوده و در سال آخر فقط پوشش پلاستیکی بوده) و GL (۸-۱۲ سال کشت سبزی در دو لایه پلی تونل و یک لایه پوشش پلاستیکی، که لایه بیرونی پلی تونل کل سال وجود داشت ولی لایه درونی تنها در فصل زمستان و بهار وجود داشت) ۸/۱۷-۱۱/۴ و ۳/۵-۷ برابر خاک شاهد (پوشش پلاستیکی و پلی تونل استفاده نشد) و ۱/۸-۲/۳ و ۲/۳-۴/۶ برابر HS (کشت متناوب برنج در حالت غرقاب و سبزی‌ها به مدت ۴ سال) بود. منبع اصلی فتالات‌ها در خاک‌های تحت کشت سبزی‌های نانچینگ، پوشش‌های پلاستیکی و کودهای دامی بودند. پتانسیل خطر استفاده از روش-های مختلف پوشش‌های پلاستیکی به فرم PK>GL>SS>HS بود.

Chai *et al.* (2014) غلظت ۱۶ فتالات را در خاک گلخانه-هایی که در آن سبزی کشت می‌شد در ایالت شاندونگ پنیسولا^۱ در شرق چین مورد بررسی قرار دادند. نتایج نشان داد غلظت کل فتالات‌ها در بازه‌ی ۱/۹۳۹-۳۵/۴۴۲ میلی‌گرم بر کیلوگرم با میانگین ۶/۷۴۸ میلی‌گرم بر کیلوگرم بود. بین مناطق مورد بررسی، بیشترین غلظت فتالات در منطقه وی فانگ^۲ که به طور طولانی مدت تولید سبزی در این منطقه در گلخانه انجام می‌گرفت، دیده شد. در بین ۱۶ فتالات، دی اتیل هگزیل فتالات و دی بوتیل فتالات بیشترین فراوانی را داشتند. در مقایسه با سایر نتایج به دست آمده از خاک‌های کشاورزی در چین، خاک‌هایی که برای گلخانه سبزی مورد استفاده قرار گرفته بودند و یا در حال استفاده هستند، غلظت‌های بالاتری از فتالات را داشتند. همچنین Ma *et al.* (2015) غلظت شش نوع از فتالات‌ها در خاک و سبزی-های چهار گلخانه در منطقه حومه نانچینگ در شرق چین را مورد بررسی قرار دادند. نتایج نشان داد غلظت کل فتالات‌ها در بازه‌ی ۸۴۰ ± ۹۳۰ تا ۷۱۰ ± ۲۴۵۰ میکروگرم بر کیلوگرم وزن خاک خشک و در سبزی‌ها از ۶۳۰ ± ۷۹۰ تا ۲۱۳۰ ± ۳۰۱۰ میکروگرم بر کیلوگرم وزن خشک بود. ارزیابی خطر جذب از خاک و گیاه توسط انسان نشان داد که دی اتیل هگزیل فتالات (DEHP) در دو نمونه خاک و گیاه برای کودکان زیر ۶ سال خطرناک است.

نتایج بررسی Tan *et al.* (2016) بر روی وجود فتالات‌ها در زمین‌های کشاورزی تحت آبیاری با پساب (فاضلاب) زیر کشت دو گیاه ذرت و گندم نشان داد، با افزایش اندازه فتالات‌های اندوخته شده در خاک، مقدار این آلاینده نیز در دانه گندم و ذرت افزایش یافت. این امر نشان می‌دهد استفاده از آب فاضلاب برای

معضل محیط زیستی تبدیل شده است.

Li *et al.* (2021b) وجود فتالاتها، خطرات بهداشتی و تبادل آنها بین خاک و هوا را در ده نمونه خاک و چهار نمونه هوای گلخانه‌ها مختلف را بررسی کردند. نتایج نشان داد که غلظت فتالات کل و ترکیبات PAEs بین دو فصل در خاک گلخانه و اتمسفر به طور قابل توجهی متفاوت بود. DEHP (۱/۰۴ میلی‌گرم بر کیلوگرم) و DiBP (۰/۱۶ میلی‌گرم بر کیلوگرم) به ترتیب ترکیبات غالب فتالات خاک در بهار و پاییز بودند. DEHP مهم-ترین ترکیب PAEs در اتمسفر گلخانه هم در بهار (۰/۰۳ میکروگرم بر مترمکعب) و هم پاییز (۱/۳۲ میکروگرم بر مترمکعب) بود. ارزیابی خطرات بهداشتی نشان داد که مسیر مواجهه غالب برای بزرگسالان، رژیم غذایی بود و سطح کل خطر سرطان‌زایی PAEs قابل قبول بود. همچنین تجزیه و تحلیل مدل fugacity نشان داد که DEHP تمایل دارد با میانگین شار رسوب $175/1 \text{ kg/h}\cdot\text{km}^2$ در پاییز و $11/9 \text{ kg/h}\cdot\text{km}^2$ در بهار از هوا به خاک رسوب کند. برخلاف آن، DEP با میانگین نرخ تبخیر $0/005 \text{ kg/h}\cdot\text{km}^2$ در پاییز و $0/025 \text{ kg/h}\cdot\text{km}^2$ در بهار از خاک به اتمسفر فرار کرد. سایر گونه‌های استرهای فتالیک اسید نیز در تعادل بین خاک و اتمسفر بودند.

Zhou *et al.* (2021b) اظهار داشتند حضور گسترده استرهای فتالیک اسید در انواع نهاده‌های کشاورزی منجر به آلودگی PAEs در خاک‌ها و محصولات کشاورزی شده است. اختلال غدد درون‌ریز و سرطان‌زایی PAEs توجه زیادی را به خود جلب کرده است. آن‌ها ویژگی‌های آلودگی PAEs در خاک مزارع سبزی‌ها و گیاهان کشاورزی مجاور را در چهار استان در منطقه عمده تولید کشاورزی هوانگ-هوانگ-های^۱ در چین بررسی کردند. نتایج نشان داد غلظت PAEs در خاک‌های تحت کشت سبزی‌ها به طور قابل توجهی بالاتر از خاک‌های زیر کشت گیاهان کشاورزی نیست. این نتیجه بیانگر این حقیقت است که خطر زیست‌محیطی و سلامتی PAEs در خاک‌های کشاورزی به همان اندازه خاک‌های زیر کشت سبزی‌ها نیاز به توجه دارد. اصلی‌ترین مسیر ورود این آلاینده‌ها به بدن انسان از راه رژیم غذایی و گونه غالب فتالات DEHP معرفی شد. البته خوشبختانه پژوهش‌گران اظهار داشتند در این منطقه از چین، سطح فعلی PAEs در خاک باعث کاهش ایمنی محصولات کشاورزی نمی‌شود. در پژوهش دیگری اثر استفاده از پوشش‌های پلاستیکی تهیه شده از مواد صنعتی مختلف شامل PVC، اتیلن وینیل استات^۲، پلی‌الفین^۳، پلی‌اتیلن متالوسن^۴، و سه پوشش پلاستیکی در آزادسازی فتالات

به خاک و هوا مورد بررسی قرار گرفت. DEHP در همه پوشش‌های پلاستیکی شناسایی شده و آزاد شدن آن از این پوشش‌ها از مدل سینتیک درجه اول پیروی می‌کرد. میزان انتشار DEHP رابطه‌ای منفی با میزان ضخامت پوشش‌ها داشت.

Wang *et al.* (2021) دریافتند که خطرات سرطان‌زایی مرتبط با پوشش‌های گلخانه‌ای PVC و mPE توجه بیشتری را جلب می‌کند. اگرچه پوشش‌های گلخانه EVA، PO، و پوشش‌های مالچی خطر کمتری دارند، اما سفارش می‌شود گلخانه‌های پلاستیکی را در طول ماه اول استفاده در تهویه مناسب نگه دارند تا انسان در معرض مستقیم با PAEs فرار قرار نگیرد.

آلودگی اکوسیستم‌های مختلف ایران به استرهای فتالیک اسید
ایران از اکوسیستم متنوعی برخوردار می‌باشد که نگهداری آن بسیار مهم است. اما در بیشتر نقاط کشور پساب و شیرابه‌های حاصل از دفع زباله‌ها، فاضلاب شهری، فاضلاب صنعتی و کشاورزی به طور مستقیم و بدون هیچ‌گونه عملیات پالایش به محیط‌های آبی و خاکی وارد می‌شوند که ممکن است دارای فتالات‌ها باشند. با این وجود متأسفانه بررسی‌های کمی در زمینه آلودگی استرهای فتالیک اسید در محیط زیست ایران انجام شده است. چندمورد پژوهش در این زمینه انجام شده که مربوط به تالاب بین‌المللی انزلی است. نتایج این پژوهش‌ها نشان از آن دارد که تالاب به شدت تحت تاثیر این آلودگی‌ها قرار گرفته است. در پژوهشی که Hassanzade *et al.* (2013) بر روی آب سطحی تالاب انزلی انجام دادند، غلظت‌های دی بوتیل فتالات و دی اتیل هگزیل فتالات به ترتیب در بازه‌ی ۳۱/۱۶ - ۰/۴۱ و ۲۱/۸۴ - ۰/۰۳ میکروگرم بر لیتر تعیین شد که بالاتر از آستانه تعیین شده در سیستم‌های آبی است. آن‌ها غلظت DnBP و DEHP را در رسوبات تالاب انزلی به ترتیب ۰/۱۲ - ۱۹/۰۲ و ۰/۲۵ - ۴۳/۲ میلی‌گرم بر کیلوگرم بیان کردند. در پژوهش آنها آلوده‌ترین ایستگاه در بین نقاط مختلف تالاب انزلی ایستگاه سرخانکل بود (Hassanzade *et al.*, 2014). در پژوهشی دیگر (Mostafalou *et al.*, 2018) ایستگاه نهنگ روگا (با غلظت ۲۰/۳۲ میلی‌گرم بر کیلوگرم فتالات در رسوب) به‌عنوان آلوده‌ترین بخش تالاب انزلی به فتالات گزارش شده است.

Shariati *et al.* (2019) غلظت استرهای فتالیک اسید مختلف را در نمونه‌های رسوب تالاب انزلی مورد بررسی قرار دادند. نتایج نشان داد ایستگاه سرخانکل با غلظت ۲۰ میلی‌گرم بر کیلوگرم DEHP (پرمصرف‌ترین نرم‌کننده جهان) آلوده‌ترین ایستگاه از نظر فتالات‌ها بود (جدول ۴). یافته‌های این پژوهش‌ها

انسان در سطح کشورهای پیرامون دریاچه وجود دارد (Shariati *et al.*, 2019).

افزون بر پژوهش‌های انجام شده در تالاب انزلی، Baghery *et al.* (2019) غلظت استرهای فتالیک اسید را در نمونه‌های آب خلیج چابهار اندازه‌گیری کردند. نتایج نشان داد غلظت میانگین دی اتیل هگزیل فتالات و دی بوتیل فتالات در بندر چابهار به ترتیب ۳۴/۲۹ و ۲۲/۸۳ میکروگرم بر لیتر بود و این دو استر فتالیک اسید، گونه‌های اصلی فتالات در بندر چابهار بودند. مقایسه نتایج با استانداردهای بین‌المللی نشان داد، غلظت دی اتیل هگزیل فتالات بسیار بیشتر از آستانه خطر اکولوژیک این ترکیبات در طبیعت است. در خلیج چابهار نیز انواع آلاینده‌ها از طریق فاضلاب‌های مختلف و پساب‌های کارخانه‌ها وارد این خلیج می‌شوند. از جمله سایر عوامل نیز می‌توان به ورود کشتی‌های تجاری (برای نمونه، حمل و نقل نفت) و ماهی‌گیری و تخلیه انواع مواد پلاستیکی توسط انسان به این بندر را اشاره کرد.

در زمینه آلودگی تالاب انزلی به استرهای فتالیک اسید نشان دهنده این حقیقت است که در برخی ایستگاه‌های این تالاب غلظت استرهای فتالیک اسید تا ۴۰ برابر بالاتر از حد استاندارد خطر زیست محیطی این آلاینده‌ها در طبیعت و بالاتر از حد استاندارد سازمان‌های حفاظت محیط زیست آمریکا (U.S.EPA) و چین است. متأسفانه در سال‌های گذشته حجم رسوبات تالاب انزلی افزایش یافته و همچنان نیز در حال افزایش است و در حدود ۳۰ رودخانه اصلی و فرعی دارای فاضلاب شهری، صنعتی، بیمارستانی و کشاورزی بدون هیچ گونه پالایشی وارد تالاب انزلی می‌شوند که از دلایل وجود استرهای فتالیک اسید در این تالاب بین‌المللی است. با توجه به اینکه تالاب انزلی زیستگاهی برای زمستان‌گذرانی بسیاری از پرندگان و محلی برای صید ماهی برای افراد بومی به شمار می‌رود و از سوی دیگر به دریای کاسپین (Caspian Sea) راه دارد، خطر ورود این آلاینده‌ها به چرخه غذایی

جدول ۴- دامنه غلظت برخی از فتالات‌ها در ایستگاه‌های مختلف تالاب بین‌المللی انزلی (mg/kg وزن خشک رسوب) (Shariati *et al.*, 2019)

شماره	ایستگاه	DMP	DEP	DiBP	DBP	BBP	DEHP	مجموع غلظت
۱	جزیره بهشتی	<۰/۰۱	<۰/۰۱	۰/۱۰۶	۰/۶۵۴	۰/۳۰۸	۳/۴۹۶	۴/۵۶
۲	نهنگ روگا	<۰/۰۱	<۰/۰۱	۰/۱۹۲	۱/۳۳	۰/۳۸	۳/۳۲	۵/۲۲
۳	سوسر روگا	<۰/۰۱	<۰/۰۱	۰/۱۰۷	۰/۸۱۶	۰/۲۳۸	۳/۲۳	۴/۳۹
۴	پیربازار	<۰/۰۱	<۰/۰۱	۰/۰۹	۰/۶۵	۰/۲۰۱	۱/۵۷	۲/۵۱
۵	شیجان	<۰/۰۱	<۰/۰۱	۰/۱۶۱	۱/۳۳	۰/۵۱۶	۳/۸۲	۵/۸۲
۶	سرخانکل	<۰/۰۱	<۰/۰۱	۰/۱۳۵	۱/۰۱	۰/۲۸	۱۹/۲۸	۲۰/۷۱
۷	هندخاله	<۰/۰۱	<۰/۰۱	۰/۴۶۸	۲/۰۹	۱/۷۹	۵/۰۱	۹/۳۵
۸	سیاه درویشان	<۰/۰۱	<۰/۰۱	۰/۱۸۸	۰/۷۴۱	۰/۳	۲/۹۶	۴/۱۸
۹	شهرک خزر ویلا	<۰/۰۱	<۰/۰۱	۰/۴۱۵	۳/۷۷	۱/۷۶	۶/۲۲	۱۲/۱۶
-	میانگین	<۰/۰۱	<۰/۰۱	۰/۲۰۶	۱/۳۷	۰/۷	۵/۴۳	

استرهای فتالیک اسید بالاتر خواهد بود. از سوی دیگر شیرابه این محل دفن زباله به رودخانه ریخته و همراه با سایر رودها (حدود ۳۰ رود اصلی) به تالاب انزلی ریخته که از آنجا به دریای کاسپین منتقل می‌شوند و از طریق مصرف آبیاری این محیط‌های آبی توسط انسان و یا تفریحات در این محیط‌ها، استرهای فتالیک اسید به‌عنوان یکی از مواد دست‌ساز بشر جذب بدن انسان شده و بیماری‌های زیادی را ایجاد می‌کند. با توجه به اینکه پژوهش‌های خیلی کمی در زمینه آلودگی اکوسیستم‌های مختلف ایران به فتالات انجام شده، در ادامه به بررسی روش‌های اندازه‌گیری این ترکیبات در نمونه‌های محیطی پرداخته شد.

همان‌طور که در بخش مقدمه گفته شد محل‌های دفن زباله یکی از جاهای اصلی حضور استرهای فتالیک اسید در طبیعت و از منابع مهم پراکنش این استرها در طبیعت به‌شمار می‌روند. محل دفن زباله سراوان با ورودی ۸۰۰ تن زباله در روز به عنوان بزرگترین ایستگاه دفن زباله در شمال ایران محسوب می‌شود. (Shariati (2021) غلظت استرهای فتالیک اسید را در خاک پائین-دست محل دفن زباله سراوان (با فاصله دو کیلومتری از محل دفن زباله ولی در معرض شیرابه) مورد بررسی قرار دادند. نتایج نشان داد میانگین غلظت DEHP در این خاک ۴/۵۲ میلی‌گرم بر کیلوگرم بود که ۶ برابر برابر استاندارد جهانی آن (۰/۷ mg/kg) بود.

شایسته یادآوری است که این غلظت مربوط به پائین‌دست محل دفن زباله سراوان می‌باشد و قطعا در این لندفیل، غلظت

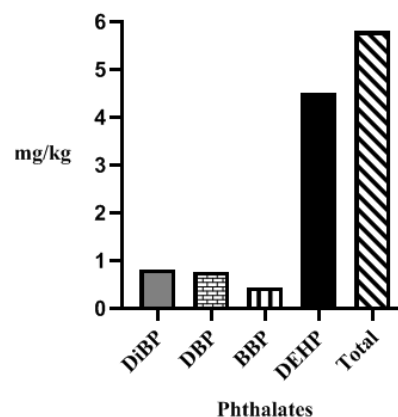
همچنین در استفاده از حلال‌ها نیز باید حتماً از حلال‌های با خلوص بالا و درجه HPLC^۳ استفاده کرد. در روند انجام آزمایش، باید از استفاده از هرگونه محصولات آرایشی مانند کرم دست، عطر و غیره خودداری کرد (Net *et al.*, 2015b).

نمونه‌برداری و نگاه‌داری در آزمایشگاه

برای نمونه‌برداری از آب، رسوبات و خاک به ترتیب می‌توان از بطری‌های شیشه‌ای، ظروف آلومینیومی و یا از جنس فولاد ضد زنگ استفاده نمود. البته برای جلوگیری از هیدرولیز و فتولیز استرهای فتالیک اسید بهتر است از ظروف تیره استفاده شود و یا ظروف استفاده شده با فویل آلومینیومی پوشش داده شوند. برای نمونه‌برداری از هوا نیز می‌توان از فیلتر یاف شیشه‌ای^۴ (QFF) و رزین XAD-2 استفاده نمود. فتالات‌ها را می‌توان با پمپاژ مستقیم هوا (۱ تا ۲۰۰ لیتر) از راه غشا اتیلن گلیکول و یا مستقیماً از طریق یک ستون فعال شده فلوروسیل^۵ جمع‌آوری کرد. همچنین، نمونه‌گیری می‌تواند با استفاده از زغال چوب انجام شود ولی این روش اگرچه هزینه کمتری دارد اما به زمان نمونه‌برداری بسیار بیشتری (حداقل دو روز) نیاز دارد. SPMD (SemiPermeable Membrane Device) دستگاه غشاء نیمه‌تراوا^۶ نیز وسیله کارآمدی در نمونه‌گیری است و استقرار آن نیاز به یک قوطی محافظ مناسب دارد (Alvarez *et al.*, 2014). در حالی که فتالات‌ها را می‌توان در فاز گازی روی شاخه‌های فوم پلی اورتان^۷ (PUF) جمع‌آوری کرد، رسوب اتمسفری از فاز گرد و غبار را می‌توان با رسوب بر روی بطری‌های QFF یا آلومینیوم جمع کرد (Das *et al.*, 2014). پس از انتقال نمونه‌ها به آزمایشگاه، نمونه‌های مایع باید در دمای ۴ درجه سلسیوس و در تاریکی نگاه‌داری شوند و حداکثر در ۱۴ روز غلظت استرهای فتالیک اسید آنها اندازه‌گیری شود. برای انتقال نمونه‌های خاک، رسوبات، لجن و اتمسفر از ظروف گفته شده با پوشش آلومینیومی استفاده شود و هنگام انتقال از یخ و یا یخچال با دمای صفر درجه سلسیوس استفاده شود و پس از انتقال به آزمایشگاه در دمای ۲۰- درجه سلسیوس تا انجام آزمایش‌ها نگاه‌داری شود (Hassanzadeh *et al.*, 2014; Net *et al.*, 2015b; Kim *et al.*, 2020).

استخراج و آنالیز دستگاهی

برای استخراج استرهای فتالیک اسید از محیط مایع و جامد از حلال‌های استون، اتیل استات، استونیتریل، هگزان، دی کلرومتان، متانول و ترکیبی از حلال‌ها شامل هگزان/دی



شکل ۶- میانگین غلظت انواع PAEs در خاک پائین‌دست (دو کیلومتری) در معرض شیرابه محل دفن زباله سراوان (Shariati *et al.*, 2021)

روش‌های اندازه‌گیری استرهای فتالیک اسید در نمونه‌های محیطی

آماده‌سازی مواد و وسایل آزمایشگاه

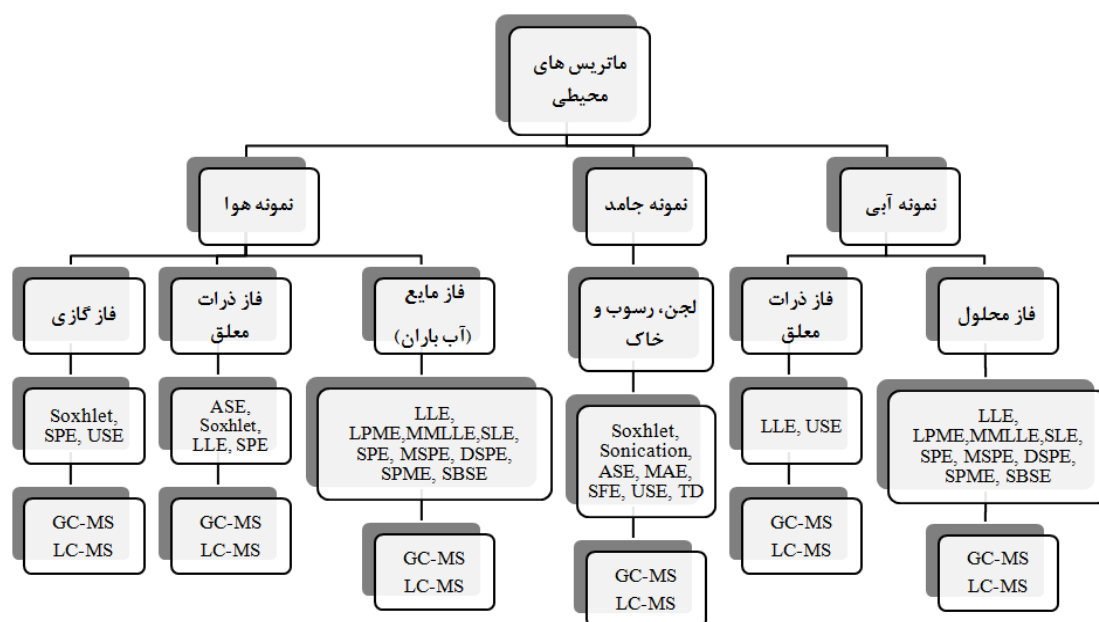
یکی از دشواری‌های اصلی در اندازه‌گیری PAEs خطر آلودگی است زیرا این ترکیبات می‌توانند در آب، حلال‌های آلی، هوای محیط، ظروف شیشه‌ای و مواد پلاستیکی مورد استفاده برای آزمایش وجود داشته باشند. بنابراین، مسئله اصلی اندازه‌گیری غلظت PAEs، خطر آلودگی در طی مراحل انجام آزمایش است (از جمله نمونه برداری، ذخیره‌سازی، آماده‌سازی، استخراج و آنالیز کروماتوگرافی) که اغلب می‌تواند منجر به نتایج مثبت کاذب یا برآورد بیش از اندازه غلظت آن شود. حتی بودن فتالات‌ها در هوای آزمایشگاه نیز می‌تواند قابل توجه باشد و منجر به آلودگی ظروف و حلال‌ها شود (Marega *et al.*, 2013). برای دوری از این خطاها باید از ظروف شیشه‌ای، تفلن^۱، پلی تترا فلورواتیلن^۲، آلومینیوم و یا فولاد ضد زنگ استفاده شود. در حالت بهینه، باید از اتاقی ویژه برای تجزیه و تحلیل PAEs با فیلتر هوای تصفیه شده استفاده شود. همه ابزارهای آزمایشگاهی از پیش باید با اسید شسته شوند. ظروف شیشه‌ای آزمایشگاهی باید با یک حلال آلی مناسب مانند سیکلو هگزان، n-هگزان، ایزوکتان، متانول یا ۲،۲،۴-تری متیل پنتان شسته شوند. سپس همه ظروف باید در یک جعبه با در شیشه‌ای، PTFE و یا ورق آلومینیوم کلسینه شده نگاه‌داری شود. استفاده از مواد پلاستیکی در همه مراحل اندازه‌گیری کاملاً ممنوع است، بجز دستکش‌های نیتریل بدون PAEs (Cousins *et al.*, 2014). کارتریج‌های SPE، فیلترها، درپوش‌های ویال، سرنگ و سپتوم‌ها نیز باید از نظر PAEs بررسی شوند.

6- Semi Permeable Membrane Device
7- Polyurethane foam (PUF)

1- Teflon
2- Polytetrafluoroethylene (PTFE)
3- High pressure liquid chromatography
4- Glass fiber filters
5- Florisil

گازی، استفاده از ستون‌های جداسازی HP5 و DB5 معمول‌تر است. البته دیگر ستون‌ها مانند Ultra-2، SLB-5MS، DB-XLB و DB-35 نیز کارایی مناسبی برای جداسازی استرهای فتالیک اسید دارند. برای شناسایی و تعیین مقدار استرهای فتالیک اسید در دستگاه کروماتوگرافی گازی از آشکارسازهای یونیزاسیون نوری (^{19}PID)، یونش شعله (^{20}FID)، رایش الکترون (^{21}ECD)، و جرمی (MS) یا جرمی-جرمی ($MS-MS$) استفاده می‌شود. در کروماتوگرافی مایع، دستگاه‌های کروماتوگرافی مایع با کارایی بالا ($HPLC$) و دستگاه بهتر کروماتوگرافی مایع با عملکرد فوق العاده بالا ($UPLC^{22}$) کاربرد داشته که در شناسایی متابولیت‌های استرهای فتالیک اسید و فتالات‌هایی که در دستگاه GC قابل جدا شدن نیستند موفق‌تر است. از ستون‌های مورد استفاده در کروماتوگرافی مایع می‌توان C_8 و C_{18} را نام برد. همچنین آشکارسازهای UV و MS (جرمی) برای شناسایی و تعیین مقدار استرهای فتالیک اسید در کروماتوگرافی مایع بکار برده می‌شوند (Zhang, 2007; Net et al., 2015b, Shariati et al., 2019, Shariati, 2020).

کلرومتان، متانول/ دی اتیل اتر، دی کلرومتان/ استون، استون/ هگزان، هگزان/ دی اتیل اتر و استون/ هگزان/ متانول استفاده می‌شود. از انواع روش‌های رایج در استخراج می‌توان به استخراج مایع-مایع (LLE¹)، میکرواستخراج فاز مایع (LPME²)، میکرواستخراج مایع-مایع پخشی (DLLME³)، استخراج مایع-مایع غشای ریز متخلخل (MMLLE⁴)، استخراج مایع-مایع با کمک فاز جامد (SLE⁵)، استخراج با فاز جامد (SPE⁶)، استخراج با فاز جامد مغناطیسی (MSPE⁷)، استخراج با فاز جامد پخشی (DSPE⁸)، میکرواستخراج با فاز جامد (SPME⁹)، استخراج با لوله جاذب متحرک (SBSE¹⁰)، سوکسله¹¹، استخراج فراصوت (USE¹²)، استخراج با کمک مایکروویو (MAE¹³)، استخراج با سیال فوق بحرانی (SFE¹⁴)، استخراج با حلال شتاب یافته (ASE¹⁵) و روش رسوب حرارتی (TD¹⁶) اشاره کرد. در شکل ۱۲، کاربرد هریک از روش‌های استخراج بهینه برای استرهای فتالیک اسید در نمونه‌های مختلف محیطی نشان داده شده است. شناسایی و تعیین غلظت استرهای فتالیک اسید را می‌توان با استفاده از تکنیک‌های کروماتوگرافی مانند کروماتوگرافی مایع^{۱۷} و کروماتوگرافی گازی (GC)^{۱۸} انجام داد. در کروماتوگرافی



شکل ۱۲- تصویر شماتیک روش‌های استخراج مناسب برای فتالات‌ها در نمونه‌های محیطی مختلف

- 12- Ultrasonic extraction
- 13- Microwave-assisted extraction
- 14- Supercritical fluid extraction
- 15- Accelerated solvent extraction
- 16- Thermodesorption
- 17- Liquid Chromatography
- 18- Gas Chromatography
- 19- Photo ionization detector
- 20- Flame ionization detector
- 21- Electron capture detector
- 22- Ultra Performance Liquid Chromatography

- 1- Liquid-liquid extraction
- 2- Liquid-phase microextraction
- 3- Dispersive liquid-liquid microextraction
- 4- Microporous membrane LLE
- 5- Solid supported LLE
- 6- Solid phase extraction
- 7- Magnetic SPE
- 8- Dispersive SPE
- 9- Solid phase microextraction
- 10- Stir-bar sorptive extraction
- 11- Soxhlet

نتیجه‌گیری

رشد فزاینده مشکلات زیست‌محیطی و بیماری‌های انسان در اثر افزایش مصرف پلاستیک‌ها، مشتقات و مواد مرتبط با آنها، نگرانی جامعه جهانی را به این آلاینده‌ها جلب کرده است. استرهای فتالیک اسید به عنوان ترکیبات نرم‌کننده پلاستیک‌ها و مشتقات آن، به‌طور گسترده در ابزارهای مصرفی بشر مانند پی وی سی، پلاستیک‌ها، کیسه‌های نگهداری خون، اسباب بازی کودکان، ظروف یک‌بار مصرف، لوازم بهداشتی و آرایشی، کودها، سموم و غیره کاربرد دارند. این ترکیبات مختل‌کننده غدد درون‌ریز بوده و خاصیت سرطان‌زایی و جهش‌زایی دارند. با توجه به گستردگی گونه‌های استرهای فتالیک اسید با وزن مولکولی مختلف، توزیع و پراکندگی هریک از گونه‌ها در خاک، آب و اتمسفر متفاوت است. استرهای فتالیک اسید از طریق مستقیم (استنشاقی و پوستی) و غیرمستقیم (مواد غذایی حاوی فتالات) به چرخه غذایی انسان راه می‌یابند. تغذیه از موجودات آبی و ماهی‌های محیط‌های آبی آلوده به فتالات و محصولات زراعی که با مصرف زیاد کودها، سموم و استفاده از پوشش‌های پلاستیکی تولید می‌شوند، می‌توانند از منابع غیر مستقیم ورود این آلاینده‌ها به بدن انسان باشند. این

ترکیبات موجب بروز بیماری‌های زیادی از جمله سرطان سینه، بیضه، تیروئید و آسم، قند خون، چاقی و مشکلات تولید مثلی در انسان می‌گردد. اگرچه در ایران بررسی‌های بسیار اندکی در این زمینه صورت گرفته است، که یکی از دلایل تعداد کم پژوهش‌ها، دشواری آنالیزها و هزینه‌بر بودن آن است، ولی همین پژوهش‌ها هم نشان دادند که غلظت استرهای فتالیک اسید در رسوبات تالاب بین‌المللی انزلی، آب سطحی خلیج چابهار و خاک پائین-دست در معرض شیرابه محل دفن زباله سراوان چندین برابر آستانه خطر زیست‌محیطی این ترکیبات است. برای شناسایی و تعیین مقدار این ترکیبات در طبیعت (خاک، آب، اتمسفر و رسوبات) استفاده از روش‌ها و الزامات نمونه‌برداری صحیح، انتخاب روش مناسب برای استخراج این ترکیبات و بهره‌مندی از دستگاه‌های کروماتوگرافی نظیر GC-MS و LC-MS ضروری است. در مجموع، اطلاعات این پژوهش که برای اولین بار در ایران ارائه می‌شود، به شناخت هرچه بیشتر این مواد و انجام پروژه‌های پایش آلودگی این ترکیبات در اکوسیستم بومی ایران و پالایش آنها از محیط زیست، کمک شایانی می‌کند.

"هیچ‌گونه تعارض منافع توسط نویسندگان وجود ندارد"

REFERENCES

- Alkan, N., Alkan, A., Jiménez, J. C., Royer, F., Papillon, L., Ourgaud, M. and Sempéré, R. (2021). Environmental occurrence of phthalate and organophosphate esters in sediments across the Gulf of Lion (NW Mediterranean Sea). *Science of the total Environment*, 760 (143412), 1-8.
- Alvarez, D.A., Maruya, K.A., Dodder, N.G., Lao, W., Furlong, E.T. and Smalling, K.L. (2014). Occurrence of contaminants of emerging concern a long the California coast (2009–10) using passive sampling devices. *Marine Pollution Bulletin*, 81 (2), 347–354.
- Annamalai, J. and Namasivayam, V. (2015). Endocrine disrupting chemicals in the atmosphere: their effects on humans and wildlife. *Environment International*, 76, 78–97.
- Arukwe, A., Eggen, T. and Moder, M. (2012). Solid waste deposits as a significant source of contaminants of emerging concern to the aquatic and terrestrial environments — a developing country case study from Owerri, Nigeria. *Science of the Total Environment*, 438, 94–102.
- Baghery Abad, S., Nassiri, M., Ziyaadini, M., Kor, K. (2020). Seasonal alteration in distribution and concentration of Phthalate esters in Chabahar Bay. *Journal of Marine Science and Technology*, 19(1), 109-120. (In Farsi).
- Benjamin, S., Predeep, S., Josh, M. S., Kumar, S. and Masai, E. (2015). A monograph on the remediation of hazardous phthalates. *Journal of Hazardous Material*, 298, 58–72.
- Bergh, C., Torgrip, R., Emenius, G. and Ostman, C. (2011). Organophosphate and phthalate esters in air and settled dust — a multi-location indoor study. *Indoor Air*, 21, 67–76.
- Boll, M., Geiger, R., Junghare, M. and Schink, B. (2020). Microbial degradation of phthalates: biochemistry and environmental implications. *Environmental Microbiology Reports*, 12 (1): 3–15.
- Boonyaraj, V., Chiemchaisri, C., Chiemchaisri, W., Theeparaksapan, S. and Yamamoto, K. (2012). Toxic organic micro-pollutants removal mechanisms in long-term operated membrane bioreactor treating municipal solid waste leachate. *Bioresour Technol*, 113, 174–180.
- Bornehag, C.-G., Sundell, J., Weschler, C. J., Sigsgaard, T., Lundgren, B., Hasselgren, M. and Hagerhed-Engman, L. (2004). The association between asthma and allergic symptoms in children and phthalates in house dust: a nested case-control study. *Environmental Health Perspectives*, 112, 1393–1397.
- Bu, Z., Dong, C., Mmereki, D., Ye, Y. and Cheng, Z. (2021). Modeled exposure to phthalates via inhalation and dermal pathway in children's sleeping environment: A preliminary study and its implications. *Building Simulation*. <https://doi.org/10.1007/s12273-021-0769-8>.
- Cartwright, C.D., Thompson, I.P. and Burns, R.G. (2000). Degradation and impact of phthalate plasticizers on soil microbial communities.

- Environmental Toxicology and Chemistry*, 19 (5), 1253–1261.
- Chai, C., Cheng, H., Ge, W., Ma, D. and Shi, Y. (2014). Phthalic acid esters in soils from vegetable greenhouses in Shandong Peninsula, East China. *PLoS One*, 9 (4), e95701.
- Chen, C.W., Chen, C.F. and Dong, C.D. (2013). Distribution of phthalate esters in sediments of Kaohsiung Harbor, Taiwan. *Soil and Sediment Contamination*, 22 (2), 119–131.
- Chen, Q. Sun, H.W., Wang, B. and Hu, G.C. (2004). Effects of di (2-ethylhexyl) phthalate (DEHP) on microorganisms and animals in soil. *Journal of Agro-Environment Science*, 23 (6), 1156–1159.
- Cheng, Z., Yu, L., Yang, Z.B., Xu, X.X., Wang, H.S. and Wong, M.H. (2018). Phthalate esters distribution in coastal mariculture of Hong Kong, China. *Environmental Science Pollution Research*, 25 (18), 17321–17329.
- Cousins, A.P., Holmgren, T. and Remberger, M. (2014). Emissions of two phthalate esters and BDE 209 to indoor air and their impact on urban air quality. *Science of the Total Environment*, 470–471, 527–535.
- Czogala, J., Pankalla, E. and Turczyn, R. (2021). Recent Attempts in the Design of Efficient PVC Plasticizers with Reduced Migration. *Materials*, 14 (4), 844.
- Das, M. T., Ghosh, P. and Thakur, I. S. (2014). Intake estimates of phthalate esters for South Delhi population based on exposure media assessment. *Environmental Pollution*, 189, 118–125.
- Deshmukh, D.K., Tsai, Y.I., Deb, M.K. and Mkoma, S.L. (2012). Characterization of dicarboxylates and inorganic ions in urban PM10 aerosols in the eastern central India. *Aerosol. Air Quality Research*, 12 (4), 592–607.
- Ebenau-Jehle, C., Soon, C.I.S.L., Fuchs, J., Geiger, R. Boll, M. (2020). An aerobic hybrid phthalate degradation pathway via phthaloyl-coenzyme A in denitrifying bacteria. *Applied and Environmental Microbiology*, 86 (11), e00498-20.
- European Commission. (1999) Ban of phthalates in childcare articles and toys, press release IP/99/829 10 November.
- Feng, Q., Zhong, L., Xu, S., Qiu, L. and Wu, S. (2016). Biomarker response of the earthworm (*Eisenia fetida*) exposed to three phthalic acid esters. *Environmental Engineering Science*, 33 (2), 105–111.
- Fu, X.W. and Du, Q.Z. (2011). Uptake of di-(2-Ethylhexyl) phthalate of vegetables from plastic film greenhouses. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 59 (21), 11585–11588.
- Gani K. M. and Kazmi, A. A. (2016). Phthalate contamination in aquatic environment: A critical review of the process factors that influence their removal in conventional and advanced wastewater treatment. *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*, 46:17, 1402-1439,
- Gao, D.W., Li, Z., Wen, Z. and Ren, N. (2014). Occurrence and the fate of phthalate esters in full-scale domestic wastewater treatment plants and their impact on receiving waters along the Songhua River in China. *Chemosphere*, 95, 24–32.
- Gao, D.W. and Wen, D.Z. (2016). Phthalate esters in the environment: A critical review of their occurrence, biodegradation, and removal during wastewater treatment processes. *Science of the Total Environment*, 541, 986–1001.
- Gascon, M., Valvi, D., Forn, J., Casas, M., Martínez, D., Júlvez, J., Monfort, N., Ventura, R., Sunyer, J. and Vrijheid, M. (2015). Prenatal exposure to phthalates and neuropsychological development during childhood. *International Journal of Hygiene and Environmental Health*, 218, 550–558.
- Giuliani, A., Zuccarini, M., Cichelli, A., Khan, H. and Reale, M. (2020). Critical review on the presence of phthalates in food and evidence of their biological impact. *International Journal of Environmental Research and Health*, 17, 5655.
- Giulivo, M., de Alda, M.L., Capri, E. and Barceló, D. (2016). Human exposure to endocrine disrupting compounds: Their role in reproductive systems, metabolic syndrome and breast cancer. A review. *Environmental Research*, 151, 251-264.
- González-Escobar, J.L., Pereyra-Camacho, M.A., De León-Rodríguez, A., Legunes, A.G., Agüero, A.R., Lopez, A.C. and de la Rosa, A.P.B. (2020). Biodegradation of recalcitrant compounds and phthalates by culturable bacteria isolated from *Liometopum apiculatum* microbiota. *World Journal of Microbiology and Biotechnology*, 36 (73), 1-13.
- Gu, Y. Y., Wei, Q., Wang, I. y., Zhang, Z. M., Zhang, X. O., Sun, A. L., Chen, J. and Shi X. Z. (2021). A comprehensive study of the effects of phthalates on marine mussels: Bioconcentration, enzymatic activities and metabolomics, *Marine Pollution Bulletin*, 168, 112393.
- Gugliandolo, E., Licata, P., Crupi, R., Albergamo, A., Jebara, A., Lo Turco, V., Giorgia Potortì, A.G., Mansour, H.B., Cuzzocrea, S. and Di Bella, G. (2020). Plasticizers from microplastics in Tunisian marine environment. *Frontiers in Marine Science*, 7, 928.
- Hassanzadeh, N., Esmaili Sari, A., Khodabandeh, S. and Bahramifar, N. (2013). The concentrations of di (2-ethylhexyl) phthalate (DEHP) and di-n-butyl phthalate (DnBP) in the surface waters of Anzali wetland. *Journal of Mazandaran University of Medical Science*, 24 (117), 204-213. (In Farsi).
- Hassanzadeh, N., Esmaili Sari, A., Khodabandeh, S. and Bahramifar, N. (2014). Occurrence and distribution of two phthalate esters in the sediments of the Anzali wetlands on the coast of the Caspian Sea (Iran). *Marine Pollution Bulletin*, 89, 128–135.
- Hauser, R., Gaskins, A.J., Souter, I., Smith, K.W., Dodge, L.E., Ehrlich, S., Meeker, J.D., Calafat, A.M. and Williams, P.L. (2016). Urinary phthalate metabolite concentrations and reproductive outcomes among women undergoing in vitro

- fertilization: Results from the EARTH study. *Environment Health Perspect*, 124 (6), 831–839.
- He, L., Gielen, G., Bolan, N., Zhang, X., Qin, H., Huang, H. and Wang, H. (2015). Contamination and remediation of phthalic acid esters in agricultural soils in China: a review. *Agronomy for Sustainable Development*, 35, 519-534.
- Huang, D.Y., Zhou, S.G., Hong, W., Feng, W.F. and Tao, L. (2013). Pollution characteristics of volatile organic compounds, polycyclic aromatic hydrocarbons and phthalate esters emitted from plastic wastes recycling granulation plants in Xingtian Town, South China. *Atmospheric Environment*, 71, 327–334.
- Huang, C., Jie, Y., Liang, Z., Liu, Y., Wnag, F. and Guo, Y. (2021). Exposure to phthalates and correlations with phthalates in dust and air in South China homes. *Science of the Total Environment*, 782, 146806.
- Jonsson, S., Ejlertsson, M., Ledin, A., Mersiwsky, I. and Svensson, B.H. (2003). Mono- and diesters from o-phthalic acid in leachates from different European landfills. *Water Research*, 37 (3): 609–617.
- Kapanen, A., Stephen, J.R., Brueggemann, J., Kiviranta, A., White, D.C. and Itävaara, M. (2007). Diethyl phthalate in compost: ecotoxicological effects and response of the microbial community. *Chemosphere*, 67 (11), 2201–2209.
- Kickham, P., Otton, S. V., Moore, M.M., Ikonmou, M.G. and Gobas, F. (2012). Relationship between biodegradation and sorption of phthalate esters and their metabolites in natural sediments. *Environmental Toxicology and Chemistry*, 31 (8), 1730–1737.
- Kim, D., Cui, R., Moon, J., Kwak, J.I. and An, Y.J. (2019). Soil ecotoxicity study of DEHP with respect to multiple soil species. *Chemosphere*, 216, 387–395.
- Kim, S., Lee, Y.S. and Moon, H.B. (2020). Occurrence, distribution, and sources of phthalates and non-phthalate plasticizers in sediment from semi-enclosed bays of Korea. *Marine Pollution Bulletin*, 151, 110824.
- Kong, S., Ji, Y., Liu, L., Chen, L., Zhao, X., Wang, J., Bai, Z. and Sun, Z. (2012). Diversities of phthalate esters in suburban agricultural soils and wasteland soil appeared with urbanization in China. *Environmental Pollution*, 170, 161–168.
- Kong, S.F., Ji, Y.Q., Liu, L.L., Chen, L., Zhao, X.Y. and Wang, J.J. (2013). Spatial and temporal variation of phthalic acid esters (PAEs) in atmospheric PM10 and PM2.5 and the influence of ambient temperature in Tianjin, China. *Atmospheric Environment*, 74, 199–208.
- Larsson, K., Lindh, C.H., Jonsson B.A.G., Giovanoulis, G., Bibi, M., Bottai, M., Bergström, A. and Berglund M. (2017). Phthalates, non-phthalate plasticizers and bisphenols in Swedish preschool dust in relation to children's exposure. *Environment International*, 102, 114–124.
- Lee, Y.M., Lee, J.E., Choe, W., Kime, T., Lee, J.Y., Kho, Y., Choi, K. and DukZoh, K. (2019a). Distribution of phthalate esters in air, water, sediments, and fish in the Asan Lake of Korea. *Environment International*, 126, 635–643.
- Lee, Y.-S., Lee, S., Lim, J.-E. and Moon, H.-B. (2019b). Occurrence and emission of phthalates and non-phthalate plasticizers in sludge from wastewater treatment plants in Korea. *Science of the Total Environment*, 692, 354–360.
- Li, J., Wang, G., Aggarwal, S.G., Huang, Y., Ren, Y. and Zhou, B. (2014). Comparison of abundances, compositions and sources of elements, inorganic ions and organic compounds in atmospheric aerosols from Xi'an and New Delhi, two megacities in China and India. *Science of the Total Environment*, 476, 485–495.
- Li, B. Liu, R. Gao, H. Tan, R. Zeng, P. and Song, Y. (2016). Spatial distribution and ecological risk assessment of phthalic acid esters and phenols in surface sediment from urban rivers in Northeast China. *Environmental Pollution*, 219, 409–415.
- Li, R., Liang, J., Gong, Z., Zhang, N. and Duan, H. (2017). Occurrence, spatial distribution, historical trend and ecological risk of phthalate esters in the Jiulong River, Southeast China. *Science of the Total Environment*, 580, 388–397.
- Li, X., Zhang, W., Lv, J., Liu, W., Sun, S., Guo, C. and Xu, J. (2021a). Distribution, source apportionment, and health risk assessment of phthalate esters in indoor dust samples across China. *Environmental Science Europe*, 33 (19), 1–14.
- Li, Y., Wang, J., Yang, S. and Zhang, S. (2021b). Occurrence, health risks and soil-air exchange of phthalate acid esters: A case study in plastic film greenhouses of Chongqing, China. *Chemosphere*, 268, 128821.
- Liao, C.S., Yen, J.H. and Wang, Y.S. (2009). Growth inhibition in Chinese cabbage (*Brassica rapa* var. chinensis) growth exposed to di-n-butyl phthalate. *Journal of Hazardous Material*, 163 (2–3), 625–631.
- Liu, H., Liang, Y., Zhang, D., Wang, C., Liang, H.C. and Cai, H.S. (2010). Impact of MSW landfill on the environmental contamination of phthalate esters. *Waste Management*, 30 (8–9), 1569–1576.
- Lo Brutto, S., Iacofano, D., Lo Turco, V., Potorti, A.G., Rando, R., Arizza, V. and Di Stefano, V. (2021). First assessment of plasticizers in marine coastal litter-feeder fauna in the Mediterranean Sea. *Toxics*, 9, 31.
- Lyche, J.L. (2017) Phthalates. Reproductive and Developmental Toxicology, Second edition. Elsevier.
- Ma, T.T. Wu, H. L., Chen, L., Zhang, H. B., Teng, Y. and Luo, Y. M. (2015). Phthalate esters contamination in soils and vegetables of plastic film greenhouses of suburb Nanjing, China and the potential human health risk. *Environmental Science and Pollution Research*, 22, 12018–12028.
- Ma, T.T., Christie, P., Teng, Y. and Luo, Y.M. (2013).

- Rape (*Brassica chinensis* L.) seed germination, seedling growth, and physiology in soil polluted with di-n-butyl phthalate and bis (2- ethylhexyl) phthalate. *Environmental Science and Pollution Research*, 20 (8), 5289–5298.
- Ma, T., Zhou, W., Chen, L., Wu, L., Christie, P., Zhang, H., et al. (2017). Toxicity effects of di-(2-ethylhexyl) phthalate to *Eisenia fetida* at enzyme, cellular and genetic levels. *PLoS ONE*, 12 (3), e0173957.
- Ma, T., Zhou, W., Chen, L., Wu, L., Christie, P. and Liu, W. (2018). Toxicity of phthalate esters to lettuce (*Lactuca sativa*) and the soil microbial community under different soil conditions. *PLoS ONE*, 13(12), e0208111.
- Ma, T., Zhou, W., Chen, L., Li, Y., Luo, Y. and Wu, P. (2020). Phthalate esters contamination in vegetable-soil system of facility greenhouses in Jingmen, central China and the assessment of health risk. *Environmental Geochemistry and Health*, 42, 2703–2721.
- Marega, M., Grob, K., Moret, S. and Conte, L. (2013). Phthalate analysis by gas chromatography– mass spectrometry: blank problems related to the syringe needle. *Journal of Chromatography A*, 1273, 105–110.
- Marttinen, S.K., Kettunen, R.H. and Rintala, J.A. (2003). Occurrence and removal of organic pollutants in sewages and landfill leachates. *Science of the Total Environment*, 301 (1–3), 1–12.
- Meng, X.Z., Wang, Y., Xiang, N., Chen, L., Liu, Z., Wu, B., Dai, X., Zhang, Y.H., Xie, Z. Ebinghaus, R. (2014). Flow of sewage sludge-borne phthalate esters (PAEs) from human release to human intake: implication for risk assessment of sludge applied to soil. *Science of the Total Environment*, 476, 242-249.
- Miao, H., Liu, X., Li, J., Zhang, L., Zhao, Y., Liu, S., Ni, S. and Wu, Y. (2020). Associations of urinary phthalate metabolites with risk of papillary thyroid cancer. *Chemosphere*, 241(125093), 1-6.
- Mostafalou, M.J., Shariati, F. and Shariati, S. (2018). Phthalates concentration in Anzali Wetland sediments, Iran. *Wetland Ecology*, 10 (3), 37-48. (In Farsi).
- Net, S., Delmont, A., Sempéré, R., Paluselli, A. and Baghdad, O. (2015a). Occurrence, Fate, Behavior and Ecotoxicological State of Phthalates in Different Environmental Matrices. *Environmental Science and Technology*, 49 (7), 4019-4035.
- Net, S., Delmont, A., Sempéré, R., Paluselli, A. and Baghdad, O. (2015b). Reliable quantification of phthalates in environmental matrices (air, water, sludge, sediment, and soil): A review. *Science of the Total Environment*, 515-516,162-180.
- Net, S., Dumoulin, D., El-Osmani, R., Rabodonirina, S. and Ouddane, B. (2014). Case study of PAHs, Me-PAHs, PCBs, phthalates and pesticides contamination in the Somme River water, France. *International Journal of Environmental Research*, 8 (4), 1159–1170.
- Net, S., Rabodonirina S., Sghaier R.B., Dumoulin D., Chbib C., Tlili I. and Ouddane B. (2015). Distribution of phthalates, pesticides and drug residues in the dissolved, particulate and sedimentary phases from transboundary rivers (France–Belgium). *Science of the Total Environment*, 521– 522, 152–159.
- Peijnenburg, W.J.G.M. and Struijs, J. (2006). Occurrence of phthalate esters in the environment of the Netherlands. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 63 (2), 204–215.
- Prieto-Amador, M., Caballero, P., Martínez-Guitarte, J.L. (2021). Analysis of the impact of three phthalates on the freshwater gastropod *Physella acuta* at thetranscriptional level. *Scientific Reports*, 11:11411
- Radke, E., Galizia, A., Thayer, K.A. and Cooper, G.S. (2019). Phthalate exposure and metabolic effects: a systematic review of the human epidemiological evidence. *Environment International*, 132, 104768. 1-17.
- Rahimi, L., Ghanbarzadeh, B., Dehgannya, J. (2016). Migration of Phthalate Esters from Polyethylene Terephthalate into a Lemon Juice Simulant. *Iranian Food Science and Technology Research Journal*, 12(1), 79-87. (In Farsi).
- Ramzi, A., Gireeshkumar, T.R., Habeeb Rahman, K., Mohan, M.K, Balachandran, K., Chacko, J. and Mohan Kumar, C.N. (2018). Distribution and contamination status of phthalic acid esters in the sediments of a tropical monsoonal estuary, Cochin—India. *Chemosphere*, 10, 232–238.
- Sakhi, A.K., Cequier, E., Becher, R., Bolling, A.K., Borgen, A.R., Schlabach, M., Schmidbauer, N., Becher, G., Schwarze, P. and Thomsen, C. (2019). Concentrations of selected chemicals in indoor air from Norwegian homes and schools. *Science of the Total Environment*, 674, 1–8.
- Salgueiro-Gonzalez, N., Lopez de Alda, M.J., Muniategui-Lorenzo, S., Prada-Rodriguez, D. and Barcelo, D. (2015). Analysis and occurrence of endocrine-disrupting chemicals in airborne particles. *Trac Trends in Analytical Chemistry*, 66, 45–52.
- Salvaggio, A., Tiralongo, F., Krasakopoulou, E., Marmara, D., Giovos, I., Crupi, R., Messina, G., Lombardo, B.M., Marzullo, A., Pecoraro, R., Scalisi, E.M., Copat, C., Zuccarello, P., Ferrante, M. and Brundo, M.V. (2019). Biomarkers of exposure to chemical contamination in the commercial fish species *Lepidopus caudatus* (*Euphrasen*, 1788): A Particular Focus on Plastic Additives. *Frontiers in Physiology*, 10 (905), 1-13.
- Selvaraj, K.K., Sundaramoorthy, G., Ravichandran, P.K., Girijan, G.K., Sampath, S. and Ramaswamy, B.R. (2015). Phthalate esters in water and sediments of the Kaveri River, India: environmental levels and ecotoxicological evaluations. *Environmental Geochemistry and Health*, 37 (1), 83– 96.

- Shariati, S., Pourbabaee, A. A., Alikhani, H. A. and Rezaei, K. A. (2019). Assessment of phthalic acid esters pollution in Anzali wetland, north of Iran. *International Journal of Environmental Science and Technology*, 16, 7025–7036.
- Shariati, S. (2020). Study of effective microbiome in degradation of some phthalic acid esters under waterlogged conditions (Case study: Anzali wetland). Ph. D. dissertation, University of Tehran, Karaj.
- Shariati, S., Pourbabaee, A. A., Alikhani, H. A. and Rezaei, K. A. (2021). Degradation of phthalic acid esters by the microbial consortium isolated from a contaminated soil. *Applied Soil Research* (Accepted). (In Farsi).
- Sharifi, M., Yegdaneh, A., Sajjadi, S.E., Shushizadeh, M. (2017). Identification and Quantification of Phthalate Pollution in *Holothuria atra*: A Sea Cucumber from the Persian Gulf (Iran). *Jundishapur Journal of Natural Pharmaceutical Products*. 12(4):e65055.
- Sheikh, I. A. and Beg, M. A. (2019). Structural characterization of potential endocrine- disrupting activity of alternate plasticizers di-(2-ethylhexyl) adipate (DEHA), acetyl tributyl citrate (ATBC) and 2,2,4-trimethyl 1,3-pentanediol di isobutyrate (TPIB) with human sex hormone-binding globulin. *Reproduction Toxicology*, 83, 46–53.
- Sibali, L.L., Okonkwo, J.O. and McCrindle, R.I. (2013). Determination of selected phthalate esters compounds in water and sediments by capillary gas chromatography and flame ionization detector. *Journal of Environmental Science and Health Part A*, 48 (11),1365–1377.
- Sicińska, P., Mokra, K., Wozniak, K. et al. (2021). Genotoxic risk assessment and mechanism of DNA damage induced by phthalates and their metabolites in human peripheral blood mononuclear cells. *Scientific Report*, 11, 1658.
- Singh, S. and Li, S. (2012). Epigenetic effects of environmental chemicals bisphenol A and phthalates. *International Journal of Molecular Sciences*, 10143–10153.
- Song, P., Gao, J., Li, X., Zhang, C., Zhu, L., Wang, J. and Wang, J. (2019). Phthalate induced oxidative stress and DNA damage in earthworms (*Eisenia fetida*). *Environment International*, 129, 10–17.
- Sruthi, M., Raibeemol, K. P. and Chitra, K. C. (2020). Involvement of dibutyl phthalate on male reproductive toxicity in the freshwater fish *Pseudotroplus maculatus* (Bloch, 1795), *Journal of Applied Aquaculture*. DOI: 10.1080/10454438.2020.1742268.
- Sun, J.Q., Huang, J., Zhang, A.P., Liu, W.P. and Cheng, W.W. (2013). Occurrence of phthalate esters in sediments in Qiantang River, China and inference with urbanization and river flow regime. *Journal of Hazardous Material*, 248,142–149.
- Tan, W., Zhang, Y., He, X., Xi, B., Gao, R., Mao, X., Huang, C., Zhang, H., Li, D, Liang, Q., Cui, D. and Alshawabkeh, A.N. (2016). Distribution patterns of phthalic acid esters in soil particle-size fractions determine bio uptake in soil-cereal crop systems. *Scientific Report*, 6 (31987),1- 15.
- Teil, M.J., Blanchard, M. and Chevreuil, M. (2006). Atmospheric fate of phthalate esters in an urban area (Paris-France). *Science of the Total Environment*, 354 (2–3), 212–213.
- Teil, M.J., Tlili, K., Blanchard, M., Labadie, P., Alliot, F. and Chevreuil, M. (2014). Polychlorinated Biphenyls, Polybrominated Diphenyl Ethers, and Phthalates in Roach from the Seine River Basin (France): Impact of Densely Urbanized Areas. *Archives of Environmental Contamination and Toxicology*, 66 (1), 41–57.
- Tsai, C. K., Cheng, H., Hsu, T. Y., Wang, J. Y., Hung, C. H., Tsai, C. C., Lai, Y. J., Lin, Y. J., Chin, J. Y. H., Tain, Y. L., Chen, C. C. and Yu, H. R. (2021). Prenatal exposure to di-Ethyl Phthalate (DEP) is related to increasing neonatal IgE levels and the altering of the immune polarization of Helper-T cells. *International Journal of Environmental Research and Public Health*, 18 (12), 6364.
- Van Wezel, A.P., Van Vlaardingen, P., Posthumus, R., Crommentuijn, G.H. and Sijm, D.T.H.M. (2000). Environmental risk limits for two phthalates, with special emphasis on endocrine disruptive properties. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 46, 305–321.
- Wang, H., Liang, H. and Gao, D.W. (2017a). Occurrence and distribution of phthalate esters (PAEs) in wetland sediments. *Journal of Forestry Research*, 28 (6), 1241–1248.
- Wang, H., Liang, H. and Gao, D.W. (2017b). Occurrence and risk assessment of phthalate esters (PAEs) in agricultural soils of the Sanjiang Plain, northeast China. *Environmental Science and Pollution Research*, 24, 19723–19732.
- Wang, J., Bo, L., Li, L., Wang, D., Chen, G., Christie, P. and Teng, Y. (2014). Occurrence of phthalate esters in river sediments in areas with different land use patterns. *Science of the Total Environment*, 500–501,113–119.
- Wang, J., Luo, Y., Teng, Y., Ma, W., Christie, P. and Li, Z. (2013). Soil contamination by phthalate esters in Chinese intensive vegetable production systems with different modes of use of plastic film. *Environmental Pollution*, 180, 265–273.
- Wang, J., Shenghong, L., Zhang, M., Chen, G., Zhu, T., Zhang, S., Teng, Y., Christie, P. and Luo, Y.M. (2016). Effects of plastic film residues on the occurrence of phthalates and microbial activity in soils. *Chemosphere*, 151,171-177.
- Wang, J.W., Du, Q.Z. and Song, Y.Q. (2010). Concentration and risk assessment of DEHP in vegetables around plastic industrial area. *Chinese Journal of Environmental Science*, 31 (10), 2450–2455.
- Wang, P., Wang, S.L. and Fan, C.Q. (2008). Atmospheric distribution of particulate- and gasphase phthalic esters (PAEs) in a Metropolitan City, Nanjing, East China. *Chemosphere*, 72 (10), 1567–1572.
- Wang, W., Zhang, Y., Wang, S., Fan, C.Q. and Xu, H.

- (2011). Distributions of phthalic esters carried by total suspended particulates in Nanjing, China. *Environmental Monitoring and Assessment*, 184 (11), 6789–6798.
- Wang, W.X., Zhang, Y.L., Wang, S.L., Fan, C.B.Q. and Xu, H. (2012b). Distributions of phthalic esters carried by total suspended particulates in Nanjing, China. *Environmental Monitoring and Assessment*, 184 (11), 6789–6798.
- Wang, X., Tao, W., Xu, Y., Feng, J. and Wang, F. (2014). Indoor phthalate concentration and exposure in residential and office buildings in Xi'an, China. *Atmospheric Environment*, 87, 146–152.
- Wang, Y., Wang, F., Xiang, L., Gu, C., Gordon, M.R., Sheng, H., Wang, Z., Fu, Y., Bia., Y. and Jiang, X. (2021). Risk assessment of agricultural plastic films based on release kinetics of phthalate acid esters. *Environmental Science & Technology*, 55 (6), 3676–3685.
- Wang, Y., Zhu, H. and Kannan, K. (2019). A review of biomonitoring of phthalate exposures. *Toxics*, 7, 21. 1-28.
- Wei, L., Li, Z., Sun, J., Zhu, L. (2021). Pollution characteristics and health risk assessment of phthalate esters in agricultural soil and vegetables in the Yangtze River Delta of China. *Science of the Total Environment*, 726, 137978.
- Weizhen, Z., Xiaowei, Z. Peng, Gu., Ning, W., Zini, L., Jian, H. and Zheng, Z. (2020). Distribution and risk assessment of phthalates in water and sediment of the Pearl River Delta. *Environmental Science and Pollution Research*, 27, 12550–12565.
- Xie, Y., Liu, H., Li, H., Tang, H., Peng, H., Xu, H. (2020). High-effectively degrade the di-(2-ethylhexyl) phthalate via biochemical system: Resistant bacterial flora and persulfate oxidation activated by BC@Fe₃O₄. *Environmental Pollution*, 262 (114100), 1-10.
- Xu, Y., Minhazul, K.A.H.M., Wang, X., Liu, X., Li, X., Meng, Q., Li, H., Zhang, C., Sun, X., Sun, B. (2020). Biodegradation of phthalate esters by *Paracoccus kondratievae* BQ0001 isolated from Jiuqu (Baijiu fermentation starter) and identification of the ester bond hydrolysis enzyme. *Environmental Pollution*, 263 (114506), 1-10.
- Xu, H., Cao, W., Sun, H., Zhang, S., Li, P., Jiang, S. and Zhong, C. (2021). Dose-Dependent Effects of Di-(2-Ethylhexyl) Phthalate (DEHP) in Mussel *Mytilus galloprovincialis*. *Frontiers Marine Science*, 8 (658361), 1-10.
- Yang, H.J., Xie, W.J., Liu, Q., Liu, J.T., Yu, H.W. and Lu, Z.H. (2013). Distribution of phthalate esters in topsoil: a case study in the Yellow River Delta, China. *Environmental Monitoring and Assessment*, 185 (10), 8489–8500.
- Yin, R., Lin, X.G., Wang, S.G., Zhang, H.Y. (2003). Effect of DBP/ DEHP in vegetable planted soil on the quality of capsicum fruit. *Chemosphere*, 144 (206), 159–178.
- Zeng, F, Wen, J.X., Cui, K.Y., Wu, L.N., Liu, M., Li, Y.J., Lin, Y.J., Zhu, F., Ma, Z.L. and Zeng, Z.X. (2009). Seasonal distribution of phthalate esters in surface water of the urban lakes in the subtropical city, Guangzhou, China. *Journal of Hazardous Material*, 169 (1–3), 719–725.
- Zeng, F., Lin, Y.J., Cui, K.Y., Wen, J.X., Ma, Y.Q., Chen, H.L. (2010). Atmospheric deposition of phthalate esters in a subtropical city. *Atmospheric Environment*, 44 (6), 834–840.
- Zhang, C.X. and Wang, Y.X. (2009). Removal of dissolved organic matter and phthalic acid esters from landfill leachate through a complexation–flocculation process. *Waste Management*, 29 (1), 110–116.
- Zhang, C. (2007) Fundamental of environmental sampling and analysis. John Wiley and Sons, Inc.
- Zhang, L., Wang, F., Ji, Y., Jiao, J., Zou, D., Liu, L., Shan, C., Bai, Z. and Sun, Z. (2014). Phthalate esters (PAEs) in indoor PM10/PM2.5 and human exposure to PAEs via inhalation of indoor air in Tianjin, China. *Atmospheric Environment*, 85, 139–146.
- Zheng, X.X., Zhang, B.T. and Teng, Y.G. (2014). Distribution of phthalate acid esters in lakes of Beijing and its relationship with anthropogenic activities. *Science of the Total Environment*, 476, 107–113.
- Zhang, X., Tang, Song., Qiu, T., Hu, X., Lu, Y., Du P., Xie, L., Yang, Y., Zhao, F., Zhu, Y. and Giesy, J. P. (2020). Investigation of phthalate metabolites in urine and daily phthalate intakes among three age groups in Beijing, China. *Environmental Pollution*, 260 (114005), 1-9.
- Zhang, Y., Jiao, Y., Li, Z. and Yang, Y. (2021). Hazards of phthalates (PAEs) exposure: A review of aquatic animal toxicology studies. *Science of the Total Environment*, 771 (145418), 1-23.
- Zhou, X., Lian, J., Cheng, Y. and Wang, X. (2021a). The gas/particle partitioning behavior of phthalate esters in indoor environment: Effects of temperature and humidity. *Environmental Research*, 194 (110681).
- Zhou, B., Zhao, L., Sun, Y., Li, X., Weng, L. and Li, Y. (2021b). Contamination and human health risks of phthalate esters in vegetable and crop soils from the Huang-Huai-Hai region of China. *Science of the Total Environment*, 778, 146281.