

بررسی فتالاتها در رسوبات تالاب انزلی، ایران

چکیده

استرهای فتالیک اسید (PAEs) به عنوان نرم کننده در صنایع پلاستیک مورد استفاده قرار می گیرند. این ترکیبات امروزه به عنوان آلاینده زیست محیطی فراگیر، سخت تجزیه پذیر، خطرناک در نظر گرفته می شوند. با توجه به اهمیت تالاب انزلی در جهان و ورود انواع رودخانه ها و پساب تصفیه نشده کارخانه ها و فاضلاب شهری به این تالاب، بررسی مقدار شش نوع از استرهای فتالیک اسید شامل دی متیل فتالات (DMP)، دی اتیل فتالات (DEP)، دی بوتیل فتالات (DBP)، دی ایزوبوتیل فتالات (DIBP)، بنزیل بوتیل فتالات (BBP) و دی اتیل هگزیل فتالات (DEHP) در ۲۲ ایستگاه در تالاب انزلی از اهداف این پژوهش می باشد. نمونه های رسوب از ۲۲ ایستگاه در تالاب انزلی با ۳ تکرار در تیرماه سال ۱۳۹۵ برداشته شدند. فتالاتها به روش میکرواستخراج مایع پخشی (DLLME) از رسوب جداسازی گردید و برای اندازه گیری از دستگاه کروماتوگرافی گازی مجهز به آشکارساز طیف سنج جرمی استفاده شد. نتایج به دست آمده در این پژوهش نشان داد آلوده ترین ایستگاهها، ایستگاه شماره ۱۳ (خروجی نهنک روگا) در قسمت غربی تالاب با میانگین غلظت شش استر فتالیک اسید ۲۰۳۲۲ میکروگرم بر کیلوگرم و پاکیزه ترین ایستگاه شماره ۲۱ (سیاه درویشان) در قسمت جنوب شرقی تالاب با میانگین غلظت شش استر فتالیک اسید ۶۹۹ میکروگرم بر کیلوگرم بود. بیشترین غلظت استرهای اسید فتالیک DEP, BBP, DBP, DIBP, DEP, DMP به ترتیب ۲۷، ۲۴، ۳۱۹۰، ۳۵۵۷، ۲۳۶ و ۱۳۴۹۴ میکرو گرم بر کیلوگرم بود. با محاسبه مجموع غلظت فتالاتها در ایستگاههای مورد بررسی مشخص شد مقدار میانگین فتالات در رسوبات کل ایستگاهها ۴۸۷۰ میکروگرم بر کیلوگرم است که بیشتر از استاندارد سازمان محیط زیست آمریکا، اتحادیه اروپا و چین می باشد.

واژگان کلیدی: آلودگی، تالاب انزلی، رسوب، فتالات.

محمدجواد مصطفی لو^۱

فاطمه شریعتی^{۲*}

شهاب شریعتی^۳

۱. گروه محیط زیست، واحد لاهیجان، دانشگاه

آزاد اسلامی، لاهیجان، ایران

۳. گروه شیمی، واحد رشت، دانشگاه آزاد اسلامی،

رشت، ایران

*مسئول مکاتبات:

Shariat_20@yahoo.com

تاریخ دریافت: ۱۳۹۶/۰۸/۱۸

تاریخ پذیرش: ۱۳۹۷/۰۷/۰۳

کد مقاله: ۱۳۹۷۰۳۰۵۷۳

مقاله برگرفته از پایان نامه کارشناسی

ارشد است.

مقدمه

کاربرد ترکیبات خانواده استرهای اسید فتالیک (PAEs) به عنوان نرم کننده در تولید پلاستیک، از سال ۱۹۳۰ میلادی آغاز شد و این مواد در حال حاضر حدود ۸۰ درصد از کل تولید نرم کننده ها را به خود اختصاص داده اند (Julinova and Slavic, 2012; Erythropel et al., 2012; Kastner et al., 2012). استرهای اسید فتالیک که در دسته ی ترکیبات سخت تجزیه پذیر، خطرناک و نوپدید قرار داده شده اند (Roslev et al., 2011; Oliver et al., 2007; Deblonde et al., 2011; et al., 2007)، غالباً به منظور افزایش انعطاف پذیری ترکیبات پلیمری و پلاستیک استفاده شده (Abdel Daïem et al., 2012; Wen et al., 2011) و در بسته بندی مواد غذایی (Heudorf et al., 2007)، رنگ و جلا دهنده ها، چسبها (Clara et al., 2010)، صنایع کاغذ و مقواسبازی (Chaler et al., 2004) به کار گرفته می شوند. در فرآورده های پی وی سی بالغ بر ۵۰ درصد وزنی از نرم کننده ها که عمدتاً فتالات است، استفاده می شود (Ceresana, 2013). تولید جهانی فتالاتها سالانه ۶ میلیون تن برآورد می شود (Niu et al., 2014).

استرهای اسید فتالیک به دلیل کاربرد وسیع و توانایی نشت پیدا کردن از محصولات، حتی پس از مرحله ی ساخت و در زمان دفن شدن نیز در سراسر محیط زیست پخش می شوند (Abdel Daïem et al., 2012; Wu et al., 2013). فتالاتها و متابولیت های آنها می توانند



مختل‌کننده‌ی فرآیندهای بیولوژیک باشند و به‌طور بالقوه برای انسان مضر هستند (Planello et al., 2011). در حال حاضر نیز با توجه به توانایی فталات‌ها در ایجاد اختلال در عملکرد هورمون‌ها و غدد درون‌ریز (Brar et al., 2009; Zheng et al., 2009)، مشکلات تولیدمثلی (Mendez-Diaz et al., 2012; Zhao) Ayranci and Bayram, 2005; Cases et al., 2011)، سمیت، سرطان و جهش‌زایی ژنی (et al., 2008; Ayranci and Bayram, 2005; Fang et al., 2009b) این ترکیبات در لیست آلاینده‌های دارای اولویت آژانس حفاظت محیط‌زیست آمریکا و اتحادیه اروپا قرار گرفته‌اند (Liao et al., 2010; Wu et al., 2008; Sun et al., 2010; Zeng et al., 2012; Fang et al., 2009a; Fang et al., 2010). به دلیل خصوصیات سمی برای کبد، جهش‌زایی و سرطان‌زایی (Zeng et al., 2008)، توسط اتحادیه اروپا در سال ۱۹۹۹، آژانس حفاظت محیط‌زیست آمریکا (EPA) و مرکز حفاظت محیط‌زیست چین استفاده از بعضی از فталات‌ها در اسباب‌بازی بچه‌ها محدود شد (Planello et al., 2011). دی ۲-اتیل هگزیل فталات (DEHP)، به‌عنوان یک فталات با وزن مولکولی بالا اثر متقابل با دی ان ای داشته و به‌عنوان سرطان‌زا با سمیت ژنی فوق‌العاده شناخته می‌شود و اثرات مرتبط با آن در بیش از چند دهه پژوهش ثبت شده است (Caldwell, 2012). نتایج جدید نشان داده، قرارگیری در معرض DEHP می‌تواند در پسرها موجب اختلالات جنسی در هنگام تولد و بروز صفات زنانه شود (Sampson and De Korte, 2011). بسیاری از محققین وجود استرهای فتالیک اسید را در آب، خاک و رسوبات به‌عنوان آلاینده گزارش کرده‌اند (Zeng et al., 2008; Dagnat et al., 2009; Liu et al., 2014). طی پژوهشی که حسن‌زاده و همکاران (۱۳۹۲) بر روی آب سطحی تالاب انزلی انجام دادند، غلظت‌های دی بوتیل فталات و دی اتیل هگزیل فталات به ترتیب ۳۱/۱۶-۰/۴۱ و ۲۱/۸۴-۰/۰۳ میکروگرم بر لیتر تعیین شد که بالاتر از حد مجاز تعیین‌شده در اکوسیستم آبی است. Chen و همکاران (۲۰۱۳) غلظت دی اتیل هگزیل فталات و دی بوتیل فталات را در رسوبات بندر کواسیونگ (Kaohsiung) چین، Sun و همکاران (۲۰۱۳) غلظت ۱۶ فталات را در رسوبات رودخانه Qiantang چین، Rushdi و همکاران (۲۰۱۴) غلظت چهار فталات دی اتیل هگزیل فталات، دی بوتیل فталات، دی اتیل فталات و دی اکتیل فталات را در رسوبات شط‌العرب عراق، Zheng و همکاران (۲۰۱۴) غلظت دی اتیل هگزیل فталات در رسوبات دریاچه Shichahai چین و نیز Hassanzadeh و همکاران (۲۰۱۴) وجود و توزیع دو نوع فталات در ۴۳ نقطه از رسوبات تالاب انزلی را بررسی کردند. Net و همکاران (c) (۲۰۱۵) غلظت ۱۴ باقی‌مانده دارو، ۲۴ علف‌کش و ۶ فталات (دی اتیل فталات، دی بوتیل فталات، دی متیل فталات، بوتیل بنزیل فталات، دی اتیل هگزیل فталات و دی اکتیل فталات) را در رسوبات ۱۵ رودخانه شدیداً صنعتی در نوار مرزی شمال فرانسه و بلژیک موردبررسی قرار دادند. با توجه به موارد مذکور و منابع نقطه‌ای و غیر نقطه‌ای آلوده‌کننده تالاب انزلی شامل رودخانه‌ها که باعث ورود آلاینده‌ها به آن می‌شوند، فاضلاب شهرهای رشت، انزلی و سایر شهرها در این منطقه، فاضلاب صنعتی، دفع زباله، ضایعات کشاورزی، ضایعات معدن، همچنین ضایعات کشتی‌های صنعتی که نفت را در انزلی تخلیه می‌کنند و ضایعات حاصل از ساخت‌وسازهای جدید در این تالاب (Jafari, 2009)، اندازه‌گیری مقدار ترکیبات فталاتی در رسوبات این تالاب حائز اهمیت می‌باشد. هدف از این پژوهش بررسی ۶ ترکیب فталات شامل دی متیل فталات (DMP)، دی اتیل فталات (DEP)، دی بوتیل فталات (DBP)، دی ایزوبوتیل فталات (DIBP)، بنزیل بوتیل فталات (BBP) و دی اتیل هگزیل فталات (DEHP) که آلاینده‌های در اولویت EPA می‌باشند، در رسوبات تالاب انزلی است (USA EPA, 1990).

مواد و روش‌ها

تالاب انزلی از جمله اکوسیستم‌های باارزش جهان است که از نظر اکولوژیکی دارای اهمیت بسزایی بوده و همچون سایر اکوسیستم‌ها بر اثر رشد صنعتی، شهرنشینی و کشاورزی در منطقه، دستخوش تغییرات زیادی شده است. مساحت تقریبی تالاب انزلی ۱۸۰ تا ۲۰۰ کیلومتر مربع و ارتفاع آن

۲۴ متر پایین‌تر از سطح آب‌های آزاد می‌باشد و در محدوده جغرافیایی $37^{\circ} 20'$ تا $37^{\circ} 30'$ طول شرقی و $49^{\circ} 15'$ تا $49^{\circ} 40'$ عرض شمالی واقع شده است (سرتاج و همکاران، ۱۳۸۴). حدود ۱۱ رود اصلی و ۳۰ رود فرعی پس از آبیاری مزارع و شالیزارها به همراه جریان‌های سطحی حوزه آبریزی به وسعت ۳۶۰۰ کیلومترمربع به این تالاب می‌ریزند. این تالاب از شرق به روستای پیربازار، از غرب به کپور چال و آبکنار، از جنوب به صومعه‌سرا و قسمتی از شهرستان رشت محدود می‌شود و شامل بخش‌های شرقی، غربی، مرکزی، سلکه و سیاه کشیم است که از نظر بعضی ویژگی‌ها از هم متمایز هستند. تالاب سرخانکل که بخشی از مجموعه تالاب انزلی می‌باشد، از شمال به نهنگ روگا، از جنوب به شالیزارهای هندخاله و از غرب به رودخانه سیاه درویشان ختم می‌گردد (توکلی و ثابت رفتار، ۱۳۸۲).

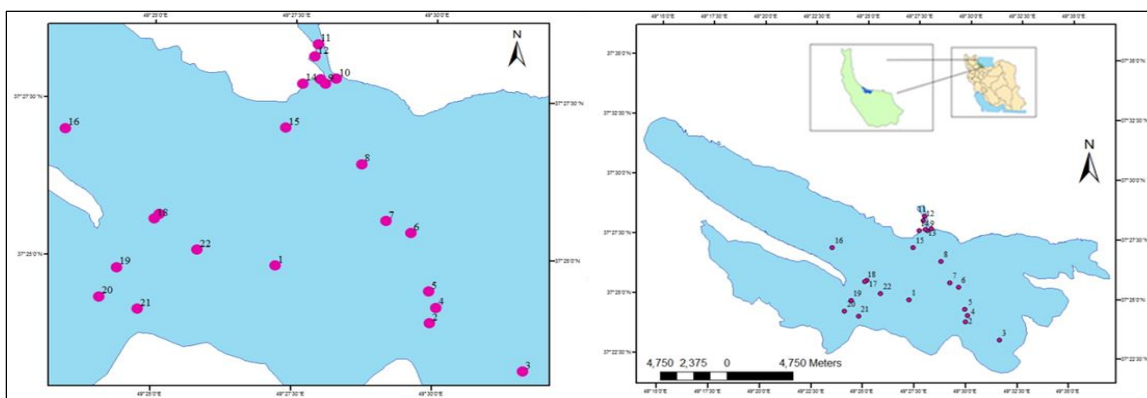
با در نظر گرفتن تعداد و موقعیت منابع آلاینده شامل اراضی کشاورزی، سکونت‌گاه‌های شهری و روستایی، واحدهای صنعتی و همچنین محدودیت‌های مالی و تجهیزاتی اقدام به تعیین ایستگاه‌های نمونه‌برداری بر روی نقشه گردید. با انجام مطالعات میدانی و لحاظ کردن محدودیت‌هایی مانند نحوه دسترسی و امکان نمونه‌برداری با توجه به باتلاقی بودن قسمت‌هایی از تالاب، تعداد ۲۲ ایستگاه در مناطق اصلی تالاب شامل تالاب غرب، تالاب شرق، تالاب مرکزی، سلکه و سیاکشیم انتخاب شد (شکل ۱). موقعیت و مختصات ایستگاه‌های نمونه‌برداری در جدول شماره ۱ نشان داده شده است. نمونه‌برداری از عمق ۲۰-۰ سانتی‌متری رسوبات سطحی تالاب انزلی توسط دستگاه بنتوزگیر گرب، در تیرماه سال ۱۳۹۵ انجام گرفت. نمونه‌برداری از ۲۲ ایستگاه، با برداشت سه نمونه در هر ایستگاه صورت گرفت. نمونه‌ها در ظروف شیشه‌ای تیره دارای درب فلزی جمع‌آوری شد و سپس به آزمایشگاه منتقل و در یخچال نگهداری گردید. این ظروف در روز قبل از نمونه‌برداری با هگزان به‌خوبی شسته شده و در آون در دمای ۷۰ درجه سانتی‌گراد نگهداری شده بودند (Net et al., 2015a).

جدول ۱: موقعیت و مختصات ایستگاه‌های نمونه‌برداری.

شماره	محل نمونه‌برداری	مختصات	مختصات
۱	هندخاله	۳۶۳۱۴۷	۴۱۴۱۹۷۵
۲	پسیخان	۳۶۷۱۸۶	۴۱۴۰۲۷۸
۳	رودخانه پیر بازار	۳۶۹۶۲۴	۴۱۳۸۸۶۷
۴	خروجی پیر بازار	۳۶۷۳۴۲	۴۱۴۰۷۳۳
۵	جلوتر از تقاطع پسخیان و پیربازار	۰۳۶۷۱۵۷	۴۱۴۱۲۱۵
۶	شیجان	۳۶۶۷۰۷	۴۱۴۲۹۲۸
۷	تقاطع شیجان و پسخیان و پیربازار	۰۳۶۶۰۴۸	۴۱۴۳۲۷۸
۸	رودخانه سوسرروگا	۰۳۶۵۴۲۳	۴۱۴۴۹۴۴
۹	خروجی راسته خاله	۰۳۶۴۴۵۶	۴۱۴۷۳۰۳
۱۰	خروجی سوسرروگا	۳۶۴۷۳۹	۴۱۴۷۴۵۵
۱۱	خروجی نهنگ‌روگا به دریا	۳۶۶۴۷۱	۴۱۴۲۴۶۴
۱۲	شنبه‌بازار	۳۶۴۱۸۵	۴۱۴۸۰۹۹
۱۳	خروجی نهنگ روگا	۰۳۶۴۳۳۴	۴۱۴۷۴۴۰
۱۴	نهنگ روگا	۰۳۶۳۸۷۳	۴۱۴۷۳۰۷
۱۵	رودخانه نهنگ روگا بعد از میان پشته	۰۳۶۳۴۲۹	۴۱۴۶۰۱۳
۱۶	تالاب غرب	۳۵۷۶۴۲	۴۱۴۶۰۱۲
۱۷	تلاقی رودخانه آبکنار و رودخانه سیاه درویشان	۳۶۰۱۰۴	۴۱۴۳۴۹۰
۱۸	ماهروزه بهمبر	۰۳۵۹۹۶۹	۴۱۴۳۳۵۵

۱۹	تلاقی سیاه درویشان و چمقال	۰۳۵۸۹۹۱	۴۱۴۱۹۲۹
۲۰	چمقال	۳۵۸۵۲۱	۴۱۴۱۰۷۲
۲۱	سیاه درویشان	۳۵۹۵۲۵	۴۱۴۰۷۰۶
۲۲	خروجی کله سر و سیاه درویشان	۰۳۶۱۰۹۰	۴۱۴۲۴۳۶

جهت انجام استخراج در این روش، ابتدا ۵ میکروگرم از نمونه رسوب در یک ویال شیشه‌ای که انتهای آن مخروطی شکل بود، قرار داده شد. سپس ۱/۵ میلی‌لیتر متانول به‌عنوان حلال پخش‌کننده و ۵۰ میکرولیتر کلروبنزن به‌عنوان حلال استخراجی به ویال اضافه شد. در این مرحله یک محلول کدر در ویال شامل رسوب، متانول و کلروبنزن تشکیل گردید و ترکیبات فتالات در قطره‌های بسیار ریز کلروبنزن استخراج شدند. سپس ویال موردنظر به مدت ۵ دقیقه با دور ۴۰۰۰ دور در دقیقه سانتریفیوژ شد. پس از سانتریفیوژ، قطره کوچکی در انتهای ویال ته‌نشین گردید. عمل استخراج دوبار تکرار شد (Martin et al., 2013; Net et al., 2015b). سپس با استفاده از میکروسرنگ به‌دقت با سرنگ ۱۰۰ میکرو لیتری از فاز استخراجی ته‌نشین شده برداشت شد. حلال توسط نیتروژن تبخیر گردید و باقیمانده در ۱۰۰ میکرو لیتر متانول حل شد. برای تعیین غلظت فتالات‌های موجود، ۱ میکرو لیتر از فاز متانولی به دستگاه GC-MS مدل ۷۸۹۰ ساخت شرکت Agilent کشور آمریکا تزریق گردید. برای اندازه‌گیری میزان فتالات‌های موجود در نمونه‌ها، دمای اولیه ستون در ۷۰ درجه سانتی‌گراد به مدت یک دقیقه تنظیم شد. سپس دما با سرعت ۱۰ درجه سانتی‌گراد بر دقیقه تا رسیدن به دمای ۳۰۰ درجه سانتی‌گراد افزایش یافت و به مدت ۵ دقیقه در همین دما نگهداشته شد.



شکل ۱: موقعیت نقاط نمونه‌برداری.

نتایج

نتایج بررسی و آزمایش رسوبات در جدول ۲ نشان داد، DMP در ایستگاه شماره ۱۴ (نهنک‌روگا) بیشترین غلظت، به میزان ۲۷ میکروگرم بر کیلوگرم وزن‌تر و در ایستگاه‌های شماره ۳ (پیر بازار) و ۱۷ (تلاقی رودخانه آبکنار و سیاه درویشان) میزان غلظت آن ۷ میکروگرم بر کیلوگرم و در سایر ایستگاه‌ها کمتر از ۵ میکروگرم بر کیلوگرم است که نزدیک حد تشخیص روش موردنظر می‌باشد. بیشترین مقدار DEP در ایستگاه شماره ۱۷ مشاهده شد که ۲۴ میکروگرم بر کیلوگرم می‌باشد. غلظت BBP نیز در تمام ایستگاه‌ها نسبتاً کم بود. استر فتالات BBP در ۱۰ ایستگاه کمتر از ۵ برآورد شد و بیشترین مقدار غلظت آن در ایستگاه شماره ۱۳ می‌باشد که ۲۳۶ میکروگرم بر کیلوگرم است. استر فتالات DIBP در اکثر ایستگاه‌ها مشاهده شد. بیشترین غلظت آن مربوط به ایستگاه شماره ۱۳ به مقدار ۳۱۹۰ میکروگرم بر کیلوگرم می‌باشد. DBP که جزء فتالات‌های رایج در محیط است، تقریباً در تمامی ایستگاه‌ها مشاهده شد. این نوع فتالات همان‌طور که در جدول ۲ مشخص است، در ایستگاه شماره ۷ کمترین

میزان یعنی ۵۸ میکروگرم بر کیلوگرم و در ایستگاه شماره ۱۷ بیشترین مقدار آن یعنی ۳۵۵۷ میکروگرم بر کیلوگرم بوده است. استر فتالات DEHP بیشترین غلظت در بین فتالات‌ها را در تمام ایستگاه‌ها نشان داد. DEHP تنها در ۳ ایستگاه کمتر از ۱۰۰۰ میکروگرم بر کیلوگرم به دست آمد و در ایستگاه شماره ۱۳ غلظت آن بیشترین مقدار یعنی ۱۳۴۹۴ میکروگرم بر کیلوگرم و در ایستگاه‌های ۴ و ۱۰ به ترتیب ۶۸۹۱ و ۵۸۸۷ میکروگرم بر کیلوگرم و در ایستگاه ۲۱ کمترین غلظت از DEHP یعنی ۵۰۴ میکروگرم بر کیلوگرم مشاهده شد.

جدول ۲: میزان ۶ فتالات موجود در رسوبات تالاب انزلی.

شماره ایستگاه	فتالات‌ها (میکروگرم بر کیلوگرم وزن تر)					
	DEHP	BBP	DBP	DIBP	DEP	DMP
۱	۱۵۶۳	۸۷	۱۳۹	۱۷۰	۷	۵ >
۲	۱۸۵۶	۱۱۰	۲۱۴	۲۴۰	۸	۵ >
۳	۱۰۳۲	۹۱	۲۴۸	۲۸۹	۶	۷
۴	۶۸۹۱	۲۹	۳۱۹	۳۸۳	۱۴	۵ >
۵	۱۶۰۰	۵ >	۱۵۹	۱۹۸	۱۱	۵ >
۶	۴۸۶۳	۱۳۲	۱۰۵۲	۱۲۰۰	۲۰	۵ >
۷	۳۷۶۸	۵ >	۵۸	۷۰	۵ >	۵ >
۸	۵۲۷۳	۵ >	۱۳۳	۱۳۸	۸	۵ >
۹	۴۱۲۸	۱۰۳	۳۶۸	۴۰۵	۶	۵ >
۱۰	۵۸۸۷	۵۰	۵۰۴	۵۱۵	۲۲	۵ >
۱۱	۳۷۷۰	۱۲۸	۶۴۵	۵ >	۲۲	۵ >
۱۲	۱۰۲۹	۵ >	۱۵۳	۵ >	۵ >	۵ >
۱۳	۱۳۴۹۴	۲۳۶	۳۳۷۷	۳۱۹۰	۲۲	۵ >
۱۴	۱۴۰۷	۵ >	۱۸۵	۵ >	۱۳	۲۷
۱۵	۴۰۰۰	۹۷	۱۷۰۷	۵ >	۱۷	۵ >
۱۶	۷۴۰	۵ >	۱۱۲	۵۲	۸	۵ >
۱۷	۲۱۵۵	۱۲۰	۳۵۵۷	۵ >	۲۴	۷
۱۸	۲۳۳۷	۱۰۶	۶۰۳	۶۴۰	۹	۵ >
۱۹	۹۱۸	۵ >	۶۱	۵ >	۵ >	۵ >
۲۰	۵۸۰	۵ >	۲۴۰	۲۷۴	۵ >	۵ >
۲۱	۵۰۴	۵ >	۸۶	۱۰۰	۵ >	۵ >
۲۲	۳۱۷۳	۵ >	۳۶۷	۲۷۰	۵ >	۵ >

بحث و نتیجه‌گیری

میزان غلظت فتالات‌ها به تفکیک در ایستگاه‌ها بسیار بااهمیت است، زیرا ایستگاه‌های انتخاب‌شده بیشتر ورودی‌های تالاب را شامل می‌شوند. در بررسی‌های انجام‌شده در تالاب انزلی وجود ۶ فتالات محرز شد و بر اساس جدول ۲ در ایستگاه‌های مورد مطالعه تفاوت‌هایی از لحاظ نوع و مقدار فتالات مشاهده گردید. از آنجایی که رودخانه‌های ورودی به تالاب انزلی از شهرهای مختلف عبور می‌کنند و در معرض آلودگی‌های خانگی و صنعتی متفاوت قرار می‌گیرند، این تفاوت‌های مشاهده‌شده منطقی می‌باشد.

طبق جدول ۳، خروجی نهنگ روگا، خروجی پیربازار و شیجان به ترتیب با غلظت ۲۰۳۲۲، ۷۶۳۹ و ۷۲۷۱ میکروگرم بر کیلوگرم بیشترین میزان فتالات‌ها را داشتند. کمترین میزان فتالات‌ها نیز در ایستگاه‌های سیاه‌درویشان، چم‌ثقال و شنبه‌بازار با غلظت‌های به ترتیب ۶۹۹، ۱۱۰۳ و

۱۱۹۵ میکروگرم بر کیلوگرم مشاهده گردید. نتایج حاصل با یافته‌های حسن‌زاده و همکاران (۱۳۹۲ و ۲۰۱۴) که غلظت DEHP و DBP را در آب و رسوبات تالاب انزلی بررسی کردند، مطابقت دارد. طبق مطالعه Hassanzadeh و همکاران (۲۰۱۴) در خصوص وجود و انتشار دی اتیل هگزیل فتالات و دی بوتیل فتالات در ۴۳ نقطه از رسوبات تالاب انزلی، محدوده کلی غلظت دی اتیل هگزیل فتالات و دی بوتیل فتالات به ترتیب ۰/۲۵ تا ۴۳/۱۲ و ۰/۱۲ تا ۱۹/۰۲ میکروگرم بر گرم وزن خشک بود. این دو آلاینده در تمام ۴۳ نمونه وجود داشت و غلظت آن‌ها در مناطق نزدیک به شهرها بیشتر از سایر مناطق بود. غلظت متوسط دی اتیل هگزیل فتالات و دی بوتیل فتالات به ترتیب ۱۵ و ۱۴ برابر بیشتر از سطح ریسک محیط‌زیست که برای DBP و DEHP به ترتیب ۷۰۰ و ۱۰۰۰ میکروگرم بر کیلوگرم است، بود که با نتایج این تحقیق مطابقت دارد. اساس تعیین این مقادیر ریسک محیط زیستی بر پایه حداقل غلظتی است که منجر به بروز خطرات اکولوژیک در محیط آبی می‌شود. مقدار غلظت‌های به‌دست‌آمده در رسوب تالاب بین‌المللی انزلی در مقایسه با پژوهش‌های دانشمندان در خصوص وجود فتالات‌ها در نقاط مختلف دنیا بسیار متفاوت است.

جدول ۳: مجموع فتالات‌های موجود در نمونه رسوب هر ایستگاه.

نام ایستگاه	غلظت کل فتالات‌ها (برحسب میکروگرم بر کیلوگرم) (جمع فتالات‌های DMP, DEP, DIBP, DBP, BBP, DEHP)
۱ هندخاله	۱۹۷۲
۲ پسیخان	۲۳۴۸
۳ پیر بازار	۱۶۷۳
۴ خروجی پیر بازار	۷۶۳۹
۵ جلوتر از تقاطع پسیخان و پیر بازار	۱۹۷۲
۶ شیجان	۷۲۷۱
۷ تقاطع شیجان و پسیخان و پیر بازار	۳۹۱۰
۸ سوسرروگا	۵۴۲۶
۹ خروجی راسته خاله	۵۰۱۷
۱۰ خروجی سوسر روگا	۶۹۷۹
۱۱ خروجی نهنگ روگا به دریا	۴۵۷۲
۱۲ شنبه‌بازار	۱۱۹۵
۱۳ خروجی نهنگ روگا	۲۰۳۲۲
۱۴ نهنگ روگا	۱۶۴۰
۱۵ رودخانه نهنگ روگا بعد از میان پشته	۵۸۲۸
۱۶ تالاب غرب	۳۵۹۹
۱۷ تلاقی رودخانه آبکنار و رودخانه سیاه درویشان	۵۸۶۳
۱۸ ماهروزه بهمبر	۳۵۹۹
۱۹ تلاقی سیاه درویشان و چمقال	۳۸۲۱
۲۰ چمقال	۱۱۰۳
۲۱ سیاه درویشان	۶۹۹
۲۲ خروجی کله سر و سیاه درویشان	۳۸۲۳

غلظت مجاز DBP و DEHP در رسوبات به ترتیب ۷۰ و ۱۱۲۰ میکروگرم بر کیلوگرم است (حسن‌زاده و همکاران، ۱۳۹۲، Net et al. 2015a). حد مجاز برای DEHP موجود در رسوب طبق EPA، ۱۰۰ میکروگرم بر کیلوگرم است و در مطالعه غلظت DEHP در بعضی از ایستگاه‌ها، میزان غلظت به ۲۰ بار بیشتر از حد مجاز می‌رسد. به‌عنوان مثال غلظت DEHP در ایستگاه‌های شماره ۴، ۶/۵ برابر در ۸ و ۱۰ حدود ۵ برابر و در ایستگاه ۱۳ به ۱۳ برابر حد مجاز می‌رسد، غلظت در بعضی ایستگاه‌ها مثلاً ایستگاه ۱۳، خروجی نهنگ‌روگا، ۱۳۴۹۴ میکروگرم بر

کیلوگرم محاسبه شده است. در مورد DBP، مطالعه حاضر نشان داد در برخی نقاط غلظت DBP، ۵ برابر حد استاندارد EPA می باشد. به عنوان مثال غلظت DBP در ایستگاه های شماره ۶، ۱۳، ۱۵ و ۱۷، ۱/۵ تا ۵ برابر حد استاندارد EPA است. بیشترین معضل آلودگی تالاب انزلی از نظر فتالات ها در ایستگاه شماره ۱۳ نهنک روگا مشاهده شد، زیرا این ایستگاه ورودی تمامی رودهایی است که از شهرهای رشت و خمام به تالاب می ریزند و مجموع مقدار انواع فتالات ها در آن به ۲۰۳۲۲ میکروگرم بر کیلوگرم می رسد. این مقدار تقریباً ۲۰ برابر حد مجاز جهانی فتالات است و کمترین غلظت مربوط به ایستگاه شماره ۱۲ (سیاه درویشان) با ۶۹۹ میکروگرم بر کیلوگرم می باشد (جدول ۳).

ایستگاه بعدی از لحاظ میزان فتالات خروجی پیربازار است. رودخانه پیربازار از زرجوب که یکی از آلوده ترین رودخانه های کشور می باشد، منشأ می گیرد. رودخانه زرجوب در مسیر حرکت به سمت پیر بازار دریافت کننده فاضلاب ۱۰ بیمارستان، ۵۲ گرمابه و تعداد ۳۸ واحد صنعتی و کارخانه های متعدد و پساب های اراضی کشاورزی است و تعداد ۶ شهر، ۵ بخش و ۱۸ دهستان و بیش از ۳۰۰ روستا در حوضه این رودخانه وجود دارد (غضبان و زارع خوش اقبال، ۱۳۹۰). بخشی از فاضلاب صنعتی کارخانه های حوضه و تمامی فاضلاب های شهری و روستایی بدون تصفیه به رودخانه تخلیه و باعث آلودگی شدید این رودخانه می شوند که تلفات وسیع آبزیان رودخانه و تالاب انزلی را در مقاطع بحرانی سبب می شود. از طرفی رشد و توسعه شهرها و شهرک های صنعتی بدون مکان یابی صحیح، از عوامل تهدید کننده تالاب انزلی و از منابع مهم آلودگی آب تالاب می باشد، به طوری که از ۳۸ واحد صنعتی آلاینده آب در استان گیلان تعداد ۲۳ واحد در حاشیه تالاب و یا در مسیر رودخانه های آن قرار گرفته اند و نقش آن ها در آلودگی این اکوسیستم حساس به خوبی آشکار است (غضبان و زارع خوش اقبال، ۱۳۹۰).

با توجه به جدول ۴، در این تحقیق مقدار DMP، DEP و BBP مشابه و در محدوده سایر مطالعات ذکر شده است، اما DBP و DEHP در تالاب انزلی از تحقیقات بیان شده در جدول بیشتر است. نتیجه مشابهی در مطالعه حسن زاده و همکاران بر تالاب انزلی به دست آمده است (Hassanzadeh et al., 2014).

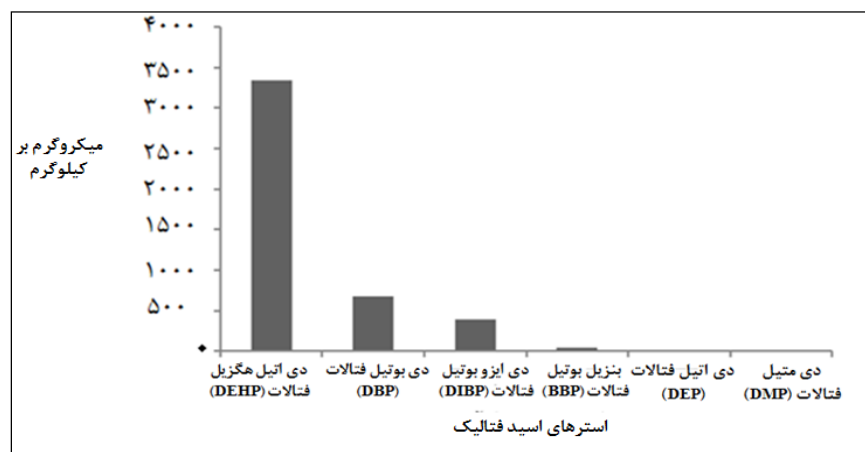
Chen و همکاران (۲۰۱۳) غلظت دی اتیل هگزیل فتالات و دی بوتیل فتالات را در رسوبات بندر کوآسیونگ (Kaohsiung) چین به ترتیب ۰/۴-۳۴/۸ و ۰/۱۳-۱/۳۱ میلی گرم بر کیلوگرم بیان کردند. Sun و همکاران (۲۰۱۳) غلظت ۱۶ فتالات را در رسوبات رودخانه Qiantang چین ۰/۵۹-۶/۷۴ میلی گرم بر کیلوگرم گزارش نمودند. Rushdi و همکاران (۲۰۱۴) غلظت چهار فتالات دی اتیل هگزیل فتالات، دی بوتیل فتالات، دی اتیل فتالات و دی اکتیل فتالات را در رسوبات شط العرب عراق ۳/۸-۱۸۵/۱ میلی گرم بر کیلوگرم بیان کردند. در تحقیق اولیجا در رودخانه ای بوکاتا نیجریه غلظت DIBP را ۱۰۰۰۰ میکروگرم بر کیلوگرم گزارش شد، این در حالی است که در این مطالعه میزان DIBP در بالاترین حد خود در ایستگاه ۱۰، به میزان ۳۱۹۰ میکروگرم بر کیلوگرم به دست آمد (Oyo-Ita et al., 2014).

همان طور که در شکل ۲ مشخص است، بیشترین غلظت استرهای فتالات موجود از نوع BEHP، DBP و DIBP می باشد. در تمامی ایستگاه ها غلظت این سه نوع قابل تأمل است. BEHP با غلظت میانگین ۳۳۳۹/۴ میکروگرم بر کیلوگرم بیشترین فراوانی را در کل ایستگاه های مورد بررسی داشته و DEP و DMP با مجموع غلظت ۱۷/۹ میکروگرم بر کیلوگرم کمترین غلظت را دارا می باشد (شکل ۲). نتیجه مذکور با مطالعات Wang و همکاران (۲۰۱۷) در تالاب های چین، Net و همکاران (۲۰۱۵a) در حوزه ی آبریز شلت و Zheng و همکاران (۲۰۱۴) در دریاچه های پکن که بیان نمودند DEHP بیشترین غلظت را در بین فتالات های اندازه گیری شده داشت، مطابقت دارد. دلیل آن وزن مولکولی نسبتاً زیاد، فشار بخار کم، حلالیت کم در آب و ضریب اکتانول-آب بالاتر می باشد (Wang et al., 2017). یکی از دلایل کمتر بودن DEP و DMP علاوه بر تفاوت در میزان مصرف و به تبع آن ورود به محیط، حلالیت بیشتر و تمایل بیشتر آن ها به فاز محلول است. در این مطالعه ترتیب مقدار میانگین شش فتالات مورد بررسی به صورت DMP>DEP>BBP>DIBP>DBP>DEHP است که سه مورد اول آن با روند مشاهده شده در تحقیق Wang و همکاران (۲۰۱۷)، یعنی DIBP>DBP>DEHP مطابقت دارد.

جدول ۴: مطالعات مربوط به مقدار فتالات ها در رسوبات.

منبع	فتالات (میکروگرم بر کیلوگرم وزن خشک)					مکان مطالعه
	DEHP	BBP	DBP	DEP	DMP	
(Wang et al., 2017)	-۲۹۴/۹ ۳۷/۶۲	ND-۲۸/۴	-۷۱/۲۸ ۱۸/۰۳	ND-۶۰/۱۳	ND-۳۶/۰۴	تالاب‌های استان هیلانگ‌جانگ، چین*
(Selvarej et al., 2015)	۲۷۸	۲/۶۰	۳۵/۵۰	۱۶/۵۰	۱/۶۰	رودخانه کاوری، هند
(Zheng et al., 2014)	ND-۲۷۸	ND-۳۸۰	ND-۵۷۱	۰/۲۰-۸۹/۵	ND-۹۴/۵۰	مخزن گوآنتینگ، چین
(Zheng et al., 2014)	۸۳/۵-۵۷۵۵	ND-۲۷۸	۱۰۲۰-۱۱۱۴	۲/۴۰-۲۰/۰	۲۱/۵۰-۱۳۳	دریاچه شیچاهای، چین
(Zheng et al., 2014)	۲۵۴-۲۰۸۴	۸/۴۰-۲۲۴	۴۴/۹۰-۲۲۵	۲/۳۰-۱۵/۲۰	۳۲/۲-۶۰/۶۰	دریاچه کاخ تابستانی، چین
(Gao et al., 2014)	۲۲۷-۵۶۷	-۹۶/۳۰ ND	۵۸/۱۰-۸۸۱	-۳۸/۲۰ ۲۶/۷۰	-۸۷/۸۰ ۵۲/۲۰	رودخانه سونگ‌هوا، چین
(Hassanzadeh et al., 2014)	۲۵۰-۴۳۱۲۰	-	۱۲۰-۱۹۰۲۰	-	-	تالاب انزلی، ایران
(Sibali et al., 2013)	۶/۵۴-۳۶۶۰	-	۶/۲۷-۵۷/۱	۲/۴۸-۴۴۸۰	۰/۲۲-۱۲/۸۰	رود جاکسکی، افریقای جنوبی
(Srivastava et al., 2010)	ND-۹۴۷	-	ND-۳۱۲	ND-۱۳۷	ND-۳۱۶	رودخانه گمتی، هند
	۵۰۴-۱۳۴۹۴	ND-۱۳۲	۵۸-۳۵۵۷	ND-۲۴	ND-۲۷	مطالعه حاضر*

*مقادیر برحسب وزن‌تر



شکل ۲: میانگین میزان غلظت فتالات‌ها در کل ایستگاه‌ها.

طی بررسی فتالات‌ها در تالاب انزلی مشخص گردید غلظت برخی نظیر DEHP و DBP در بسیاری از نمونه‌ها از حدود مجاز پیشنهادی توسط سازمان‌های معتبر بین‌المللی بیشتر بود. ایستگاه خروجی نهنک‌روگا دارای بیشترین مقدار این گروه از ترکیبات بود که به دلیل ورود آن به دریای خزر قابل اهمیت می‌باشد.

با توجه به این که غلظت‌های به‌دست‌آمده در تالاب انزلی بیشتر از محدوده خطر محیط زیستی می‌باشد، راه یافتن این ترکیبات به بدن آبزیان منطقه و در نهایت انسان، می‌تواند عامل ایجاد اختلالات تولیدمثلی از جمله عقیمی جنس نر و تغییر جنسیت و حرکت به سمت تک‌جنسی در بی‌مهرگان آبی گردد و مرگ آبزیان با عقیم شدن و از بین رفتن موجودات تالاب و در نهایت خود تالاب را در پی داشته باشد. لذا اتخاذ یک راهکار عملی و مؤثر شامل ممانعت از ورود فاضلاب‌های خانگی و پساب‌های صنعتی تصفیه نشده به داخل رودخانه‌ها و متعاقب آن تالاب انزلی، برای

کنترل ورود انواع استرهای فتالات به منظور جلوگیری از صدمات جدی بسیار ضروری است. ضمناً پایش سالانه این ترکیبات در آب و رسوب تالاب پیشنهاد می‌گردد.

منابع

- توکلی، ب. و ثابت‌رفتار، ک.، ۱۳۸۲. ارزیابی آثار توسعه (EIA) جاده کنارگذر انزلی. محیط‌شناسی. ۲۹ (۳۲): ۲۶-۲۱.
- حسن‌زاده، ن.، اسماعیلی ساری، ع.، خدابنده، ص. و بهرامی فر، ن.، ۱۳۹۲. بررسی غلظت دی اتیل هگزیل فتالات و دی بوتیل فتالات در آب‌های سطحی تالاب انزلی. مجله دانشگاه علوم پزشکی مازندران، ۲۴ (۱۱۷): ۲۱۳-۲۰۴.
- سرتاج، م.، فتح‌الهی دهکردی، ف. و فیلی زاده، ی.، ۱۳۸۴. بررسی روند انتشار و تجمع فلزات سنگین (Cr, Cd, Zn, Pb, Ni) در رسوبات تالاب انزلی. مجله منابع طبیعی ایران، ۵۸ (۳): ۶۳۴-۶۳۳.
- غضبان، ف. و زارع خوش‌اقبال، م.، ۱۳۹۰. بررسی منشأ آلودگی فلزات سنگین در رسوبات تالاب انزلی (شمال ایران). محیط‌شناسی، ۵۷ (۹۰): ۶۵-۴۵.
- Abdel Daiem, M. M., Rivera-Utrilla, J., Ocampo-Pérez, R., Méndez-Díaz, J. D. and Sánchez-Polo, M., 2012. Environmental impact of phthalic acid esters and their removal from water and sediments by different technologies—a review. *Journal of Environmental Management*, 109:164-178.
- Ayranci, E. and Bayram, E., 2005. Adsorption of phthalic acid and its esters onto high-area activated carbon-cloth studied by in situ UV-spectroscopy. *Journal of Hazardous Materials*, 122 (1–2): 147-53.
- Brar, S. K., Verma, M., Tyagi, R. D., Valéro, J. R. and Surampalli, R. Y., 2009. Concurrent degradation of dimethyl phthalate (DMP) during production of *Bacillus thuringiensis* based biopesticides. *Journal of Hazardous Materials*, 171 (1–3):1016-23.
- Caldwell, J. C., 2012. DEHP: genotoxicity and potential carcinogenic mechanisms- a review. *Mutation Research. Reviews*, 751(2): 82-157.
- Cases, V., Alonso, V., Argandoña, V., Rodriguez, M. and Prats, D., 2011. Endocrine disrupting compounds: A comparison of removal between conventional activated sludge and membrane bioreactors. *Journal of Desalination*, 272(1–3): 240-5.
- Chaler, R., Cantón, L., Vaquero, M. and Grimalt, J. O., 2004. Identification and quantification of n-octyl esters of alkanolic and hexanedioic acids and phthalates as urban wastewater markers in biota and sediments from estuarine areas. *Journal of Chromatography A*, 1046(1–2): 203-10.
- Chen, C. W., Chen, C. F. and Dong, C. D., 2013. Distribution of phthalate esters in sediments of Kaohsiung Harbor, Taiwan. *Soil Sediment Contamination*, 22 (2), 119–131.
- Clara, M., Windhofer, G., Hartl, W., Braun, K., Simon, M., Gans, O., Scheffknecht, C. and Chovanec, A., 2010. Occurrence of phthalates in surface runoff, untreated and treated wastewater and fate during wastewater treatment. *Chemosphere*, 78(9):1078-84.
- Ceresana., 2013. Market study: plasticizers (3rd edition). Data available from: <http://www.ceresana.com/en/market-studies/additives/plasticizers/ceresana-market-study-lasticizers.html>
- Dargnat, C., Blanchard, M., Chevreuil, M. and Teil, M. J., 2009. Occurrence of phthalate esters in the Seine River estuary (France). *Hydrological Processes*, 23:1192–1201.
- Deblonde, T., Cossu-Leguille, C. and Hartemann, P., 2011. Emerging pollutants in wastewater: A review of the literature. *International Journal of Hygiene and Environmental Health*, 214(6): 442-8.
- Erythropel, H. C., Maric, M. and Cooper, D. G., 2012. Designing green plasticizers: Influence of molecular geometry on biodegradation and plasticization properties. *Chemosphere*, 86(8): 759-66.
- Fang, C. R., Long, Y. Y. and Shen, D. S., 2009a. Comparison on the removal of phthalic acid diesters in a bioreactor landfill and a conventional landfill. *International Journal of Bioresource Technology*, 100(23): 5664-70.
- Fang, C. R., Long, Y. Y., Wang, W., Feng, H. J. and Shen, D. S., 2009b. Behavior of dibutyl phthalate in a simulated landfill bioreactor. *Journal of Hazardous Materials*, 167(1–3): 186-92.

- Fang, C. R., Yao, J., Zheng, Y. G., Jiang, C. J., Hu, L. F., Wu, Y. Y. and Dongsheng, S., 2010.** Dibutyl phthalate degradation by *Enterobacter* sp. T5 isolated from municipal solid waste in landfill bioreactor. *International Biodeterioration and Biodegradation Journal*, 64(6): 442-6.
- Gao, D., Li, Z., Wen, Z. and Ren, N., 2014.** Occurrence and 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.
- 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.
- Heudorf, U., Mersch-Sundermann, V. and Angerer, J., 2007.** Phthalates: Toxicology and exposure. *International Journal of Hygiene and Environmental Health*, 210(5): 623.
- Jafari, N., 2009.** Ecological integrity of wetland, their functions and sustainable use. *Journal of Ecology and the Natural environment*, 1: 45–54.
- Julinová, M. and Slavík, R., 2012.** Removal of phthalates from aqueous solution by different adsorbents: A short review. *Journal of Environmental Management*, 94(1): 13-24.
- Kastner, J., Cooper, D. G., Marić, M., Dodd, P. and Yargeau, V., 2012.** Aqueous leaching of di-2-ethylhexyl phthalate and “green” plasticizers from poly (vinyl chloride). *Journal of the Total Environment*, 432: 357-64.
- Liao, C. S., 2010.** Biodegradation of di-n-butyl phthalate in a soil microcosm. *Journal of Environmental Science and Health B*, 45:366-371.
- Liao, C. S., Chen, L. C., Chen, B. S. and Lin, S. H., 2010.** Bioremediation of endocrine disruptor di-n-butyl phthalate ester by *Deinococcus radiodurans* and *Pseudomonas stutzeri*. *Chemosphere*, 78(3): 342-6.
- Liu, H., Cui, K. Y., Zeng, F., Chen, L. X., Cheng, Y. T., Li, H. R., Li, S. C., Zhou, X., Zhu, F., Ouyang, G. F., Luan, T. G. and Zeng, Z. X., 2014.** Occurrence and distribution of phthalate esters in riverine sediments from the Pearl River Delta region, South China. *Marine Pollution Bulletin*, 83(1):358–365.
- Martin, J., Camacho-Muñoz, D., Santos, J. L., Aparicio, I. and Alonso, E., 2013.** Determination of priority pollutants in aqueous samples by dispersive liquid–liquid microextraction. *Analytical Chimica Acta*, 773:60-67.
- Méndez-Díaz, J. D., Abdel Daiem, M. M., Rivera-Utrilla, J., Sánchez-Polo, M. and Bautista-Toledo, I., 2012.** Adsorption/bioadsorption of phthalic acid, an organic micropollutant present in landfill leachates, on activated carbons. *Journal of Colloid and Interface Science*, 369(1): 358-65.
- 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., Rabodonirina S., Sghaier R.B., Dumoulin D., Chbib C., Tlili I. and Ouddane B., 2015c.** 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.
- Niu, L., Xu, Y., Xu, C., Yun, L. X. and Liu, W. P., 2014.** Status of phthalate esters contamination in agricultural soils across China and associated health risks. *Environmental Pollution*, 195:16–23.
- Oliver, R., May, E. and Williams, J., 2007.** Microcosm investigations of phthalate behaviour in sewage treatment biofilms. *Journal of Science of the Total Environment*, 372(2–3): 605-14.
- Oyo-Ita, O. E., Ekpo, B.O., Oyo-Ita, I. O. and Offem, J. O., 2014.** Phthalates and Other Plastic Additives in Surface Sediments of the Cross River System, S.E. Niger Delta, Nigeria: Environmental Implication, *Environment and Pollution*, 3 (1):60-72.
- Planello, R., Herrero, O., Martinez-Guitarte, J. L. and Morcillo, G., 2011.** Comparative effects of butyl benzyl phthalate (BBP) and di(2ethylhexyl) phthalate (DEHP) on the aquatic larvae of *Chironomus riparius* based on gene

expression assays related to the endocrine system, the stress response and ribosomes. *Aquatic Toxicology*, 105(1-2):62-70.

Roslev, P., Vorkamp, K., Aarup, J., Frederiksen, K. and Nielsen, P. H., 2007. Degradation of phthalate esters in an activated sludge wastewater treatment plant. *International Journal of Water Research*, 41(5): 969-76.

Rushdi, A. I., DouAbul, A. A. Z., Simoneit, B. R. T., El-Mubarak, A. H., Al-Mutlaq, K.F., Qurban, M. and Gon M. A., 2014. Nonpolar lipid tracers in sediments from the Shatt al-Arab River of Iraq and the northwestern Arabian Gulf. *Arabian Journal of Geosciences*, 7 (12): 5495-5508.

Sampson, J. and De Korte, D., 2011. DEHP plasticised PVC: relevance to blood services. *Transfusion Medicine*, 21:73-83.

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.

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: Toxic and Hazardous Substances and Environmental Engineering*, 48 (11): 1365-1377.

Srivastava, A., Sharma, V.P., Tripathi, R., Kumar, R., Patel, D. K. and Mathur, P. K., 2010. Occurrence of phthalic acid esters in Gomti River Sediment, India. *Environmental Monitoring and Assessment*, 169 (1-4): 397-406.

Sun, K., Jin, J., Keiluweit, M., Kleber, M., Wang, Z. and Pan, Z., 2012. Polar and aliphatic domains regulate sorption of phthalic acid esters (PAEs) to biochars. *International Journal of Bioresource Technology*, 118(0): 120-7.

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 Materials*, 248: 142-149.

U.S. Environmental Protection Agency. Integrated Risk Information System (IRIS). 1990. Dibutyl phthalate, (1990) <http://www.epa.gov/iris/subst/0038.html>.

Wang, H., Liang, H. and Gao, D., 2017, Occurrence and distribution of phthalate esters (PAEs) in wetland sediments. *Journal of Forestry Research*, pp. 1-8.

Wen, G., Ma, J., Liu, Z. Q. and Zhao, L., 2011. Oxidative degradation of organic pollutants in aqueous solution using zero valent copper under aerobic atmosphere condition. *Journal of Hazardous Materials*, 195: 371-7.

Wu, D., Mahmood, Q., Wu, L. and Zheng, P., 2008. Activated sludge-mediated biodegradation of dimethyl phthalate under fermentative conditions. *Journal of Environmental Sciences*, 20 (8): 922-926.

Wu, Q., Liu, H., Ye, L.S., Li, P. and Wang, Y.H., 2013. Biodegradation of Di-n-butyl phthalate esters by *Bacillus* sp. SASHJ under simulated shallow aquifer condition. *International Biodeterioration and Biodegradation Journal*, 76 (0):102-7.

Zhao, R. S., Wang, X., Yuan, J. P. and Lin, J. M., 2008. Investigation of feasibility of bamboo charcoal as solid-phase extraction adsorbent for the enrichment and determination of four phthalate esters in environmental water samples. *Journal of Chromatography A*, 1183 (1-2):15-20.

Zeng, F., Cui, K. Y., Xie, Z. Y., Wu, L. N., Liu, M., Sun, G. Q., Lin, Y. J., Luo, D. L. and Zeng, Z. X., 2008. Phthalate esters (PAEs): emerging organic contaminants in agricultural soils in peri-urban areas around Guangzhou, China. *Environmental Pollution*, 156(2):425-434. doi:10.1016/j.envpol. 2008.01.045

Zheng, Z., Zhang, H., He, P. J., Shao, L. M., Chen, Y. and Pang, L., 2009. Co-removal of phthalic acid esters with dissolved organic matter from landfill leachate by coagulation and flocculation process. *Chemosphere*, 75(2):180-186.

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. *Journal of Science of the Total Environment*, 476: 107-113.

