

Concentration of Phthalate Esters in Polyethylene Terephthalate Bottled Drinking Water in Different Storage Conditions

Zabihollah Yousefi¹,
Esmaeil Babanezhad²,
Reza Ali Mohammadpour³,
Alireza Ala⁴

¹ Professor, Department of Environmental Health Engineering, Faculty of Health, Mazandaran University of Medical Sciences, Sari, Iran

² Assistant Professor, Department of Environmental Health Engineering, Faculty of Health, Mazandaran University of Medical Sciences, Sari, Iran

³ Associate Professor, Department of Biostatistics, Faculty of Health, Mazandaran University of Medical Sciences, Sari, Iran

⁴ MSc Student in Environmental Health Engineering, Faculty of Health, Mazandaran University of Medical Sciences, Sari, Iran

(Received June 11, 2018 ; Accepted October 31, 2018)

Abstract

Background and purpose: Consumption of bottled water is increasing in the world and there are many concerns about the migration of phthalate esters into bottled water. These compounds are risky for consumers. This study investigated the concentration of phthalate esters in bottled water in polyethylene terephthalate containers in different storage conditions.

Materials and methods: Bottled water samples were stored in different conditions and then the phthalate esters were analyzed by gas extraction liquid-liquid-aqueous extraction (ALLME) method and gas chromatography-mass spectrometer (GC-MS). Data analysis was done in SPSS V24.

Results: Findings showed that the average concentrations of 5 phthalate esters (DEHP, DBP, DIBP, DEP, and DMP) in different conditions increased by an average of 392.84% compared to the initial levels in control samples. Diethylhexyl phthalate (DEHP) concentrations in bottles of drinking water incubated at 42°C for 15 days and 25°C for 75 days were 10.33 and 9.62 ppb, respectively, which were higher than the limits.

Conclusion: Current research showed increased concentration of phthalate esters in water samples in different storage conditions. High temperatures and prolonged storage time were found to influence the migration of phthalate esters. Therefore, PET packaging is not suggested for drinking water to be kept in higher temperatures and longer storage times.

Keywords: phthalate esters, polyethylene, bottled water, storage conditions

J Mazandaran Univ Med Sci 2018; 28 (167): 110-120 (Persian).

* Corresponding Author: Alireza Ala- Faculty of Health, Mazandaran University of Medical Sciences, Sari, Iran
(E-mail: ala_alireza@yahoo.com)

تعیین غلظت استرهاي فتالات در آب های بطری شده در ظروف پلی اتیلن ترفتالات (PET) تحت شرایط مختلف نگهداری

ذیبیح الله یوسفی^۱

اسماعیل بابانژاد^۲

رضاعلی محمد پور^۳

علیرضا علا^۴

چکیده

سابقه و هدف: مصرف آب های بطری شده در دنیا رو به افزایش است و نگرانی های زیادی در زمینه مهاجرت استرهاي فتالات به درون آب های بطری شده وجود دارد. این ترکیبات برای مصرف کنندگان مخاطره آمیز است. در این مطالعه غلظت استرهاي فتالات در آب های بطری شده در ظروف پلی اتیلن ترفتالات تحت شرایط مختلف نگهداری تعیین و بررسی شد.

مواد و روش ها: نمونه های آب بطری شده در شرایط مختلف، نگهداری و سپس استرهاي فتالات پس از استخراج با روش میکرو استخراج مایع- مایع کمک شده با هوا (ALLME) توسط کروماتو گرافی گازی- طیف سنج جرمی (GC-MS) آنالیز و اندازه گیری شدند. تجزیه و تحلیل آماری داده ها به وسیله نرم افزار SPSS نسخه ۲۴ انجام گرفت.

یافته ها: نتایج این تحقیق نشان می دهد که میانگین ۵ استر فتالات (DEHP,DBP,DIBP,DEP,DMP) مورد بررسی در شرایط مختلف نسبت به سطح اولیه آن در نمونه های شاهد به طور متوسط ۳۹۲/۸۴ درصد افزایش داشته است. دی اتیل هگزیل فتالات (DEHP)، در بطری های آب آشامیدنی که در معرض ۱۵ روز نگهداری در دمای انکوباتور (۴۲°C) و ۷۵ روز نگهداری در دمای انکوباتور (۲۵°C)، قرار گرفته بودند به ترتیب ۱۰/۳۳ و ۹/۶۲ ppb و بالاتر از حد مجاز بود.

استنتاج: غلظت استرهاي فتالات اندازه گیری شده در آب تحت تاثیر شرایط مختلف نگهداری مختلف افزایش یافت. دمای بالا و افزایش مدت زمان نگهداری تاثیر بیشتری در مهاجرت استرهاي فتالات داشته اند. بنابراین استفاده از ظروف PET برای بسته بندی آب های بطری شده جهت نگهداری در دمای بالا و زمان نگهداری طولانی مدت مناسب نیست.

واژه های کلیدی: استرهاي فتالات، پلی اتیلن، آب های بطری شده، شرایط نگهداری

مقدمه

نگرانی هایی که در زمینه کیفیت آب لوله کشی، کمبود آب در مناطق مختلف خصوصاً در طول دوره های گرم سال، حضور ترکیبات جانبی ناشی از گندزدایی در آب

هر ساله در دنیا بیش از ۱/۸ میلیون نفر در اثر بیماری های ناشی از آب می میرند و این به یکی از شایع ترین و مهم ترین علل مرگ و میر تبدیل شده است (۱،۲).

۱) این مقاله حاصل طرح تحقیقاتی شماره ۶۱۸۳ است که توسط معاونت تحقیقات و فناوری دانشگاه علوم پزشکی مازندران تأمین شده است.

مولف مسئول: علیرضا علا

- ساری: دانشگاه علوم پزشکی مازندران، دانشکده بهداشت

۱. استاد، گروه مهندسی بهداشت محیط، دانشکده بهداشت، دانشگاه علوم پزشکی مازندران، ساری، ایران

۲. استادیار، گروه مهندسی بهداشت محیط، دانشکده بهداشت، دانشگاه علوم پزشکی مازندران، ساری، ایران

۳. دانشیار، گروه آمار زیستی، دانشکده بهداشت، دانشگاه علوم پزشکی مازندران، ساری، ایران

۴. دانشجوی کارشناسی ارشد مهندسی بهداشت محیط، دانشکده بهداشت، دانشگاه علوم پزشکی مازندران، ساری، ایران

۵) تاریخ دریافت: ۱۳۹۷/۳/۲۱ تاریخ ارجاع جهت اصلاحات: ۱۳۹۷/۳/۲۱ تاریخ تصویب: ۱۳۹۷/۸/۹

آنتری آندروژنی، تغییر در کارکرد و ساختار سلول‌های سرتولی بیضه، کاهش تعداد و کیفیت تحرک اسپرم‌ها در جنس نر و تغییر در مقادیر هورمون‌های استروئیدی جنس ماده، بلوغ زودرس، زایمان زودرس و مرگ جنین می‌گردد(۱۰،۷). استفاده از استرهای فتالات در بسیاری از محصولات در اروپا و امریکا به دلیل مضرات آن حذف شده است و EPA نیز فتالات‌ها را در لیست مواد شیمیایی دارای اولویت تحت بررسی قرار داده است(۱۱). برای استخراج فتالات‌ها روش‌های گوناگونی وجود دارد که از جمله آن‌ها روش میکرو استخراج فاز جامد (Solid Phase Micro Extraction) SPME (۱۲)، میکرو استخراج مایع مایع پخشی DLLME (۱۳)، میکرو VALLME (Vortex-assisted liquid-liquid micro extraction) و سرانجام در سال ۲۰۱۲ با ابداع یک روش میکرو استخراج آسان و سریع به نام AALLME (Air assisted liquid-liquid micro extraction) مشکلات مربوط به سایر روش‌ها مرتفع شد. در این روش حجم بسیار کمی در حد چند میکرولیتر از حلال آلی به عنوان حلال استخراج کننده به جای حلال پخش کننده استفاده می‌شود(۱۴). روش ALLME یک روش سریع، کار آمد، بهینه، ساده و موثر و با حجم کم حلال مصرفی می‌باشد(۱۵،۱۶). زمانی که فتالات‌ها به عنوان پلاستی سایز استفاده می‌شوند، آن‌ها با ساختار پلیمر پیوند برگشت ناپذیر تشکیل نمی‌دهند، زیرا پیوند بین استرهای فتالات با زنجیره پلیمر از نوع شیمیایی (کووالانسی) نیست و تنها به طور فیزیکی و برگشت‌پذیر، با ساختار پلیمر ارتباط برقرار می‌کنند. بنابراین ممکن است تحت شرایط و استرس‌های فیزیکی، از ساختار پلیمر جدا شده و به داخل محتويات بسته‌بندی مهاجرت یافته و موجب ایجاد مخاطراتی برای سلامت انسان و محیط زیست شوند(۱۷). استرهای فتالیک اسید که به طور معمول به آن‌ها فتالات می‌گویند، ترکیبات صنعتی هستند با وزن

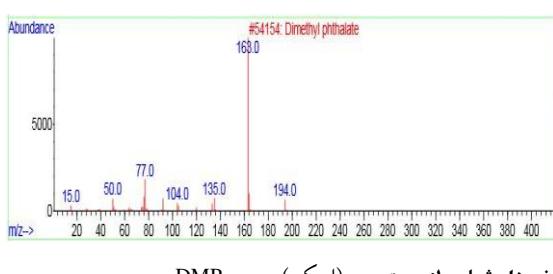
و تغییر در عادات مصرف کننده به ویژه در سال‌های اخیر وجود دارد، از دلایل افزایش و گسترش مصرف آب‌های بطی شده در جهان است(۳). یکی از مهم‌ترین اولویت‌های اجرایی در کشورها، استفاده بهینه از منابع آب آشامیدنی از طریق جایگزین نمودن روش‌های نوین تامین آب، از جمله استفاده از صنایع بسته‌بندی به جای شبکه توزیع آب شهری است و امروزه آب بسته‌بندی شده به عنوان یک کالای ضروری برای جامعه بین‌المللی مطرح است(۴). مواد به کار رفته در ساخت بطی‌های آب در کشورهای مختلف متفاوت است، اما معمولاً بیشترین ماده مورد استفاده در ساخت آن پلی‌اتیلن تر فتالات (PET) می‌باشد که دارای برخی از ترکیبات سمی و خطرناک مانند فنالیک اسیدها و فلزات سنگین است که در برخی موارد این ترکیبات وارد آب می‌شوند و تهدیدی هستند برای سلامتی انسان(۵). استرهای فتالات (PAEs) Phthalate Acid Esters ترکیبات سنتری هستند که به عنوان عامل نرم کننده و روان‌کننده برای ساخت مواد پلاستیکی به پلیمرهای پلی‌اتیلن تر فتالات (PET) اضافه می‌شوند. فتالات‌ها در بسیاری از محصولات شامل بسته‌بندی مواد غذایی، مواد آرایشی بهداشتی، اسباب بازی کودکان، تجهیزات پزشکی و... استفاده می‌شود(۶،۷). نگرانی‌ها و سوالات زیادی در زمینه امکان مهاجرت ترکیبات شیمیایی از مواد به کار رفته در ساخت ظروف پلی‌اتیلن تر فتالات به داخل آب و غذای بسته‌بندی شده در آن وجود دارد، شرایط نامناسب (درجه حرارت بالا، نور خورشید، انجماد و...) و طول زمان نگهداری از دلایل مهاجرت این مواد به محتويات داخل این ظروف مطرح است(۸،۹). در مطالعات زیادی حضور ترکیبات مختلط کننده عملکرد Endocrine Disruption Compounds (EDCs) که مولد فعالیت هورمون استروژن در انسان هستند، در محتويات بطی‌های پلی‌اتیلن تر فتالات (PET) گزارش شده است(۹،۸). فتالات‌ها با اتصال به گیرنده‌های هورمونی در بدن منجر به بروز فعالیت‌های

فتالات، دی بوتیل فتالات و دی اتیل هگزیل فتالات در لیست مواد بسیار خطرناک و سمی برای سیستم تولید مثل (B1) قرار دارند^(۳۱). سازمان محیط زیست و بهداشت کانادا بر لزوم پایش سطح دی اتیل هگزیل فتالات در مواد غذایی در تماس با محصولات پلی اتیلن ترفتالات تأکید کرده‌اند. میزان میزان (Maximum contaminant level) MCL و میزان (Maximum contaminant level goals) MCLG مجموعه قوانینی است که EPA در مورد آلاینده‌های شیمیایی آب تعیین کرده است. به جز دی اتیل هگزیل فتالات، در مورد دیگر فتالات‌ها میزان MCL در آب‌های آشامیدنی تعیین نشده است. بر اساس قوانین EPA در مورد دی اتیل هگزیل فتالات، MCLG برابر صفر است و میزان MCL دی اتیل هگزیل فتالات در آب‌های آشامیدنی ۶ میکروگرم در لیتر تعیین شده است^(۳۲). هم‌چنین WHO و EU سقف مجاز ۸ میکروگرم در لیتر دی اتیل هگزیل فتالات را در آب‌های آشامیدنی تعیین کرده‌اند^(۳۳). مقررات کمیسیون اروپا استفاده از استرهای فتالات را در بسته‌بندی‌های مواد غذایی مجاز ندانسته ولی فتالات‌ها در بسته‌بندی‌های پلی اتیلن ترفتالات و آب‌های بطری شده در مطالعات مختلف شناسایی شده‌اند^(۳۴). مطابق استاندارد ملی ایران به شماره ۱۰۵۳ ویژگی‌های فیزیکی و شیمیایی آب آشامیدنی حداکثر مجاز میزان دی (۲-اتیل هگزیل) فتالات (DEHP) ۰/۰۰۸ میلی‌گرم در لیتر می‌باشد^(۳۵). با توجه به رشد روز افزون صنایع شیمیایی در کشورهای توسعه یافته و در حال توسعه، مواد شیمیایی جزء لایفک زندگی انسان به شمار می‌آیند و بدین ترتیب ارزیابی میزان خطرات ناشی از مواجهه با این ترکیبات در زندگی بشر از اولویت‌های اصلی بر اساس اصول توسعه پایدار قرار می‌گیرد^(۳۶). علی‌رغم مطالعات زیادی که در این زمینه انجام پذیرفته، ولی هنوز ابهامات فراوانی در مورد خطرات ناشی از مصرف این آب‌ها در گروههای مختلف سنی وجود دارد. در این مطالعه با بررسی تاثیر شرایط نگهداری بر میزان آزاد سازی استرهای فتالات در

مولکولی کم که شامل دی‌متیل فتالات (DMP)، دی‌اتیل فتالات (DEP)، دی‌ان بوتیل فتالات (DNBP)، بوتیل بنزیل فتالات (BBP)، دی اتیل هگزیل فتالات بوتیل (DEHP)، دی‌ایزو بوتیل فتالات (DIBP) و ان‌اکتیل فتالات می‌باشند^(۱۸). استرهای فتالات از نرم‌کننده‌های رایج در تولید PET هستند که با ورود به داخل بدن انسان موجب خطراتی برای سلامتی انسان شامل سرطان سینه، مشکلات هورمونی و تولید مثل، چاقی و اختلال در عملکرد آنژیم‌هایی که در بلوغ سلول‌های جنسی نقش دارند می‌شوند^(۱۹). برخورد مزمن با استرهای فتالات در بروز انواع سرطان پستان در بانوان و سرطان پروستات در آقایان^(۲۰)، اختلال در سنتز و فعالیت هورمون‌های داخلی (آنثی‌آندروژنیک)، اثر روی عملکرد غده تیروئید، فعالیت تراتوژنیک و موتاژنیک، عقیم شدن^(۲۱)، بروز هایپرآکتیویتی در کودکان، چاقی، ازدیاد پروکسی زوم، آسیب به کبد و آلرژی نقش دارند^(۲۲-۲۷). میزان آسیب‌های ناشی از این مواد به دوز و میزان تماس با این مواد وابسته می‌باشد^(۲۸).

پروفایل سمی استرهای فتالات موجب شده است مطالعات زیادی در زمینه تاثیر آن بر سلامت انسان صورت پذیرد. دی اتیل هگزیل فتالات، دی بوتیل فتالات و بوتیل بنزیل فتالات براساس طبقه‌بندی انجام شده توسط انسیتیو سلامت و محیط آمریکا در گروه ۱ (ترکیبات نگران‌کننده‌ای که می‌توانند در غدد درونریز و متابولیسم بدن اختلال ایجاد کنند) جای گرفتند^(۲۹). IARC (International Agency for Research on Cancer) IRIS (International Risk Information System) که سیستم‌هایی وابسته به سازمان حفاظت محیط زیست آمریکا است، دی اتیل هگزیل فتالات را در گروه ترکیبات احتمالاً سرطان‌زا برای انسان (B2) طبقه‌بندی کرده‌اند^(۳۰). در طبقه‌بندی که REACH (Registration Evaluation Authorization and Restriction of Chemical Substances) برای ترکیبات شیمیایی انجام داد، استرهای فتالات شامل بوتیل بنزیل

شرایط یکسان اعمال شده است. تاثیر هر یک از شرایط محیطی شامل دمای انکوباتور (42°C و 25°C) به عنوان دمای نمایانگر دمای محیط و همچنین دمای انجماد (-18°C), دمای یخچال (4°C) و نور خورشید ($23\pm 2^{\circ}\text{C}$) در آزادسازی استرهای فتالات از بطری‌های PET به درون آب‌های بطری شده مورد بررسی قرار گرفت. برای انجام روش AALLME ابتدا ۵ میلی‌لیتر از آب مورد نظر را داخل یک فالکون با انتهای مخروطی ریخته، سپس به وسیله سرنگ کروماتوگرافی، مایع با کارایی بالا (HPLC)، ۶۰ میکرولیتر کلروفرم که حلال فتالات‌ها است را برداشت و ۱۰ بار در نمونه آب مورد نظرمان پر و خالی کرده تا تمام کلروفرم با تمام آب مخلوط شده و بتواند استرهای فتالات را که به داخل آب مهاجرت کرده، استخراج کند. کلروفرم سنگین‌تر از آب است و به وسیله سانتریفیوژ کردن با سرعت ۵۰۰۰ دور در دقیقه ته نشین شد. سپس ۱ میکرولیتر از کلروفرم ته نشین شده در ته فالکون را با سرنگ مخصوص GC برداشت و جهت سنجش و آنالیز غلظت ترکیبات مورد نظر به دستگاه GC-MS تزریق شد. تجزیه‌های کروماتوگرافی GC-MS (Agilent Technologies بر روی دستگاه 7890A, 5975c inert MSD detector) پژوهش از تزریق کننده در حالت split ratio = 2:1 استفاده شد. بهترین نسبت جرم به بار (m/z) برای ۱۶۳ DMP شد. نمودار شماره ۱ و برای DEHP (نمودار شماره ۲) و سایر فتالات‌های مورد بررسی ۱۴۹ بود (جدول شماره ۱) که جهت تعیین مقدار آن‌ها مورد استفاده قرار گرفت. تجزیه و تحلیل آماری داده‌ها به وسیله نرم افزار SPSS نسخه ۲۴ انجام گرفت.

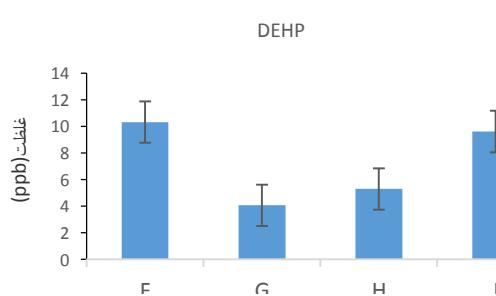


آب‌های بطری شده، مقادیر مهاجرت آن با استفاده از گاز کروماتوگرافی با طیف سنج جرمی (GC-MS) به دلیل دقت بالای آن، آنالیز و اندازه گیری شد. نتایج این تحقیق می‌تواند برای افزایش آگاهی‌های عمومی در نحوه نگهداری و استفاده از آب‌های بطری شده به کار گرفته شود و همچنین در برنامه‌ریزی‌های آینده برای بهبود وضعیت موجود آن مورد توجه قرار گیرد.

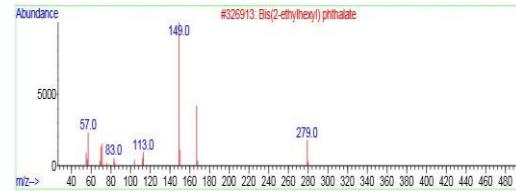
مواد و روش‌ها

این پژوهش در دانشکده بهداشت ساری و با همکاری آزمایشگاه جامع تحقیقاتی شمال کشور در معاونت تحقیقات و فناوری دانشگاه علوم پزشکی مازندران انجام شد. استانداردهای DEHP، DIBP، DEP، DMP و DEHP با خلوص ۹۹/۹ درصد از شرکت مرک آلمان و سیگما-آلدریچ آمریکا تهیه شد. ابتدا با حل کردن جدایگانه هر یک از استرهای فتالات در حلال کلروفرم، استاندارد اولیه هریک با غلظت L 100 mg/L تهیه شد. سپس با مخلوط کردن همه استانداردهای تهیه شده و رقیق‌سازی مخلوط حاصله با کلروفرم، استاندارد مخلوط با غلظت L 100 mg/L تهیه شد. سپس به صورت روزانه با رقیق‌سازی مخلوط حاصله توسط آب با خلوص HPLC استانداردهای رقیق‌تر $20\text{-}1\mu\text{g/L}$ تهیه شدند. آب‌های بطری شده مورد استفاده از ۵ مارک رایج در بازار (سطح شهر) بوده است. ۱۱۰ نمونه بطری PET از آب‌های بطری شده (از نوع ۲۰ گرمی شفاف) که در این پژوهش مورد استفاده قرار گرفت، دارای ظرفیت ۰/۵ لیتر بود. سپس تزریق استانداردها به کروماتوگرافی گازی مجهز به شناساگر جرمی انجام شد. خطی که از تجزیه رگرسیون نمودارهای این استانداردها به دست آمد، ضریب هیستگی را بالای ۹۸ درصد نشان داد. در آزمایشگاه شرایط مختلف نگهداری و عرضه آب‌های بطری شده با توجه به شرایط واقعی آن‌ها در مراکز عرضه و نگهداری در بازار بر روی آن‌ها اعمال شد. در بررسی هر یک از فاکتورهای محیطی، سایر عوامل و

DEHP در نمونه های مورد سنجش که در این شرایط نگهداری شده بودند، ۹/۶۲ ppb بود. این مقدار نیز از مقادیر اعلام شده توسط سازمان های قانون گذار بیشتر بوده است (نودار شماره ۳). میانگین غلظت استرهای فتالات در نمونه هایی که به مدت ۵ روز در دمای یخچال یخچال (۴°C)، دمای انجماد (−۱۸°C)، نور خورشید (دمای ۲۳±۲°C)، دمای انکوباتور (۲۵°C) و دمای انکوباتور (۴۲°C) نگهداری شده بودند، نسبت به سطح اولیه آن در نمونه های شاهد هر یک به ترتیب با ۱۲۱، ۶۳، ۶۳، ۲۳۳، ۷۸ و ۶۲۵ درصد افزایش ۱، ۶۳، ۲/۲۲، ۳/۳۵، ۳/۷۶ و ۷/۲۸ ppb بوده است. مطابق نمودار شماره ۴ در بررسی تاثیر هر یک از عوامل محیطی اعمال شده در میزان مهاجرت استرهای فتالات به داخل آب های بطری شده در مدت زمان نگهداری ۵ روز، دمای انکوباتور (۴۲°C) بیش ترین تاثیر را داشته است. مطابق نمودار شماره ۵ بیش ترین مقدار فتالات اندازه گیری شده به میزان ۸/۶۲ ppb برای DIBP بود. هم چنین میانگین غلظت دی اتیل هگزیل فتالات (DEHP) در دمای ۴۲ درجه سانتی گراد انکوباتور ۸/۱۸ ppb بود. این مقدار از حد مجاز تعیین شده توسط سازمان های قانون گذار بیش تر بوده است. بررسی نمودار شماره ۵ نشان می دهد در بطری های آب آشامیدنی که به مدت ۵ روز در معرض نور خورشید قرار گرفته بودند، دی بوتیل فتالات (DBP) با میانگین غلظت ۵/۸۶ ppb از سایر استرهای فتالات بیش تر بود.



نمودار شماره ۳: مقایسه تاثیر شرایط مختلف نگهداری بر میزان آزادسازی DEHP، F = دمای انکوباتور ۱۵ روز (۴۲°C)، G = مدت زمان نگهداری ۱۵ روز (۲۵°C)، H = مدت زمان نگهداری ۴۵ روز (۲۵°C)، I = مدت زمان نگهداری ۷۵ روز (۲۵°C)



نمودار شماره ۴: جستجوی (اسکن) جرمی DEHP

جدول شماره ۱: Start time m/z و m/z به دست آمده برای استرهای فتالات

m/z	Start time(Minutes)	فتالات
۱۶۳	۷	دی متیل فتالات
۱۴۹	۱۰.۵	دی اتل فتالات
۱۶۹	۲۲۳	ای بوتویل فتالات
۱۶۹	۲۲۳	دی بوتیل فتالات
۱۶۹	۱۶۷	دی اتل هگزیل فتالات

یافته ها

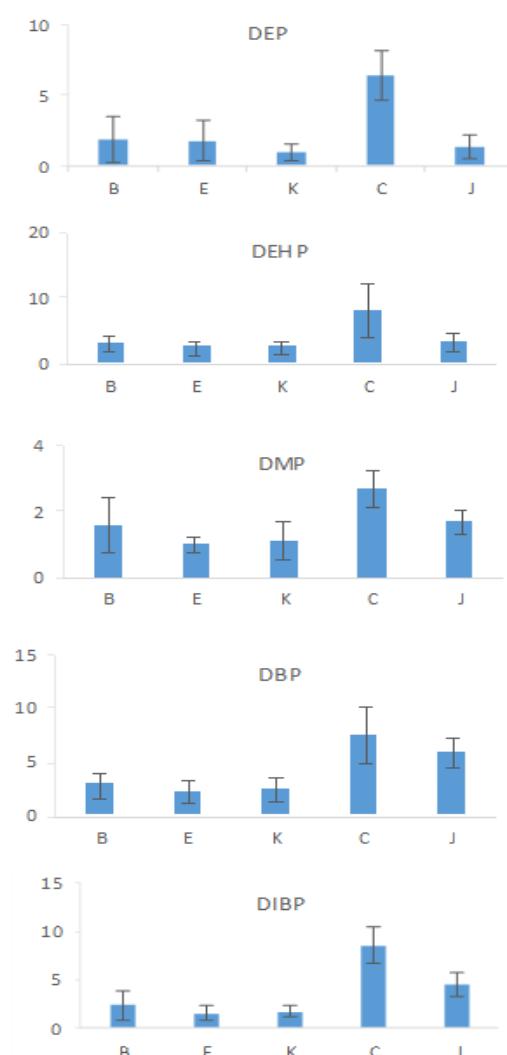
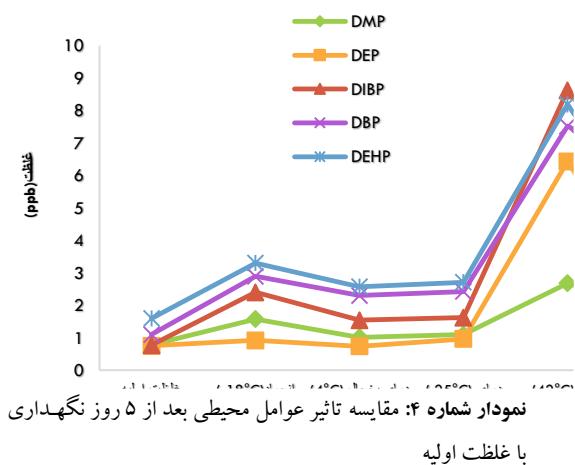
میانگین غلظت اولیه استرهای فتالات در بطری های آب آشامیدنی اندازه گیری شده در هفته اول تولید برای DBP، DMP، DIBP، DEP و DEHP به ترتیب ۰/۷۵، ۰/۷۷، ۱/۱، ۱/۶ و ۸/۶۲ ppb بود. میزان MCL (Maximum contaminant level) از MCLG (Maximum contaminant level goals) مجموعه قوانینی است که EPA در مورد آلاینده های شیمیایی آب تعیین کرده است. به جز دی اتل هگزیل فتالات (DEHP)، در مورد دیگر فتالات ها، میزان MCL در آب های آشامیدنی آن دی اتل هگزیل فتالات را در لیتر تعیین نشده است. بر اساس قوانین EPA در مورد دی اتل هگزیل فتالات، MCLG برابر صفر است و میزان MCL دی اتل هگزیل فتالات در آب های آشامیدنی ۶ میکرو گرم در لیتر تعیین شده است (۳۲). همچنین WHO و EU، سقف مجاز ۸ میکرو گرم در لیتر دی اتل هگزیل فتالات را در آب های آشامیدنی تعیین کرده اند (۳۸). بطری های آب آشامیدنی که در معرض دمای ۲۵°C انکوباتور به مدت ۷۵ روز نگهداری شدند، میانگین غلظت استرهای فتالات در آنها ۸/۵۵ ppb (DEP>DEHP>DIBP>DBP>DMP) بود. DEP با مقدار ۱۲/۶۷ ppb بیش ترین میانگین غلظت را در میان استرهای فتالات آزاد شده در این دما و زمان نگهداری به خود اختصاص داد. میانگین غلظت

در بطری‌های آب آشامیدنی که در معرض دمای ۴۲°C انکوباتور به مدت ۱۵ روز نگهداری شدند، میانگین غلظت استرهای فتالات ۸/۹۹ ppb (DEP>DEHP>DIBP>DBP>DMP) بود.

DEP با مقدار ۱۳/۰۳ ppb بیش ترین میانگین غلظت را در میان استرهای فتالات آزاد شده در این دما و زمان نگهداری به خود اختصاص داد. میانگین غلظت DEHP در نمونه‌های مورد سنجش که در این شرایط نگهداری شده بودند، ۱۰/۳۳ ppb بود (نمودار شماره ۳). این مقدار از مقادیر اعلام شده توسط سازمان‌های قانون‌گذار بیش تر بوده است. تاثیر هر یک از شرایط فوق الذکر در مهاجرت استرهای فتالات به درون آب‌های بطری شده معنی دار بوده است ($p < 0.05$).

بحث

میانگین سطح اولیه استرهای فتالات در آب‌های بطری شده (نمونه‌های شاهد) $1 \mu\text{g/l}$ بود. حد اکثر میزان مجاز آلاینده (MCL) در آب‌های آشامیدنی توسط سازمان جهانی بهداشت (WHO) و سازمان حفاظت از محیط زیست (EPA) تنها برای دی‌اتیل هگزیل فتالات DEHP و به میزان $1 \mu\text{g/l}$ و $6 \mu\text{g/l}$ تعریف شده است. غلظت DEP در تمام نمونه‌های شاهد کمتر از حد مجاز تعیین شده بود. افزایش میزان DEP نسبت به سایر موارد استرهای فتالات در دما و مدت زمان نگهداری بالاتر مشاهده شده است و مقادیر غلظت DEP در مدت زمان نگهداری ۵ روز و شرایط دمایی پایین‌تر نسبت به سایر فتالات‌ها کمتر بوده است. حد اکثر میزان دی‌اتیل هگزیل فتالات (DEHP) در شرایط اعمال شده فوق $10/33 \mu\text{g/l}$ اندازه گیری شده بود و این مربوط به نمونه‌هایی بود که به مدت ۱۵ روز در دمای ۴۲ درجه سانتی گراد انکوباتور نگهداری شده بودند (نمودار شماره ۵). این میزان از حد مجاز تعیین شده توسط سازمان‌های قانون‌گذار بیش تر بوده است. IARC (International Agency for Research on Cancer)



نمودار شماره ۵: نمودارهای میانگین غلظت استرهای فتالات بر حسب در آب‌های بطری شده تحت شرایط محیطی بعد از ۵ روز
 ppb = دمای انجام (–۱۸°C)، E = دمای بیچاره (۴۰°C)، K = دمای انکوباتور (۲۳±۲°C)، C = دمای انکوباتور (۴۲°C)، J = نور خورشید (۲۵°C)

رسیدند که شرایط نامناسب نگهداری بطری‌های آب (۱۰ هفته در دمای 30°C) باعث افزایش غلظت فتالات‌هایی نظیر DEHP، DBP و BBP در آب می‌شود. همچنین مقدار فتالات‌ها در آب بسته‌بندی شده در PET، ۲۰ برابر بیشتر از مقدار فتالات‌ها در آب بسته‌بندی شده در شیشه بود (۳۹).

در سال ۲۰۱۴، زارع جدی و همکاران در دانشگاه علوم پزشکی تهران تحقیقی را درباره مصرف آبمعدنی بسته‌بندی شده در بطری‌های PET انجام دادند. نتایج حاکی از این بود که با گذشت زمان، غلظت هر سه ترکیب، دی‌ای‌تل هگزیل فتالات، دی‌بوتیل فتالات و بوتیل بنزیل فتالات در آب افزایش می‌یابد و بعد از ۱۲ ماه نگهداری غلظت نسبت به هفتة اول تولید به ترتیب $811/8$ ، $2545/2$ و 832 درصد بیشتر شده است. با این حال در کل زمان نگهداری، میزان دی‌ای‌تل هگزیل فتالات از حد مجاز تعیین شده توسط EPA (۶ میکروگرم در لیتر) تجاوز نکرده است (۳۷).

اگرچه میزان DEHP در تحقیق جدی و همکاران نسبت به مقادیر مشاهده شده در این پژوهش کمتر و در حد مجاز اعلام شده است، ولی در یافته‌های این پژوهش، میانگین غلظت دی‌ای‌تل هگزیل فتالات از مقادیر مجاز اعلام شده توسط سازمان‌های قانون‌گذار بیشتر بوده است. در تحقیقی دیگر، Zaater و همکاران در سال ۲۰۱۴، مهاجرت تکپارها و نرم‌کننده‌های بطری‌های PET را در آب معدنی‌های بسته‌بندی شده در ظروف PET اندازه گرفتند (۴۰)، که مهر تاییدی بر نامناسب بودن بطری‌های PET بود. اعمال شرایط نگهداری مختلف بر روی آب‌های آشامیدنی بطری شده نشان داده است در همه موارد از فاکتورهای محیطی اعمال شده، غلظت استرهای فتالات نسبت به سطح اولیه اندازه گیری شده بیشتر بود. تاثیر هر یک از عوامل محیطی شامل افزایش دما، افزایش مدت زمان نگهداری، نور و انجام در میزان مهاجرت استرهای فتالات معنی‌دار بوده است (p < ۰/۰۵). دمای بالا و افزایش مدت زمان نگهداری

که سیستمی وابسته به سازمان حفاظت از محیط آمریکا (EPA) است، از میان استرهای فتالات، فقط دی‌ای‌تل هگزیل را در گروه ترکیبات احتمالاً سرطان‌زا برای انسان (B-2) طبقه‌بندی کرده است. با توجه به بررسی تاثیر هر یک از عوامل محیطی ذکر شده به صورت مجزا در میزان آزاد سازی استرهای فتالات در آب‌های بطری شده و محاسبه میانگین غلظت استرهای فتالات آزاد شده که به داخل آب‌های بطری شده مهاجرت کردند، دمای انکوباتور (42°C) به مدت ۱۵ روز و مدت زمان نگهداری ۷۵ روز در دمای انکوباتور (25°C) هر یک به ترتیب بیشترین تاثیر را در افزایش میزان مهاجرت ویژه استرهای فتالات در آب‌های بطری شده در ظروف پلی‌ای‌تلن ترفتالات داشته‌اند. دمای یخچال (4°C) شرایط مناسب‌تری را برای نگهداری آب‌های بطری شده فراهم آورده بود، به گونه‌ای که کمترین میزان آزادسازی فتالات‌ها در این دما بود. با توجه به واریانس دو جهتی (دو عاملی) داده‌ها که در نرم‌افزار SPSS انجام شد، می‌توان دریافت که شرایط مختلف اعمال شده، تاثیر معنی‌داری در مهاجرت استرهای فتالات دارد ($p < ۰/۰۵$). همچنین تفاوت معنی‌داری بین دماهای مختلف و مدت زمان‌های متفاوت اعمال شده در نگهداری آب‌های بطری شده، وجود دارد. بنابراین می‌توان گفت که با افزایش زمان و افزایش دما، مهاجرت استرهای فتالات افزایش می‌یابد. همچنین بررسی اثر متقابل دما و زمان نشان داده که بین میانگین مهاجرت‌ها تفاوت معنی‌داری وجود دارد و فاکتور دما و زمان، تاثیر مستقیمی بر مهاجرت دارند. در بررسی همگنی شرایط اعمال شده در تاثیر بر آزادسازی فتالات‌ها مشاهده شد که همه شرایط در میزان آزاد سازی پلاستی سایزرهای DEHP، DIBP و DEP شیوه هم عمل کرده‌اند و با قرار گرفتن در یک زیر مجموعه، شرایط مشابه‌تری در آزاد سازی این سه آنالیت بوده‌اند. DEP، DIBP و DEHP فراوان ترین استرهای فتالاتی بودند که در نمونه‌های مورد سنجش یافت شد. Casajuana و همکاران (۲۰۰۳) به این نتیجه

سپاسگزاری

این مقاله حاصل پایان نامه کارشناسی ارشد و طرح تحقیقاتی با عنوان "بررسی اثر شرایط محیطی بر میزان آزاد سازی استرهای فتالات در آب های بطری شده در ظروف پلی اتیلن ترفتالات (PET)" با کد ۱۶۱۸۳ است که با حمایت معاونت تحقیقات و فن آوری دانشگاه علوم پزشکی مازندران در دانشکده بهداشت ساری، گروه مهندسی بهداشت محیط اجرا شده است. از معاونت تحقیقات و فناوری، آزمایشگاه جامع تحقیقاتی، دانشکده بهداشت ساری و همراهی گروه مهندسی بهداشت محیط دانشکده تشك و قدردانی می شود.

(IR.MAZums.REC.96/6183)

تأثیر بیشتری داشته اند و در دمای یخچال (4°C) میزان آزادسازی فتالات ها کمتر بوده است.

غلظت استرهای فتالات اندازه گیری شده در آب تحت تأثیر شرایط نگهداری مختلف افزایش یافته. دمای بالا و افزایش مدت زمان نگهداری تأثیر بیشتری در مهاجرت استرهای فتالات داشته اند. با توجه به بالاتر بودن مقادیر دی اتیل هگزربیل فتالات در بطری های آب نگهداری شده در دمای بالا (42°C) و بعد از زمان نگهداری ۷۵ روز (در دمای 25°C) از حد مجاز تعیین شده توسط سازمان های قانون گذار استفاده از آب های بطری شده ای که در شرایط نامناسب نگهداری شوند، برای کل جامعه و به خصوص گروه های حساس مناسب نیست.

References

1. Krachler M, Shotyk W. Trace and ultratrace metals in bottled waters: survey of sources worldwide and comparison with refillable metal bottles. *Sci Total Environ* 2009; 407(3): 1089-1096.
2. Yousefi Z, Enayati A, Mohammadpoor R. Parasitic Contamination Of Wells Drinking Waterin Mazandaran Province. *Iran J Environ Health Sci Eng* 2009; 6(4): 241-246.
3. Li X, Ying GG, Su HC, Yang XB, Wang L. Simultaneous determination and assessment of 4-nonylphenol, bisphenol A and triclosan in tap water, bottled water and baby bottles. *Environ Int* 2010; 36(6): 557-562.
4. International Bottled Water Association (IBWA). Bottled Water Vs Tap Water. Alexandria: International Bottled Water Association; 2009 [updated cited 25 jun 2014]. Available from: Available from: <http://www.bottledwater.org/health/> bottled-water-vs-tap-water.
5. Arfaeinia H, Nabipour I, Ostovar A, Asadgol Z, Abuee E, Keshtkar M, et al. Assessment of sediment quality based on acid-volatile sulfide and simultaneously extracted metals in heavily industrialized area of Asaluyeh, Persian Gulf: concentrations, spatial distributions, and sediment bioavailability/toxicity. *Environ Sci Pollut Res Int*. 2016; 23(10): 9871-9890.
6. Moore NP. The oestrogenic potential of the phthalate esters. *Reprod Toxicol* 2000; 14(3): 183-1892.
7. Scholz N. Ecotoxicity and biodegradation of phthalate monoesters. *Chemosphere* 2003; 53(8): 921-926.
8. Amiridou D, Voutsas D. Alkylphenols and phthalates in bottled waters. *J Hazard Mater* 2011; 185(1): 281-286.
9. Gonzalez-Castro MI, Olea-Serrano MF, Rivas-Velasco AV, Medina-Rivero E, Ordoñez-Acevedo LG, De Leon-Rodriguez A. Phthalates and bisphenols migration in Mexican food cans and plastic food containers. *Bull Environ Contam Toxicol* 2011; 86(6): 627-631.
10. Oehlmann J, Oetken M, Schulte-Oehlmann U. A critical evaluation of the environmental risk

- assessment for plasticizers in the freshwater environment in Europe, with special emphasis on bisphenol A and endocrine disruption. Environ Rese 2008; 108(2): 140-149.
11. Kamrin MA. Phthalate risks, phthalate regulation, and public health: a review. J Toxicol Environ Health B Crit Rev 2009; 12(2): 157-174.
 12. Beutler J, DerMarderosian A. The review of natural products. St Louis: Facts and Comparisons; 2004.
 13. Clark GS. An Aroma Chemical Profile: Menthol. 2007.
 14. Hoffmann D. The complete illustrated Guide to holistic herbal: A safe and practical guide to making and using herbal remedies. Shaftesbury, Dorset: Element Books;1996.
 15. Farahani H, Norouzi P, Dinarvand R, Ganiali MR. Development of dispersive liquid-liquid microextraction combined with gas chromatography-mass spectrometry as a simple, rapid and highly sensitive method for the determination of phthalate esters in water samples. J Chromatogr A 2007; 1172(2): 105-112.
 16. Farajzadeh MA, Mogaddam MR. Air-assisted liquid-liquid microextraction method as a novel microextraction technique; Application in extraction and preconcentration of phthalate esters in aqueous sample followed by gas chromatography-flame ionization detection. Anal Chim Acta 2012; 728: 31.
 17. Matsumoto M, Hirata-Koizumi M, Ema M. Potential adverse effects of phthalic acid esters on human health: a review of recent studies on reproduction. Regul Toxicol Pharmacol 2008; 50(1): 37-49.
 18. Cao XL-Liang. Phthalate esters in foods: sources, occurrence, and analytical methods. Comp Rev Food Sci Food Safety 2010; 9(1): 21-43.
 19. Parmar D, Srivastava SP, Seth PK. Effect of di (2-ethylhexyl) phthalate (DEHP) on spermatogenesis in adult rats. Toxicology 1986; 42(1): 47-55.
 20. Mortazavi S, Bakhtiari AR, Sari AE, Bahramifar N, Rahbarizade F. Phenolic endocrine disrupting chemicals (EDCs) in Anzali Wetland, Iran: elevated concentrations of 4-nonylphenol, octylphenol and bisphenol A. Mar Pollut Bull 2012; 64(5): 1067-1073.
 21. Preston MR, Al-Omran LA. Dissolved and particulate phthalate esters in the river Mersey estuary. Mar Pollut Bull 1986; 17(12): 548-553.
 22. Sirivithayapakorn S, Thuyviang K. Dispersion and ecological risk assessment of di (2-ethylhexyl) phthalate (DEHP) in the surface waters of Thailand. Bull Environ Contam Toxicol 2010; 84(5): 503-506.
 23. Zhang D, Liu H, Liang Y, Wang C, Liang H, Cai H. Distribution of phthalate esters in the groundwater of Jianghan plain, Hubei, China. Front Earth Sci China 2009; 3(1): 73.
 24. Van Wezel A, Van Vlaardingen P, Posthumus R, Crommentuijn GH, Sijm D. Environmental risk limits for two phthalates, with special emphasis on endocrine disruptive properties. Ecotoxicology and Environmental Safety 2000; 46(3): 305-321.
 25. Harris CA, Henttu P, Parker MG, Sumpter JP. The estrogenic activity of phthalate esters in vitro. Environ Health perspect 1997; 105(8): 802-811.
 26. Ankley GT, Jensen KM, Kahl MD, Durhan EJ, Makynen EA, Cavallin JE, et al. Use of chemical mixtures to differentiate mechanisms of endocrine action in a small fish model. Aquat Toxicol 2010; 99(3): 389-396.
 27. Parkerton TF, Staples CA. An assessment of the potential environmental risks posed by

- phthalates in soil and sediment. Berlin: Springer, Series Anthropogenic Compounds; 2003.
28. Oishi S. Reversibility of testicular atrophy induced by di (2-ethylhexyl) phthalate in rats. Environ Res 1985; 36(1): 160-169.
 29. Botham C, Holmes P. Chemicals purported to be endocrine disrupters: A compilation of published lists. Leicester (UK): Institute for Environment and Health (IEH); 2005.
 30. Some chemicals present in industrial and consumer products, food and drinking-water. IARC Monogr Eval Carcinog Risks Hum 2013; 101(9): 549.
 31. Zare Jeddi M, Rastkari N, Ahmadkhaniha R, Alimohammadi M, Yunesian M. Carcinogenic and Non-Carcinogenic Assessment of Phthalates Exposure Through Consumption of Bottled Water During the Storage Time. IJHE 2015, 8(1): 97-108.
 32. USEPA. National primary drinking water regulations. United States Environmental Protection Agency; 2009. Available from: <http://www.epa.gov/ogwdw/consumer/pdf/mcl.pdf>. Accessed May 2 2016.
 33. WHO. Guidelines for Drinking-water Quality. 3rd ed. Geneva: World Health Organization; 2011.
 34. European Union law E. Commission Regulation (EU) No 10/2011 of 14 January 2011 on plastic materials and articles intended to come into contact with food. Luxembourg: Official Journal of the European Union; 2011; 3:42-130. Available from: <http://eur-lex.europa.eu/legal-content/EN/>.
 35. Institute of Standards and Industrial Research of Iran, ISIRI. No:1035 ."DrinkingWater-Physical and Chemical Specifications"; 5th revision. Tehran: ISIRI; 2010.
 36. WHO (World Health Organization). 1999. Principles for the Assessment of Risks to Human Health from Exposure to Chemicals. Environmental Health Criteria No. 210. Geneva: World Health Organization.
 37. Jeddi Zare M, Rastkari N, Ahmadkhaniha R, Yunesian M. Concentrations of phthalates in bottled water under common storage conditions: Do they pose a health risk to children?. Food Res Int. 2015;69:256-265.
 38. WHO (World Health Organization). Guidelines for drinking-water quality: recommendations. 4th ed. World Health Organization; 2011.
 39. Casajuana N, Lacorte S. Presence and release of phthalic esters and other endocrine disrupting compounds in drinking water. Chromatographia. 2003; 57(9-10): 649-655.
 40. Zaater MF, Tahboub YR, Al Sayyed AN. Determination of phthalates in Jordanian bottled water using GC-MS and HPLC-UV: environmental study. J Chromatogr Sci 2014; 52(5): 447-52.