

THE MONITORING OF DIBUTYL PHTHALATE AND DI-2-ETHYLHEXYL PHTHALATE IN MORAVIAN AGRICULTURAL SOILS

MONITORING DIBUTYL FTALÁTU A DI-2-ETHYLHEXYL FTALÁTU V MORAVSKÝCH ZEMĚDĚLSKÝCH PŮDÁCH

Daňková R.¹, Jarošová A.¹, Poláková Š.²

¹Department of Food Technology, Faculty of Agronomy, Mendel University in Brno, Zemědělská 1/1665, 613 00 Brno, Czech Republic

²Central Institute for Supervising and Testing in Agriculture, Hroznová 2, 656 06 Brno, Czech Republic

E-mail: xdankov5@node.mendelu.cz

ABSTRACT

The aim of this study was monitoring of two phthalic acid esters: dibutyl phthalate (DBP) and di-2-ethylhexylphthalate (DEHP) in soils. The monitoring was performed in five regions of the Czech Republic: Zlínský, Jihomoravský, Olomoucký, Moravskoslezský and the region Vysočina. The soil samples were collected from two layers of arable land and grassland. The upper layer of arable land was from 0 to 25 cm, lower layer from 35 to 60 cm. The upper layer of grassland was from 0 to 10 cm, lower layer from 11 to 25 cm. The soil samples were lyophilized and extracted with acetone:hexan (1:1). Then, the samples were purified by sulphuric acid. The levels of DBP and DEHP were determined by high performance liquid chromatography (HPLC) with UV detection. The concentrations of DBP ranged from 0.1 to 1.1 mg·kg⁻¹ of original weight in the upper horizon and from 0.07 to 0.87 mg·kg⁻¹ of original weight in the lower horizon. The concentrations of DEHP ranged from 0.1 to 1.31 mg·kg⁻¹ of original weight in the upper horizon and from 0.12 to 0.6 mg·kg⁻¹ of original weight in the lower horizon. The concentrations of phthalic acid esters did not significantly differ from themselves in soil samples in this study. These results indicate the uniform load of soils of esters of phthalic acid in Czech Republic.

Key words: soils, dibutyl phthalate, di-2-ethylhexyl phthalate

Acknowledgments: This work was supported by the Internal Grant Agency AF MENDELU IP12/2012.

ÚVOD

Ftaláty neboli estery kyseliny ftalové (PAE) se staly všudypřítomnými organickými kontaminanty životního prostředí, a to především kvůli svému širokému využití v mnoha oblastech lidské spotřeby. Používají se v první řadě jako změkčovadla plastů (PVC). Můžeme je nalézt v mnoha běžných produktech každodenního života jako jsou barvy, laky, tmely, lepidla, podlahové krytiny, nátěry, domácí vybavení, oblečení, kosmetika, zdravotnické produkty (vaký pro krevní transfuze, dialyzační jednotky) a nebo také omezeně v obalech potravin (Williams et al., 1995, Staples et al., 1997, Otton et al., 2008).

Vysoká celosvětová produkce ftalátů se odhaduje až na 6 milionů tun ročně (Mackintosh et al., 2006).

Široce využívány jsou pro své výhodné fyzikálně chemické vlastnosti. Jsou to čiré, olejovité, nehořlavé kapaliny bez zápachu, s nízkou tenzí par a vysokým bodem varu (Velíšek, 2002). Jsou to velmi stabilní sloučeniny s lipofilním charakterem, vysokými oktanol/voda rozdělovacími koeficienty a jsou prakticky ve vodě nerozpustné (Wang et al., 2004). Tyto vlastnosti jsou příčinou kumulace ftalátů v tucích a mnoha složkách životního prostředí, především v sedimentech a v půdě. Hlavním zdrojem těchto sloučenin je lidská činnost. Odtud se mohou dále dostávat do dalších složek životního prostředí, kontaminovány, tak mohou být voda, ovzduší, rostliny i živočichové, a tím potažmo i potravní řetězec. Mezi nejrozšířenější estery kyseliny ftalové v životním prostředí patří di-2-ethylhexyl ftalát a dibutyl ftalát (Jarošová, 2010). K degradaci ftalátů přirozeným rozkladem prakticky nedochází, vzhledem k vysoké stabilitě těchto sloučenin, ale mohou být degradovány mikrobiálně a to půdními a vodními bakteriemi za aerobních podmínek.

Byly zjištěny škodlivé účinky ftalátů na lidské zdraví. Akutní toxicita ftalátů je nízká. Ale zatím existuje jen velmi málo poznatků o účincích dlouhodobé expozice na zdraví člověka. Primárními zasaženými orgány jsou játra, ledviny a další orgány. Ftaláty také vykazují teratogenní, karcinogenní a estrogenní účinky, čímž mohou nepříznivě ovlivnit reprodukční systém (Arcadi et al., 1998, Matsumoto et al., 2008). Existují úvahy, které toto dávají do souvislosti se vzrůstajícím počtem rakoviny prsu a varlat (Velíšek, 2002). Je prokázáno, že vystavení krys a myší působení di—2-ethylhexyl ftalátu, u nich způsobuje rakovinu jater (Wang et al., 2002).

Šest ftalátů a to: dimethyl ftalát (DMP), diethyl ftalát (DEP), dibutyl ftalát (DBP), butylbenzylftalát (BBP), dioktyl ftalát (DOP) a di-2-ethylhexyl ftalát (DEHP) bylo označeno Americkým Úřadem pro ochranu životního prostředí (EPA) jako prioritní kontaminanty životního prostředí (Velíšek, 2002).

Možnými cestami expozice člověka jsou: ovzduší, kontakt s kůží, voda, za hlavní zdroj expozice ftalátů u člověka jsou ovšem považovány potraviny. Potraviny mohou být kontaminovány ftaláty v průběhu celého procesu výroby, od kontaminace vstupních surovin, v průběhu jejich zpracování až po kontaminaci finálních výrobků obalovými materiály (Velíšek, 2002; Nanni et al., 2011).

Do zemědělské půdy se ftaláty dostávají spadem z ovzduší, ze zemědělských strojů nebo častým hnojením různými druhy organických hnojiv (Vikelsøe et al., 2002; Cai et al., 2006). Rostlina tak spolu s příjmem živin může přijímat i tyto látky, zejména prostřednictvím kořenového systému a nadzemními zelenými částmi rostlin. Což může vést ke kontaminaci zeleniny a tím i potravního řetězce (Zeng et al., 2009).

Zásadou lipofilního charakteru ftalátů může také docházet k akumulaci ftalátů z krmiva a z prostředí v živočišných tkáních (svalovině, tuku) a dále také mohou ftaláty přecházet z trávicího traktu do mléka (Rhind et al., 2005).

Z těchto důvodů je monitoring esterů kyseliny ftalové v půdách nutný pro ochranu zdraví lidí a ochranu životního prostředí.

MATERIÁL A METODIKA

Vzorky půd byly odebrány ve spolupráci s Ústředním kontrolním a zkušebním ústavem zemědělským v Brně. Vzorky půd byly získány z 18 vybraných pozorovacích ploch v oblasti kraje Vysočina (3 plochy) a Moravy a to z krajů: Zlínského (4 plochy), Jihomoravského (1 plocha), Olomouckého (2 plochy) a Moravskoslezského (8 ploch). Jednalo se o okresy: 2 vzorky okres Havlíčkův Brod, 2 vzorky okres Jihlava, 2 vzorky okres Třebíč, 4 vzorky okres Uherské Hradiště, 2 vzorky okres Zlín, 2 vzorky okres Vsetín, 2 vzorky okres Brno-město, 4 vzorky okres Jeseník, 2 vzorky okres Ostrava, 6 vzorků okres Nový Jičín, 4 vzorky okres Karviná, 2 vzorky okres Bruntál a 2 vzorky okres Frýdek Místek.

Odběr vzorků byl proveden ze dvou horizontů: orná půda – samostatný vzorek z ornice (0 – 25 cm) a podorničí (35 – 60 cm), trvalé travní porosty (TTP) – odběr ze dvou horních vrstev 0 – 10 cm, 11 – 25 cm s odstraněním svrchní dmové vrstvy.

Odebráno bylo cca 0,5 kg půdy z jednoho horizontu. Toto množství se přímo v terénu ručně zhomogenizovalo a odstranil se hrubší skelet. Po provedené homogenizaci se vzorek vložil do mikroténového sáčku, který se zavázal a vložil do PE sáčku a opět zavázal. Zabalené a označené vzorky se přepravovali v chladících boxech, poté byly uloženy do mrazničky při teplotě -18°C do doby předání do laboratoře.

Vzorky byly analyzovány na Ústavu technologie potravin Mendelovy univerzity v Brně. Byla použita metoda Jarošová et al. (1999), tato metoda byla optimalizována pro potřebu analýzy vzorků zeminy. Bylo stanoveno optimální množství vzorku potřebné pro analýzu ftalátů v půdě. K extrakci

MENDELNET 2012

vzorků byl použit ultrazvuk, byl určen čas potřebný k extrakci půd ultrazvukem. Bylo analyzováno 36 vzorků. Analýza všech vzorků byla prováděna duplicitně, celkový počet analyzovaných vzorků byl tedy 72. Před analýzou byly zmražené vzorky rozmrazeny a z každého bylo odebráno asi 10 g půdy. Následně bylo těchto 10 g půdy opět zmrazeno a poté zlyofilizováno. Následovala extrakce směsí aceton:hexan 1:1 pomocí ultrazvuku třikrát po dobu 5 minut. Spojené extrakty byly přefiltrovány a následně odpařeny na vakuové rotační odparce a dosušeny dusíkem do sucha. Poté byly extrakty převedeny pomocí hexanu do vialek. Následovalo přečištění koncentrovanou kyselinou sírovou. Přečištěné vzorky byly dosušeny dusíkem do sucha a doplněny acetonitrilem se standardním přídatkem na objem 1 ml. Analýza ftalátů byla provedena pomocí HPLC s UV detekcí při vlnové délce 224 nm. Byla použita kolona Zorbax Eclipse C8. Výsledky byly vyhodnoceny pomocí kalibrační křivky za použití softwaru Agilent ChemStation for LC and LC/MS systems.

VÝSLEDKY A DISKUZE

Vzorky zeminy byly odebírány ze dvou vrstev půdy. A to u orné půdy ze svrchního horizontu od 0 do 25 cm a spodního od 35 do 60 cm, u trvalých travních porostů ze dvou horních vrstev 0 – 10 cm, 11 – 25 cm s odstraněním svrchní drnové vrstvy. Vzorky byly odebírány ve 4 moravských krajích (Zlínský, Jihomoravský, Olomoucký a Moravskoslezský) a v kraji Vysočina.

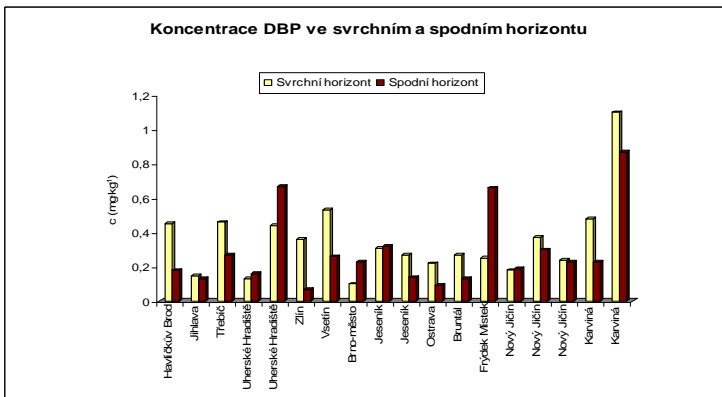
Naměřené výsledky koncentrací dibutyl ftalátu ve spodním i svrchním horizontu půdy rozdělené dle příslušných krajů, okresů a použité kultury uvádí následující tab. I.

Tab. I Zjištěné koncentrace ($\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$) dibutyl ftalátu (DBP) ve svrchním (O) a spodním (P) horizontu půdy

Č. vz.	Kraj	Okres	Kultura	DBP $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ (O)	DBP $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ (P)
1	Vysočina	Havlíčkův Brod	OP	0,45	0,18
2	Vysočina	Jihlava	OP	0,15	0,13
3	Vysočina	Třebíč	OP	0,46	0,27
4	Zlínský	Uherské Hradiště	OP	0,13	0,16
5	Zlínský	Uherské Hradiště	OP	0,44	0,67
6	Zlínský	Zlín	OP	0,36	0,07
7	Zlínský	Vsetín	OP	0,53	0,26
8	Jihomoravský	Brno-město	OP	0,10	0,23
9	Olomoucký	Jeseník	OP	0,31	0,32
10	Olomoucký	Jeseník	OP	0,27	0,14
11	Moravskoslezský	Ostrava	OP	0,22	0,09
12	Moravskoslezský	Bruntál	OP	0,27	0,13
13	Moravskoslezský	Frýdek Místek	OP	0,25	0,66
14	Moravskoslezský	Nový Jičín	OP	0,18	0,19
15	Moravskoslezský	Nový Jičín	TTP	0,37	0,30
16	Moravskoslezský	Nový Jičín	TTP	0,24	0,23
17	Moravskoslezský	Karviná	TTP	0,48	0,23
18	Moravskoslezský	Karviná	TTP	1,10	0,87

OP – orná půda, TTP – trvalý travní porost, O – ornice (svrchní horizont), P – podorničí (spodní horizont)

Údaje uvedené v tab. I jsou přehledně zobrazeny na následujícím obrázku 1.



Jak je patrné z obr. 1 zjištěné hodnoty dibutyl ftalátu se pohybovaly ve svrchním horizontu od hodnot $0,10 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ původní hmotnosti (okres Brno-město – orná půda) do $1,10 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ původní hmotnosti (okres Karviná – trvalý travní porost). Ve spodním horizontu se jednalo o koncentrace od $0,07 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ původní hmotnosti (okres Zlín – orná půda) do $0,87 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ původní hmotnosti (okres Karviná – trvalý travní porost).

Naměřené koncentrace di-2-ethylhexyl ftalátu ve spodním i svrchním horizontu půdy rozdělené dle příslušných krajů, okresů a použité kultury jsou uvedeny v následující tab. II.

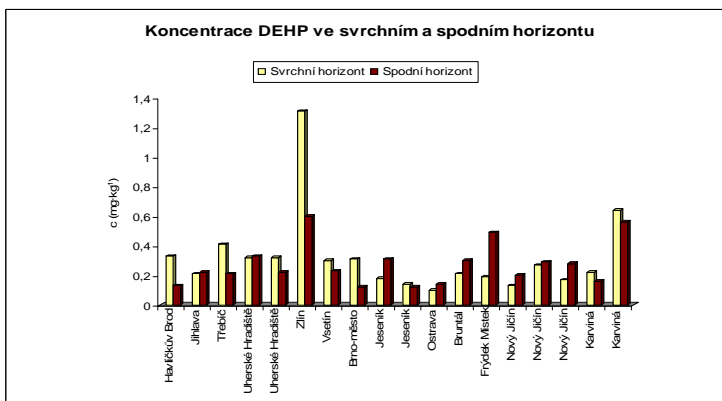
Tab. II Koncentrace ($\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$) di-2-ethylhexyl ftalátu (DEHP) ve svrchním (O) a spodním (P) horizontu půdy

Č. vz.	Kraj	Okres	Kultura	DEHP $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ (O)	DEHP $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ (P)
1	Vysočina	Havlíčkův Brod	OP	0,33	0,13
2	Vysočina	Jihlava	OP	0,21	0,22
3	Vysočina	Třebíč	OP	0,41	0,21
4	Zlínský	Uherské Hradiště	OP	0,32	0,33
5	Zlínský	Uherské Hradiště	OP	0,32	0,22
6	Zlínský	Zlín	OP	1,31	0,60
7	Zlínský	Vsetín	OP	0,30	0,23
8	Jihomoravský	Brno-město	OP	0,31	0,12
9	Olomoucký	Jeseník	OP	0,18	0,31
10	Olomoucký	Jeseník	OP	0,14	0,12
11	Moravskoslezský	Ostrava	OP	0,10	0,14
12	Moravskoslezský	Bruntál	OP	0,21	0,30
13	Moravskoslezský	Frýdek Místek	OP	0,19	0,49
14	Moravskoslezský	Nový Jičín	OP	0,13	0,20
15	Moravskoslezský	Nový Jičín	TTP	0,27	0,29
16	Moravskoslezský	Nový Jičín	TTP	0,17	0,28
17	Moravskoslezský	Karviná	TTP	0,22	0,16
18	Moravskoslezský	Karviná	TTP	0,64	0,56

OP – orná půda, TTP – trvalý travní porost, O – ornice (svrchní horizont), P – podorničí (spodní horizont)

Údaje o koncentracích DEHP uvedené v tab. II jsou přehledně zobrazeny na následujícím obr. 2.

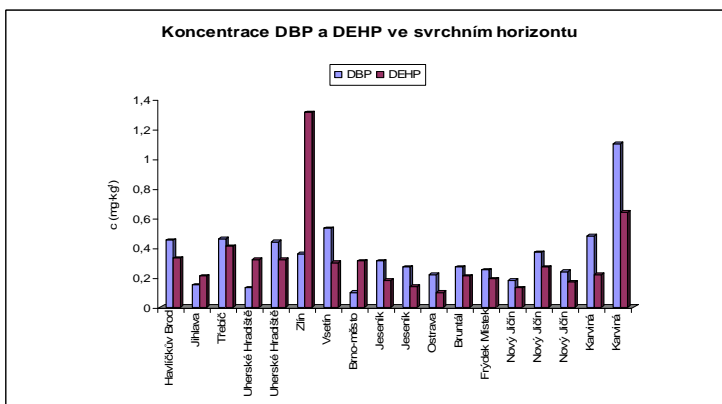
Obr. 2 Porovnání koncentrace ($\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$) DEHP ve svrchním a spodním horizontu půdy

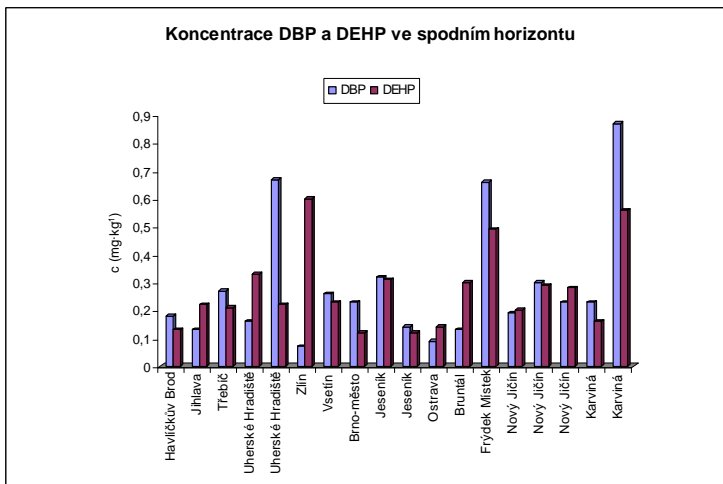


Jak je zřejmé z předešlého obr. 2 zjištěné hodnoty di-2-ethylhexyl ftalátu se pohybovaly ve svrchním horizontu od hodnot $0,10 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ původní hmotnosti (okres Ostrava – orná půda) do $1,31 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ původní hmotnosti (okres Zlín – orná půda). Ve spodním horizontu potom byly zjištěny koncentrace od $0,12 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ původní hmotnosti (okres Brno-město – orná půda a okres Jeseník – orná půda) do $0,60 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ původní hmotnosti (okres Zlín – orná půda).

Porovnání koncentrací dibutyl ftalátu a di-2-ethylhexyl ftalátu je uvedeno na následujících dvou obrázcích. Koncentrace zmíněných ftalátů ve svrchních horizontech půdy jsou zobrazeny na obrázku 3, koncentrace zmíněných ftalátů ve spodních horizontech půdy jsou zobrazeny na obrázku 4.

Obr. 3 Porovnání koncentrace ($\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$) DBP a DEHP ve svrchním horizontu půdy





Sumy koncentrací dibutyl ftalátu a di-2-ethylhexyl ftalátu ve svrchním a spodním horizontu půdy rozlišené dle kraje, okresu a použité kultury jsou uvedeny v tabulce III.

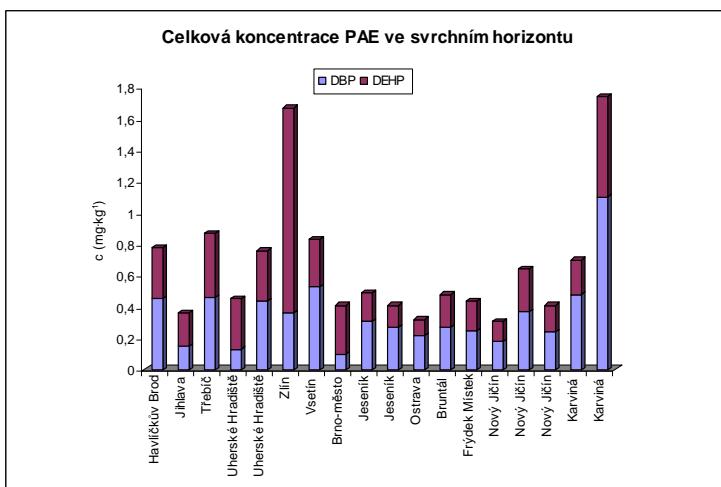
Tab. III Zjištěné celkové koncentrace ($\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$) Σ dibutyl ftalátu a di-2-ethylhexyl ftalátu ve svrchním (O) a spodním (P) horizontu půdy

Č. vz.	Kraj	Okres	Kultura	Σ PAE (O) $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$	Σ PAE (P) $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$
1	Vysočina	Havlíčkův Brod	OP	0,78	0,31
2	Vysočina	Jihlava	OP	0,36	0,35
3	Vysočina	Třebíč	OP	0,87	0,48
4	Zlínský	Uherské Hradiště	OP	0,45	0,49
5	Zlínský	Uherské Hradiště	OP	0,76	0,89
6	Zlínský	Zlín	OP	1,67	0,67
7	Zlínský	Vsetín	OP	0,83	0,49
8	Jihomoravský	Brno-město	OP	0,41	0,35
9	Olomoucký	Jeseník	OP	0,49	0,63
10	Olomoucký	Jeseník	OP	0,41	0,26
11	Moravskoslezský	Ostrava	OP	0,32	0,23
12	Moravskoslezský	Bruntál	OP	0,48	0,43
13	Moravskoslezský	Frýdek Místek	OP	0,44	1,15
14	Moravskoslezský	Nový Jičín	OP	0,31	0,39
15	Moravskoslezský	Nový Jičín	TTP	0,64	0,59
16	Moravskoslezský	Nový Jičín	TTP	0,41	0,51
17	Moravskoslezský	Karviná	TTP	0,70	0,39
18	Moravskoslezský	Karviná	TTP	1,74	1,43

OP – orná půda, TTP – trvalý travní porost, O – ornice (svrchní horizont), P – podorničí (spodní horizont)

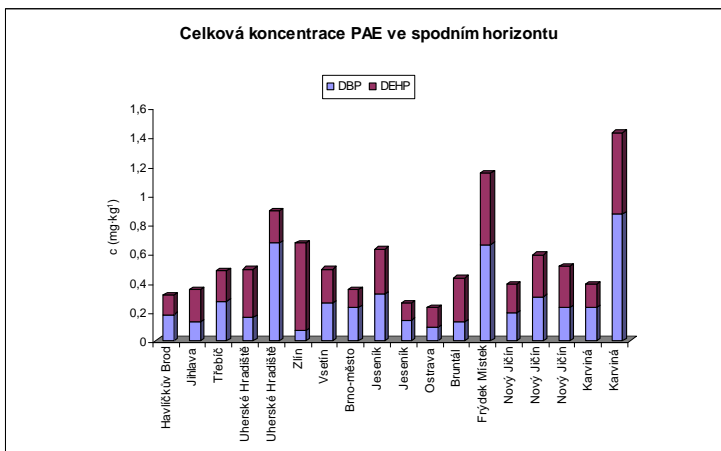
Celková koncentrace dibutyl ftalátu a di-2-ethylhexyl ftalátu je zobrazena na následujících uvedených obrázcích a to na obr. 5 ve svrchních horizontech půdy a na obr. 6 ve spodních horizontech půdy.

Obr. 5 Celková koncentrace ($\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$) dibutyl ftalátu a di-2-ethylhexyl ftalátu ve svrchním horizontu půdy



Jak je zřejmé z výše uvedeného obr. 5 jsou výrazně vyšší celkové koncentrace v okresech Zlín (orná půda - $1,67 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ pův. hm.) a Karviná (trvalý travní porost - $1,74 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ pův. hm.). Nejnížší celkové koncentrace byly až pětkrát nižší a byly zjištěny v okresech Nový Jičín (orná půda - $0,31 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ pův. hm.), Ostrava (orná půda - $0,32 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ pův. hm.) a Jihlava (orná půda - $0,36 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ pův. hm.).

Obr. 6 Celková koncentrace ($\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$) dibutyl ftalátu a di-2-ethylhexyl ftalátu ve spodním horizontu půdy



Jak je patrné z obr. 6 jsou nejvyšší celkové koncentrace v okresech Uherské Hradiště (orná půda - 0,89 mg·kg⁻¹ pův. hm.), Frýdek Místek (orná půda - 1,15 mg·kg⁻¹ pův. hm.) a Karviná (trvalý travní porost - 1,43 mg·kg⁻¹ pův. hm.). Tyto nejvyšší koncentrace ftalátů jsou až šestinásobně vyšší oproti nejnižším celkovým koncentracím, které byly zjištěny v okresech Ostrava (orná půda - 0,23 mg·kg⁻¹ pův. hm.) a Jeseník (orná půda - 0,26 mg·kg⁻¹ pův. hm.).

Hodnoty zjištěné v této studii jsou srovnatelné se zjištěnými hodnotami koncentrací ve studii Zorníková et al. (2011), která sledovala obsah dibutyl ftalátu a di-2-ethylhexyl ftalátu v půdě a zemědělských plodinách *Triticum aestivum*, *Brassica napus*, *Zea mays*. Lokality zmiňované v této studii se nacházely na střední Moravě. Zjištěné koncentrace ftalátů byly pro DBP od 0,28 do 1,59 mg·kg⁻¹ sušiny a koncentrace DEHP od <0,03 do 0,73 mg·kg⁻¹ sušiny. Nejvyšší hodnoty obou esterů byly zjištěny v lokalitě, která byla nejvíce hnojena organickými hnojivy.

Rozdíl v obsahu ftalátů na základě způsobu hnojení zkoumal Vekselsoe et al. (2002). U polí s přidáním nízkých dávek kalu byly hodnoty srovnatelné jako u polí hnojených hnojem nebo umělými hnojivy. Stejně tak u neobdělávaných půdy byly zjištěny podobné hladiny ftalátů, což autor připisuje atmosférické depozici. K významnému zvýšení koncentrace ftalátů v půdě dochází při vysokých dávkách kalu jako hnojiva, v tomto případě zůstávají ftaláty v půdě i po 8 letech.

Wezel et al. (2000) ve své studii za použití ekotoxikologických dat a chemie životního prostředí určil hodnoty environmentálního rizika pro DEHP a DBP. V půdě a sedimentu s obsahem 10 % organické hmoty se jedná o 0,7 mg·kg⁻¹ pův. hm. pro DBP a 1,0 mg·kg⁻¹ pův. hm. pro DEHP. Tyto hodnoty byly v některých lokalitách této studie překročeny. Ovšem v České republice byl vydán Metodický pokyn MŽP vycházející ze screeningových hodnot RSL (Regional Screening Levels) vydaných Americkou agenturou pro ochranu životního prostředí USEPA (United States Environmental Protection Agency). RSL jsou koncentrace chemických látek v jednotlivých složkách životního prostředí, jejichž překročení by si mělo vyžádat další výzkum nebo odstranění kontaminace především vzhledem k rizikům pro případného příjemce znečištění a ohrožení ekosystémů. Hodnoty pro DEHP jsou uvedeny v příloze příslušného Metodického pokynu MŽP: pro průmyslově využívaná území 120 mg·kg⁻¹ sušiny, ostatní plochy 35 mg·kg⁻¹ sušiny. USEPA udává i hodnoty pro DBP a to 62.000 mg·kg⁻¹ sušiny pro průmyslově využívané plochy a 6.100 mg·kg⁻¹ sušiny pro ostatní plochy. Žádná z těchto hodnot nebyla v této studii překročena.

Obsah ftalátů v zemědělských půdách může být potenciálním ohrožením potravin. Například Fierens et al. (2012) zkoumal vliv okolního prostředí a dojíčícího zařízení na obsah koncentrace ftalátů v mléce krav ze dvou farem. Na základě koncentrace ftalátů v půdě (DBP 0,58 µg·kg⁻¹ pův. hm. a 2,67 µg·kg⁻¹ pův. hm., DEHP 12,20 a 4,49 µg·kg⁻¹ pův. hm.) byly vypočteny hodnoty příjmu ftalátů vlivem půdy (DBP 1,2 a 2,0 µg·kráva⁻¹·den⁻¹, DEHP 9,2 a 3,4 µg·kráva⁻¹·den⁻¹). V mléce byl DBP zjištěn jen v jednom vzorku narozdíl od DEHP, který byl zjištěn s výjimkou 1 vzorku, ve všech vzorcích mléka. Což je pravděpodobně způsobeno metabolismem krav, vzhledem k tomu, že oba ftaláty se nacházely i v krmivu. Kromě DEHP byly v mléce zjištěny i další ftaláty: diisobutyl ftalát (DIBP) a benzylobutyl ftalát (BBP). Sezónní výkyvy v obsahu DEHP v mléce byly

dány přestupem z různých složek životního prostředí. Přičemž hodnoty koncentrace ftalátů v půdě zmíněné v této studii jsou mnohonásobně nižší než hodnoty zjištěné v naší studii.

Vysoké koncentrace ftalátů se nachází v městských půdách. Ma et al. (2003) zkoumal půdu ve sklenicích na okrajích Pekingu hlavního města Číny, Li et al. 2006 se zaměřil na městskou půdu Pekingu. Co se týče obou studií dominantním zjištěným ftalátem byl di-2-ethylhexyl ftalát, dále dibutyl ftalát, diisobutyl ftalát. Vzorky ze skleníku měly v porovnání s kontrolní zemědělskou půdou vyšší hodnoty ftalátů, koncentrace ftalátů v městské půdě Pekingu byly ještě vyšší. Komplexní studii výskytu ftalátů v environmentálních médiích (vzduch, povrchová voda, půda, sediment) a potravinách v Číně zveřejnil Chen et al. (2012). Výzkum probíhal od ledna 2000 do října 2010 a bylo do něj zahrnuto 53 studií. Denní příjem ftalátů se lišil dle krajů. Za hlavní cestu příjmu ftalátů organismem byl označen dietární příjem, přičemž příjem DEHP tvořil 48 – 73 % z celkového příjmu ftalátů.

ZÁVĚR

V této práci jsou uvedeny zjištěné výsledné koncentrace esterů kyseliny ftalové, a to dibutyl ftalátu a di-2-ethylhexyl ftalátu v půdních vzorcích ze čtyř moravských krajů (Zlínský, Jihomoravský, Olomoucký a Moravskoslezský kraj) a z kraje Vysočina. Zjištěné koncentrace obou ftalátů se v jednotlivých krajích příliš nelišily, významný rozdíl v koncentracích nebyl zjištěn ani mezi jednotlivými kulturami tj. ornou půdou a trvalým travním porostem. Což svědčí o rovnoměrném zatížení životního prostředí moravské části České republiky estery kyseliny ftalové. Vyšší koncentrace jak dibutyl ftalátu tak i di-2-ethylhexyl ftalátu byly zjištěny jen u vzorků z Moravskoslezského kraje okres Karviná u trvalého travního porostu (koncentrace DBP ve svrchním horizontu $1,1 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$, DBP ve spodním horizontu $0,87 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$, koncentrace DEHP ve svrchním horizontu $0,64 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$, DEHP ve spodním horizontu $0,56 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$) a u vzorků ze Zlínského kraje okres Zlín u orné půdy byly zjištěny vyšší koncentrace DEHP ve svrchním horizontu $1,31 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$, DEHP ve spodním horizontu $0,6 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$. V těchto lokalitách lze proto předpokládat určitý zdroj tohoto znečištění, popř. použití hnojiv s vyšším obsahem esterů kyseliny ftalové.

Zjištěné koncentrace DBP ve svrchním horizontu se pohybovaly v rozmezí od 0,1 do $1,1 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$, ve spodním horizontu v rozmezí od 0,07 do $0,87 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$. Koncentrace DEHP ve svrchním horizontu se pohybovaly v rozmezí od 0,1 do $1,31 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$, ve spodním horizontu v rozmezí od 0,12 do $0,6 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$.

Výše uvedené výsledné koncentrace esterů kyseliny ftalové zjištěné v moravských krajích a na Vysočině tvoří jen část monitoringu. V rámci monitoringu dibutyl ftalátu a di-2ethylhexyl ftalátu v půdách budou analyzovány vzorky zeminy i z dalších krajů České republiky.

LITERATURA

- Arcadi F. A., Costa C., Imperatore C., Marchese A., Rapisarda A., Salemi M., Trimarchi G. R., Costa G. (1998): Oral toxicity of bis(2-ethylhexyl) phthalate during pregnancy and suckling in the Long-Evans rat. *Food Chem. Toxicol.*, 36 (11): 963 – 970.
- Cai Q. Y., Mo C. H., Wu Q. T., Zeng Q. Y. (2006): Accumulation of phthalic acid esters in Water Spinach (*Ipomoea aquatica*) and in paddy soil. *Bull. Environ. Contam. Toxicol.*, 77 (3): 411 – 418.
- Fierens T., Van Holderbeke M., Willems H., De Henauf S., Sioen I. (2012): Phthalates in Belgian cow's milk and the role of feed and other contamination pathways at farm level. *Food Chem. Toxicol.*, 50 (8): 2945 – 2953.
- Chen L., Zhao Y., Li L., Chen B., Zhang Y. (2012): Exposure assessment of phthalates in non-occupational populations in China. *Sci.Total Environ.*, 427 – 428 (15): 60 – 69.
- Jarošová A., Gajdůšková V., Raszyk J., Ševela K. (1999): Di-2-ethylhexyl phthalate and di-n-butyl phthalate in the tissues of pigs and broiler chicks after their oral administration. *Veterinární Medicina*, 44 (3): 61–70.
- Jarošová A. (2010): Možné cesty vstupu ftalátů do rostlin. *Acta Universitas Agriculturae et Silviculturae Mendelianae Brunensis*, 58 (2): 299 – 302.
- Li X. H., Ma L. L., Liu X. F., Fu S., Cheng H. X., Xu X. B. (2006): Phthalate Ester Pollution in Urban Soil of Beijing, People's Republic of China. *Bull. Environ. Contam. Toxicol.*, 77 (2): 252 – 259.
- Ma L. L., Chu S. G., Xu B. (2003): Phthalate Residues in Greenhouse Soil from Beijing Suburbs, People's Republic of China. *Bull. Environ. Contam. Toxicol.*, 71 (2): 394 – 399.
- Mackintosh C. E., Maldonado J. A., Ikonomou M. G., Goba F. A. P. C. (2006): Sorption of phthalate esters and PCBs in a marine ecosystem. *Environ. Sci. Technol.*, 40 (11): 3481 – 3488.
- Matsumoto M., Hirata-Koizumi M., Ema M. (2008): Potential adverse effects of phthalic acid esters on human health: a review of recent studies on reproduction. *Regul. Toxicol. Pharm.*, 50 (1): 37 – 49.
- Metodický pokyn MŽP Indikátory znečištění [cit. 3. 9. 2012] Dostupné na: <http://www.mzp.cz/cz/metodiky_ekologicke_zateze>
- Nanni N., Fiselier K., Grob K., Di Pasquale M., Fabrizi L., Aureli P., Coni E. (2011): Contamination of vegetable oils marketed in Italy by phthalic acid esters. *Food Control*, 22 (2): 209 – 214.
- Otton S. V., Sura S., Blair J., Ikonomou M. G., Gobas F. A. P. C. (2008): Biodegradation of mono-alkyl phthalate esters in natural sediments. *Chemosphere*, 71 (11): 2011 – 2016.
- Regional Screening Level (RSL) [cit. 3. 9. 2012] Dostupné na: <http://www.epa.gov/reg3hwmd/risk/human/rb-concentration_table/Generic_Tables/index.htm>

- Rhind S. M., Kyle C. E., Mackie C., Telfer G. (2007): Effects of exposure of ewes to sewage sludge-treated pasture on phthalate and alkyl phenol concentrations in their milk. *Sci. Total Environ.*, 383 (1 - 3): 70 – 80.
- Staples C. A., Peterson D. R., Parkerton T. F., Adams W. J. (1997): The environmental fate of phthalate esters: A literature review. *Chemosphere*, 35 (4): 667 – 749.
- Van Wezel A. P., Van Vlaardingen, Posthumus R., Crommentuijn G. H., Sijm D. T. H. M. (2000): Environmental Risk Limits for Two Phthalates, with Special Emphasis on Endocrine Disruptive Properties. *Ecotoxicol. Environ. Saf.*, 46 (3): 305 – 321.
- Velišek J. (2002): *Chemie potravin 3*. OSSIS – Ing. Václav Šedivý, Tábor, 343 s.
- Vikelseo J., Thomsen M., Carlsen L. (2002): Phthalates and nonylphenols in profiles of differently dressed soils. *Sci. Total Environ.*, 296 (1 - 3): 105 – 116.
- Wang X. K., Guo W. L., Meng P. R., Gan J. A. (2002): Analysis of Phthalate Esters in Air, Soil and Plants in Plastic Film Greenhouse. *Chin. Chem. Lett.*, 13 (6): 557 – 560.
- Wang J., Zhao X., Wu W. (2004): Biodegradation of phthalic acid esters (PAEs) in soil bioaugmented with acclimated activated sludge. *Process Biochem.*, 39 (12): 1837 – 1841.
- Williams M. D., Adams W. J., Parkerton T. F., Biddinger G. R., Robilards K. A. (1995): Sediment sorption coefficient measurements for four phthalate esters: experimental results and model theory. *Environ. Toxicol. Chem.*, 14 (9): 1477 – 1486.
- Zeng F., Cui K., Xie Z., Luo D., Chen L., Lin Y., Liu M., Sun G. (2009): Distribution of phthalate esters in urban soils of subtropical city, Guangzhou, China. *J. Haz. Mat.*, 164 (2 - 3): 1171 – 1178.
- Zorníková G., Jarošová A., Hřivna L. (2011): Distribution of phthalic acid esters in agricultural plants and soils. *Acta Universitatis Agriculturae et Silviculturae Mendelianae Brunensis*, 59 (3): 233 – 238.