

## PŮVODNÍ A METODICKÉ PRÁCE

### ESTERY KYSELINY FTALOVÉ V POTRAVINÁCH A OBALECH Z TRŽNÍ SÍTĚ

MARCELA JANDLOVÁ  
a ALŽBETA JAROŠOVÁ

*Ústav technologie potravin, Agronomická fakulta, Mendelova univerzita v Brně, Zemědělská 1, 613 00 Brno  
marcela.jandlova@mendelu.cz,  
alzbeta.jarosova@mendelu.cz*

Došlo 6.4.18, přepracováno 8.2.19, přijato 1.3.19.

**Klíčová slova:** estery kyseliny ftalové, obaly, potraviny, kontaminant, změkčovadlo, plasty, di(2-ethylhexyl)-ftalát, dibutyl-ftalát

#### Úvod

Estery kyseliny ftalové se nacházejí ve vodě, půdě, vzduchu, na plodinách vlivem spadu z atmosféry, v domácnostech, ve výrobních zařízeních. V životním prostředí jsou perzistentní<sup>1</sup>. Perzistence di(2-ethylhexyl)-ftalátu (DEHP) je dána nízkou rozpustností ve vodě a odolností k hydrolyze<sup>2</sup>. Estery kyseliny ftalové mohou kontaminovat potraviny před nebo během zpracování a při skladování z obalových materiálů<sup>3</sup>. Ftaláty snadno migrují z výrobků (zejména plastů), v nichž jsou obsaženy, protože v polymerech nejsou chemicky vázány<sup>4</sup>. Migrace esterů kyseliny ftalové do potravin z obalů je ovlivněna teplotou, dobou kontaktu, druhem použitého polymerního materiálu a druhem potraviny. Čím více bude potravina obsahovat tuku, tím více může obsahovat ftalátů, protože estery kyseliny ftalové jsou lipofilní<sup>5</sup>. Do lidského organismu mohou ftaláty vstupovat dermální absorpcí, orální či dýchací cestou (inhalací)<sup>4</sup>.

Akutní toxicita esterů kyseliny ftalové je nízká: perorální LD<sub>50</sub> (dávka látky způsobující úhyn 50 % testovaných živočišných jedinců) se uvádí pro dibutyl-ftalát (DBP) pro potkany 8–20 g kg<sup>-1</sup> živé hmotnosti pro di(2-ethylhexyl)-ftalát (DEHP) je LD<sub>50</sub> 26–34 g kg<sup>-1</sup> živé hmotnosti. Vysoké dávky DEHP u zvířat poškozují ledviny a játra, a narušují endokrinní systém; rakovinnost nebyla prokázána<sup>6</sup>. DEHP i DBP u laboratorních krys snižují množství testosteronu v Leydigových buňkách plodu, což vyvolává poruchy vývoje reprodukčního systému u samců<sup>7</sup>. Akutními projevy toxicity esterů kyseliny ftalové jsou

spavost, nevolnost, slzení, poruchy vidění, závratě, snížení krevního tlaku, halucinace, po vdechnutí par kašel<sup>5</sup>.

Průměrná expozice pro člověka je u DEHP 2–3 μg kg<sup>-1</sup> tělesné hmotnosti a den, u DBP 0,2–1,8 μg kg<sup>-1</sup> tělesné hmotnosti a den<sup>7</sup>.

Evropskou legislativou<sup>8</sup> jsou stanoveny specifické migrační limity (SML), pro DEHP 1,5 mg kg<sup>-1</sup> potraviny a pro DBP 0,3 mg kg<sup>-1</sup> potraviny. Specifický migrační limit je nejvyšší povolené množství, které se může uvolnit do potravin z předmětů a materiálů.

Cílem práce bylo stanovit koncentrace nejvíce používaných esterů kyseliny ftalové di(2-ethylhexyl)-ftalátu a dibutyl-ftalátu ve vybraných potravinách a jejich obalech.

#### Experimentální část

##### Materiály a metody

Potraviny byly zakoupeny v obchodní síti ČR. Jednalo se o devět vzorků ( $n=9$ ) různých potravin, balených do plastových obalů. Potraviny byly zakoupeny po 2 baleních. Zvolené potraviny byly tučné potraviny (z důvodu lipofilyty esterů kyseliny ftalové), uchovávané v chladničce s krátkou dobou spotřeby (nižší teplota a doba expozice potraviny s plastem snižuje možnost migrace esterů kyseliny ftalové do potravin). Jednalo se o plnotučné mléko, smetanový jogurt, staročeský salám, anglickou slaninu, játrové paštiky, čajovku, salát pařížský, listové těsto. Vzorky potravin byly zhomogenizovány mixérem 3 minuty. Z každého balení vzorku byly připraveny 3 paralelní vzorky, které byly naváženy do hliníkových misek po 25 g, zamrazeny a lyofilizovány (0,1 mbar  $\cong$  -42 °C, 48 h). Z lyofilizovaných vzorků byl 2 hodiny extrahován tuk pomocí rozpouštědel aceton : hexan (1:1). Z vyextrahovaného tuku bylo odváženo 0,5 g a doplněno do 2 ml roztokem dichlormethan : cyklohexan (1:1), a gelovou permeační chromatografií byly estery kyseliny ftalové separovány od koextraktů (mobilní fáze dichlormethan : cyklohexan = 1:1). Frakce s estery kyseliny ftalové, po odpaření mobilní fáze vakuovou rotační odparkou a dosušení dusíkem, byla rozpuštěna v 5 ml hexanu a pročištěna kyselinou sírovou. Pročištěná frakce esterů kyseliny ftalové v hexanu byla převedena do vialek (1,5 ml). Následně byl obsah vialek vysušen dusíkem a doplněn 1 ml acetonitrilu. V 1 ml acetonitrilu bylo provedeno stanovení esterů kyseliny ftalové vysokoúčinnou kapalinovou chromatografií (HPLC).

Obaly ze zakoupených potravin byly rozděleny na části (barevná/bezbarvá/s lepidlem a etiketou, popř. tvrdá/měkká) a každá část byla analyzována samostatně. Z obalu byl podle šablony odstřížen kus/kusy a rozměry zaznamenané (šířka, délka). K analýze použitý rozměr obalu byl cca

50 cm<sup>2</sup>, byl zvážen; průměrná hmotnost k analýze použitých částí obalů byla 1,3 g. Jednotlivé části obalů byly zhomogenizovány, opětovně zváženy a extrahovány 3 dny pomocí rozpouštědel dichlormethan : hexan (1:1). Rozpouštědla byla odpařena na vakuové rotační odparce, dosušena dusíkem a odparek byl pomocí hexanu převeden do vialek (11 ml). Pokud byl roztok vzorku s hexanem čirý, byl celý převeden do vialek (1,5 ml). Pokud byl roztok vzorku s hexanem zakalený, byl odstředěn (10 min, 3000 ot min<sup>-1</sup>, -4 °C) a pro další stanovení se použila čirá vrstva. Pokud byl roztok vzorku s hexanem zbarvený, byl dále pročištěn kyselinou sírovou a bezbarvá vrstva byla převedena do vialky (1,5 ml). U všech tří postupů byl hexan odpařen dusíkem a odparek byl rozpuštěn v 1 ml acetonitrilu pro stanovení metodou HPLC. Analýzy probíhaly na Ústavu technologie potravin MENDELU. Obaly byly analyzovány dle metody<sup>9</sup>, potraviny dle metody<sup>10</sup>. Ke stanovení bylo použito HPLC s UV detekcí při 224 nm; byla použita kolona Zorbax Eclipse XDB-C8 s rozměry 150 × 4,6 mm a velikostí částic 5 μm. K vyhodnocení byl použit software „Agilent ChemStation for LC and LC/MS systems“. Výsledky byly zpracovány programem Microsoft Excel a Statistica 12. U zjištěných hodnot byl učiněn test normality Shapirovým-Wilkovým testem, následně byl aplikován test odlehých hodnot pro hodnoty v normálním rozdělení Grubbsův test, u hodnot nenáležících do normálního rozdělení Dixonův test. Byl vypočten korelační koeficient, a to jednak pro závislost koncentrace esterů kyseliny ftalové v 1 g původní hmoty s obsahem tuku ve vzorku, tak pro koncentrace esterů kyseliny ftalové v 1 g původní

hmoty potraviny s koncentrací esterů kyseliny ftalové v plastu na 1 dm<sup>2</sup> a pro koncentrace esterů kyseliny ftalové v 1 g původní hmoty potraviny s koncentrací esterů kyseliny ftalové v plastu na 1 g obalu. Celkem bylo provedeno 54 analýz potravin a 56 analýz obalů.

## Výsledky a diskuse

Průměrné koncentrace esterů kyseliny ftalové v potravinách (μg g<sup>-1</sup> původní potraviny) a (μg g<sup>-1</sup> tuku) jsou uvedeny v tab. I. Tab. II uvádí průměrné koncentrace v obalech příslušných potravin (μg g<sup>-1</sup> plastového obalu) a (μg dm<sup>-2</sup> plastového obalu). Korelační koeficient (množství tuku uvedeno na obalu s koncentrací ftalátů v potravině v μg g<sup>-1</sup> původní hmoty) pro DBP R=0,76, pro DEHP R=0,64. Korelační koeficient (koncentrace ftalátů v potravině na 1 g původní hmoty s koncentrací ftalátů v dm<sup>2</sup> plastu) pro DBP R=0,30, pro DEHP R=0,58. Korelační koeficient (koncentrace ftalátů v potravině na 1 g původní hmoty s koncentrací ftalátů v g plastu) pro DBP R=0,63, pro DEHP R=0,35. Nejvyšší stanovené množství DBP v μg g<sup>-1</sup> tuku bylo v mléce, které však obsahuje ze vzorků nejméně tuku (3,5 g na 100 g výrobku). Nejnižší množství DBP v μg g<sup>-1</sup> tuku je v čajovce, která má nejvíce tuku ze stanovovaných výrobků (56 g na 100 g výrobku), proto měla nejvyšší koncentraci DBP v μg g<sup>-1</sup> původní hmoty.

Koncentrace DBP a DEHP v potravinách převyšovaly specifický migrační limit stanovený evropskou legislati-

Tabulka I

Průměrné koncentrace DBP a DEHP se směrodatnou odchylkou v potravinách (μg g<sup>-1</sup> původní potraviny a μg g<sup>-1</sup> tuku)

| Vzorek                                      | DBP<br>[μg g <sup>-1</sup><br>původní<br>hmoty] | Směrodatná<br>odchylka | DEHP<br>[μg g <sup>-1</sup><br>původní<br>hmoty] | Směrodatná<br>odchylka | DBP<br>[μg g <sup>-1</sup><br>tuku] | Směrodatná<br>odchylka | DEHP<br>[μg g <sup>-1</sup><br>tuku] | Směrodatná<br>odchylka |
|---|---|------------------------|--|------------------------|-------------------------------------|------------------------|--------------------------------------|------------------------|
| Mléko                                       | 4,45  | 1,00                   | 2,86   | 1,15                   | 177,40                              | 39,53                  | 114,02                               | 44,92                  |
| Jogurt bílý<br>smetanový                    | 10,04   | 3,51                   | 4,79   | 1,95                   | 122,56                              | 40,56                  | 56,61                                | 22,85                  |
| Staročeský<br>salám                         | 4,13  | 1,70                   | 10,22  | 4,61                   | 68,69                               | 28,66                  | 168,35                               | 74,15                  |
| Anglická<br>slanina                         | 14,05   | 9,54                   | 18,77  | 8,60                   | 77,95                               | 52,82                  | 104,21                               | 47,73                  |
| Játrová paštika<br>v umělém střevě          | 20,83   | 11,46                  | 24,87  | 8,70                   | 63,84                               | 25,66                  | 93,33                                | 31,75                  |
| Játrová paštika<br>v umělohmotné<br>vaničce | 16,64   | 8,31                   | 47,04  | 30,68                  | 55,54                               | 27,66                  | 157,03                               | 102,34                 |
| Čajovka                                     | 23,91   | 13,06                  | 50,80  | 26,64                  | 52,36                               | 28,62                  | 111,89                               | 59,08                  |
| Salát<br>pařížský                           | 15,08   | 8,31                   | 41,19  | 12,73                  | 62,95                               | 34,03                  | 172,77                               | 53,36                  |
| Chlazené<br>listové těsto                   | 15,65   | 8,27                   | 11,88  | 3,98                   | 61,96                               | 35,05                  | 44,89                                | 14,38                  |

Tabulka II

Průměrné koncentrace DBP a DEHP v obalech příslušných potravin ( $\mu\text{g g}^{-1}$  plastového obalu a  $\mu\text{g dm}^{-2}$  plastového obalu)

| Vzorek                                       | Popis  | DBP                  |                       | DEHP                 |                       |
|--|--|----------------------|-----------------------|----------------------|-----------------------|
|  |  | $\mu\text{g g}^{-1}$ | $\mu\text{g dm}^{-2}$ | $\mu\text{g g}^{-1}$ | $\mu\text{g dm}^{-2}$ |
| Obal mléka – plastová láhev                  | bílá část  | 4,00                 | 12,35                 | 100,46               | 310,56                |
|  | víčko červené  | 7,63                 | 89,83                 | 41,80                | 491,83                |
|  | obvodová bílá část s etiketou (bez lepidla)          | 0,45                 | 1,53                  | 90,44                | 311,33                |
|  | vnější etiketa (bez lepidla)                         | 3,94                 | 1,79                  | 755,89               | 341,66                |
| Obal jogurtu – bílý plastový kelímek         | bílá část kelímku – dno                              | 33,72                | 161,01                | 68,63                | 337,86                |
|  | barevná část obvodové stěny kelímku                  | 4,76                 | 12,42                 | 29,52                | 78,58                 |
|  | hliníkové víčko                                      | 38,29                | 42,51                 | 418,98               | 466,00                |
| Obal staročeského salámu                     | bezbarvá vrchní část bez potisku – měkký plast       | 13,63                | 7,71                  | 677,90               | 388,61                |
|  | barevná část z vrchní části – měkký plast            | 2,58                 | 3,14                  | 175,45               | 217,17                |
|  | část bezbarvá – spodní tvrdší plast                  | 30,29                | 72,29                 | 67,55                | 164,99                |
|  | spodní část bezbarvá s lepidlem a potištěným papírem | 11,37                | 48,09                 | 32,32                | 136,86                |
| Obal anglické slaniny                        | bezbarvá část – měkký vrchní plast                   | 46,86                | 26,76                 | 1197,21              | 690,79                |
|  | barevná část – měkký vrchní plast                    | 24,77                | 14,67                 | 605,24               | 362,74                |
|  | barevná část nalepená na plastu                      | 131,21               | 196,98                | 332,00               | 511,01                |
|  | bezbarvá část spodního tvrdého plastu                | 35,05                | 96,68                 | 161,23               | 436,42                |
|  | tvrdý bezbarvý plast s nalepenou papírovou etiketou  | 23,66                | 100,29                | 63,57                | 265,44                |
| Obal játrové paštiky – umělé střevo          | bílá část obalu bez potisku                          | 61,01                | 31,01                 | 2714,55              | 1392,73               |
|  | obal s nalepenou papírovou etiketou s potiskem       | 172,25               | 245,15                | 289,94               | 412,69                |
| Obal játrové paštiky – umělohmotná vanička   | vrchní víčko – černý plast s potištěným papírem      | 7,82                 | 43,83                 | 52,89                | 296,59                |
|  | hliník pod víčkem                                    | 17,60                | 29,89                 | 238,75               | 408,02                |
|  | černý plast vanička – obvodové stěny                 | 10,23                | 42,65                 | 160,03               | 666,60                |
| Obal čajovky – umělé střevo                  | hnědá část obalu (bez potisku)                       | 61,80                | 23,15                 | 1828,90              | 684,83                |
|  | hnědá část s lepidlem a papírovou etiketou           | 41,15                | 54,20                 | 426,48               | 556,18                |
| Obal salátu pařížského – umělohmotná vanička | bílá část vaničky                                    | 12,95                | 47,72                 | 320,08               | 1211,10               |
|  | horní obal   | 73,15                | 61,73                 | 1040,01              | 886,17                |
|  | bílá část s lepidlem a etiketou                      | 76,32                | 327,73                | 62,20                | 266,90                |
| Obal chlazeného listového těsta              | bílá část obalu bez potisku                          | 30,25                | 11,36                 | 699,20               | 274,71                |
|  | barevná část obalu s potiskem                        | 3,52                 | 1,50                  | 341,08               | 145,53                |

Pozn.: LOD (mez detekce) je pro DEHP  $0,05 \mu\text{g ml}^{-1}$ , pro DBP  $0,11 \mu\text{g ml}^{-1}$ ; LOQ (mez stanovitelnosti) je pro DEHP  $0,17 \mu\text{g ml}^{-1}$  a DBP  $0,37 \mu\text{g ml}^{-1}$

vou, nicméně nedá se jednoznačně určit, jestli stanovený obsah obou esterů kyseliny ftalové pochází pouze z použitých obalů.

Ve studii<sup>11</sup> byly naměřeny průměrné koncentrace DBP v mléce z Albánie  $0,0015 \mu\text{g g}^{-1}$  a v mléce z New Yorku  $0,0012 \mu\text{g g}^{-1}$ , pro DEHP  $0,0486 \mu\text{g g}^{-1}$  v mléce

z Albánie i v mléce z New Yorku. Ostatní mléčné produkty z Albánie obsahovaly  $0,1050 \mu\text{g g}^{-1}$  DBP a  $0,1440 \mu\text{g g}^{-1}$  DEHP. Ostatní mléčné produkty z New Yorku obsahovaly  $0,1044 \mu\text{g g}^{-1}$  DBP a  $0,1440 \mu\text{g g}^{-1}$  DEHP. V našem případě vyšly vyšší hodnoty esterů kyseliny ftalové jak u mléka, tak i jogurtu, u mléka koncentrace DBP  $4,45 \mu\text{g g}^{-1}$  původ-

ní hmoty, pro DEHP 2,86  $\mu\text{g g}^{-1}$  původní hmoty. Jogurt bílý smetanový měl DBP 10,04  $\mu\text{g g}^{-1}$  původní hmoty a DEHP 4,79  $\mu\text{g g}^{-1}$  původní hmoty. Ve studii<sup>12</sup> obsahovaly mléčné produkty ze Španělska <0,01–0,55  $\mu\text{g g}^{-1}$  DEHP, což je také nižší koncentrace, než námi zjištěná. Ve studii<sup>13</sup> analyzující estery kyseliny ftalové v potravinách a obalech z belgického trhu bylo zjištěno DBP u mas a masných produktů od nedetegovatelné do 0,015  $\mu\text{g g}^{-1}$ , DEHP od 0,010 do 0,433  $\mu\text{g g}^{-1}$ , u obalů pro DBP od nedetegovatelné do 0,096  $\mu\text{g dm}^{-2}$  a u DEHP od 0,0011 do 0,319  $\mu\text{g dm}^{-2}$ . V našem výzkumu vycházely hodnoty vyšší. Studie<sup>14</sup> stanovila estery kyseliny ftalové v obalech určených pro masné výrobky DBP od 0,19 do 23,95  $\mu\text{g dm}^{-2}$  a DEHP od 0,01 do 103,33  $\mu\text{g dm}^{-2}$ . Opět v našem výzkumu vycházely hodnoty vyšší.

## Závěr

Všechny analyzované potraviny obsahovaly vyšší množství DBP a DEHP, než je specifický migrační limit stanovený evropskou legislativou. Nicméně z našeho výzkumu nemůžeme jednoznačně usoudit, zda naměřené koncentrace ftalátů v potravinách pocházejí pouze z obalů, nebo se dostaly do potravin již před zabalením, kdy mohou estery kyseliny ftalové kontaminovat potraviny při procesu zpracování a výroby. Z hygienicko-toxikologického hlediska, ať již ftaláty pocházejí z jakéhokoliv zdroje, může docházet ke zvýšenému riziku ohrožení zdraví.

*Tato práce byla podpořena Interní grantovou agenturou AF MENDELU projektem IP 11/2017.*

## LITERATURA

1. Petersen J. H., v knize: *Food safety: contaminants and toxins* (D'Mello J. P. F., ed.), kapitola 12, str. 271. CABI, Cambridge 2003.
2. Tinsley I. J.: *Chemical Concepts in Pollutant Behavior*. J. Wiley, Hoboken 2004.
3. Omaye S. T.: *Food and nutritional toxicology*. CRC Press, Boca Raton 2004.
4. Brimer L.: *Chemical food safety*. CABI, Cambridge 2011.
5. Velíšek J., Hajšlová J.: *Chemie potravin II*. OSSIS, Tábor 2009.
6. Vallero D. A.: *Environmental Biotechnology*, str. 650. Elsevier, New York 2016.

7. Motarjemi Y., Moy G. G., Todd E. C. D. (ed.): *Encyclopedia of food safety*. Elsevier, Boston 2014.
8. Nařízení Komise (EU) č. 10/2011 ze dne 14. ledna 2011 o materiálech a předmětech z plastů určených pro styk s potravinami. Úř. věst. L 12, 15.1.2011, str. 1–89.
9. Gajdůšková V., Jarošová A., Ulrich R.: *Potrav. Vědy* 14, 99 (1996).
10. Jarošová A., Gajdůšková V., Razsyk J., Ševela K.: *Vet. Med.* 44, 61 (1999).
11. Schecter A., Lorber M., Guo Y., Wu Q., Yun S. H., Kannan K., Hommel M., Imran N., Hynan L. S., Cheng D., Colacino J. A., Birnbaum L. S.: *Environ. Health Perspect.* 121, 473 (2013).
12. Sharman M., Read W. A., Castle L., Gilbert J.: *Food Addit. Contam.* 11, 375 (1994).
13. Fierens T., Servaes K., Holderbeke M., Geerts L., Henauw S., Sioen I., Vanermen G.: *Food Chem. Toxicol.* 50, 2575 (2012).
14. Bogdanovičová S., Jarošová A.: *Acta Univ. Agric. Silvic. Mendelianae Brun.* 63, 1459 (2015).

## M. Jandlová and A. Jarošová (Department of Food Technology, Mendel University in Brno): Esters of Phthalic Acid in Food and Packaging from the Market

In this study, the concentrations of two phthalic acid esters, namely di(2-ethylhexyl) phthalate and dibutyl phthalate, in foodstuffs and their packaging were investigated. The materials under study were milk, white cream yogurt, Old Bohemian salami, English bacon, liver pate in artificial intestine, liver pate in a plastic tub, meat spread in artificial intestine, Parisian salad in a plastic tub, and chilled puff pastry. In foodstuffs: the lowest average concentration of dibutyl phthalate (4.13  $\mu\text{g g}^{-1}$ ) was found in Old Bohemian salami and the lowest concentration of di(2-ethylhexyl) phthalate (2.86  $\mu\text{g g}^{-1}$ ) was measured in milk. The highest average concentrations of dibutyl phthalate (23.91  $\mu\text{g g}^{-1}$ ) and di(2-ethylhexyl) phthalate (50.80  $\mu\text{g g}^{-1}$ ) were determined in the meat spread.

Keywords: phthalic acid esters, packaging, foodstuffs, contaminant, plasticizer, plastics, di(2-ethylhexyl) phthalate, dibutyl phthalate

### Acknowledgements

*Financial support from the IGA FA MENDELU (Grant number: IP 11/2017).*