

CONTAMINATION OF FEEDSTUFFS BY PHTHALIC ACID ESTERS

KONTAMINACE KRMIV ESTERY KYSELINY FTALOVÉ

Krátká L., Jarošová A., Stancová V.

Department of Food Technology, Faculty of Agronomy, Mendel University of Agriculture and Forestry in Brno, Zemědělská 1, 613 00, Brno, Czech Republic

E-mail: krtaska@seznam.cz, ualja@mendelu.cz

ABSTRACT

Phthalic acid esters (PAEs) are a class of widely used industrial compounds. PAEs may be found in some types of flooring, medical devices, children's toys, packaging etc. From packaging and environment PAEs get into feedstuffs. The aim of my investigation was to determine the occurrence and contents of DBP (dibutyl phthalate) and DEHP (diethylhexyl phthalate) in feedstuffs. Samples of feedstuffs (n=46) were taken from the industrial producers in the Czech Republic. At first samples were extracted by organic solvents to get the fat. Co-extracts were removed by gel permeation chromatography (GPC). The eluate was cleaned by hydrated sulphuric acid and analysed by HPLC. Measured concentrations DBP, DEHP and $\sum$ DBP+DEHP varied according to fat content. In raw materials levels of $\sum$ DBP+DEHP ranged between $< 0,03 \text{ mg.kg}^{-1}$ (detection limit) in soybean extracted meal and soybean oil ($148,2 \text{ mg.kg}^{-1}$). Feed additives contained lower amounts of $\sum$ DBP+DEHP – from $0,18 \text{ mg.kg}^{-1}$ (Alimet) to $1,59 \text{ mg.kg}^{-1}$ (Glycerin E 422). Analysed concentrations in premixes were between detection limit (Premix – fytasa) and $22,94 \text{ mg.kg}^{-1}$ (Euromold Sal). The highest levels were measured in samples with high fat content and according to group of feedstuffs, the most contaminated were raw materials.

Key words: phthalate acid esters, feedstuffs, DBP, DEHP

Acknowledgments: This study was carried out within the scope of project NAZV QG60066/2005, supported by the Department of Agriculture, Res. & Dev., Czech Republic.

ÚVOD

Estery kyseliny ftalové (PAEs) patří mezi významné kontaminující cizorodé látky životního prostředí a potravního řetězce (KLÖPFER, 1994). Jsou to sloučeniny alkoholu a kyseliny ftalové. Mají charakter kapaliny olejovité konzistence, bezbarvé, bez zápachu. Většina ftalátů se používá pro výrobu měkkých a pružných vinylů (www.phthalates.org, 2008). Změkčovadla nejsou v polymeru chemicky vázána, může tedy docházet k jejich uvolňování do okolního prostředí. Díky široce rozšířenému použití měkčených PVC pro technické účely a pro obalové materiály pro potraviny, jsou ftaláty produkovány v obrovském množství. Zdroje kontaminace ftaláty s významem pro potravinové materiály jsou atmosférická depozice obilnin, odpadní vody obsahující ftaláty a PVC podlahové materiály v průmyslu a domácnostech, které uvolňují ftaláty během používání (PETERSEN, 2003). Díky lipofilnímu charakteru se ftaláty kumulují především v potravinách s vysokým obsahem tuku (TSUMURA *et al.*, 2001).

Lidé jsou vystaveni ftalátům zejména z kontaminovaných potravin, mořských produktů, vody nebo kontaminovaného vzduchu, ale i např. dialýzou (WHO, 2003).

Při dlouhodobé expozici byly prokázány negativní účinky jako teratogenita, embryotoxicita, hepat- a nefrotoxicita, karcinogenita (WORMUTH *et al.*, 2006).

MATERIÁL A METODIKA

Pro analýzu byly odebrány vzorky krmiv, premixů a doplňkových látek pro hospodářská zvířata v roce 2007 kvalifikovaným pracovníkem ÚKZÚZu, oddělení krmiv, Národní referenční laboratoří, Regionální oddělení Opava. Vzorky byly odebírány do mikrotenových sáčků nebo do zábrusových lahví (tekuté vzorky). Byly odebrány u výrobců krmiv, nebo u evidovaných výrobních provozů ze skladu přijatých krmiv, z expedičních skladů, z příjmových skladů a vícekomponentních vah.

Pro stanovení PAE v krmivech byly použity ověřené metody (JAROŠOVÁ, 2004). Homogenizované vzorky byly extrahovány směsí rozpouštědel hexan:aceton (1:1). Po odpaření u vzorků s vysokým obsahem tuku byla provedena separace PAE pomocí gelové permeační chromatografie. Koextrakty byly odděleny pomocí mobilní fáze dichlormethan:cyklohexan (1:1) na gelu Bio-beads S-X3. Zahuštěné vzorky se přečistily koncentrovanou kyselinou sírovou a rozpustily v acetonitrilu pro HPLC stanovení na koloně Separon SGX C 18 s UV detekcí při 224 nm. Mobilní fází byl acetonitril: voda (9:1).

Pro stanovení chromatografického pozadí byl souběžně s každou sadou vzorků prováděn slepý vzorek. Velmi důležitá je také čistota skla a laboratorního materiálu.

Pro výpočet výsledků se měřily plochy píků a koncentrace DBP a DEHP se odečetly z kalibrační přímky, která se kontrolovala s každou sérií vzorků. K vyhodnocení výsledků byl použit program Agilent Chemstation for LC and LC/MS systems. Výsledky jsou uvedeny v mg.kg⁻¹ původní hmoty. Detekční limit pro PAEs v krmivech je 0,03 mg.kg⁻¹.

VÝSLEDKY A DISKUZE

Bylo analyzováno 46 vzorků krmiv (krmných surovin, doplňkových látek a premixů). Stanovené koncentrace jsou rozděleny do tabulek podle druhu krmiva (Tab. 1-3). Koncentrace PAEs v krmných surovinách jsou patrné z Tab. 1. Obsahy DBP se pohybovaly od hodnot nižších než detekční limit (rybí moučka, sójový extrahovaný šrot a kukuřičné zrno - siláž) po hodnotu 22,42 mg.kg⁻¹ u živočišného tuku. Vysoké hodnoty byly také stanoveny u rybího, sójového a slunečnicového oleje. Hodnoty DEHP se vyskytovaly maximálně v řádech jednotek s výjimkou sójového oleje, kde bylo naměřeno 139,66 mg DEHP.kg⁻¹. Celková suma stanovovaných ftalátů byla tedy významná u sójového oleje (148,2 mg.kg⁻¹), ale i živočišného tuku (23,32 mg.kg⁻¹) a palmového tuku (12,22 mg.kg⁻¹).

Tab. 1 Koncentrace DBP, DEHP a Σ DBP+DEHP v krmných surovinách

VZOREK Č.	NÁZEV KRMIVA	DBP (mg.kg ⁻¹)	DEHP (mg.kg ⁻¹)	Σ DBP+DEHP (mg.kg ⁻¹)
1	pšenice	0,44	0,08	0,52
2	ječmen	0,54	1,54	2,08
3	řepka	0,54	0,91	1,45
4	kukuřice	0,26	0,09	0,35
5	slunečnicový olej - volně	0,5	< 0,03	0,5
6	živočišný tuk - volně	0,33	< 0,03	0,33
7	rybí moučka - volně	< 0,03	0,04	0,04
8	plná sušená drůbeží krev	0,33	0,07	0,4
9	slunečnicový olej - volně	7,97	0,92	8,89
10	sójový olej	8,54	139,66	148,2
11	živočišný tuk	22,42	0,9	23,32
12	rybí moučka - volně	0,09	0,31	0,4
13	vepřová plná sušená krev	1,13	0,06	1,19
14	rybí olej	9,97	1,32	11,29
15	slunečnicové expelery - volně	0,88	0,57	1,45
16	sójový extrahovaný šrot	0,57	0,81	1,38
17	cukrovkové řízky sušené	1,7	1,65	3,35
18	řepkový extrahovaný šrot	0,33	0,35	0,68
19	sójový extrahovaný šrot - soypass	< 0,03	< 0,03	< 0,03
20	kukuřičné zrno - siláž	< 0,03	0,97	0,97
21	lněné semeno - extrudované	0,77	3,08	3,85
22	saponifikovaný RV tuk	0,14	0,39	0,53
23	palmový tuk	7,94	4,28	12,22
24	RV olej palmový - energizer	0,26	< 0,03	0,26
25	sójový extrahovaný šrot	0,05	< 0,03	0,05
26	pšenice zrno	0,07	< 0,03	0,07
27	ječmen zrno	0,07	0,03	0,1
28	ječmen zrno	0,16	< 0,03	0,16
29	oves zrno	0,13	0,03	0,16
30	sója semeno	0,1	< 0,03	0,1
31	pšenice zrno	0,06	< 0,03	0,06
32	kukuřice zrno	0,22	0,16	0,38
33	kukuřice zrno	0,11	< 0,03	0,11
34	lososový olej	3,65	0,61	4,26

Výsledky analýzy u doplňkových látek jsou uvedeny v Tab. 2. Hodnoty DBP se pohybovaly od 0,18 mg.kg⁻¹ (Alimet) po 0,68 mg.kg⁻¹ (L-lysin), DEHP dosahoval hodnot nižších než detekční limit až 1,2 mg.kg⁻¹ u Glycerinu E 422. Sumy obou ftalátů byly velmi nízké, max. 1,59 mg.kg⁻¹ u Glycerinu E 422.

Tab. 2 Koncentrace DBP, DEHP a Σ DBP+DEHP v doplňkových látkách

VZOREK Č.	NÁZEV KRMIVA	DBP (mg.kg ⁻¹)	DEHP (mg.kg ⁻¹)	Σ DBP+DEHP (mg.kg ⁻¹)
35	Cholinchlorid	0,25	< 0,03	0,25
36	L-lysin	0,68	< 0,03	0,68
37	Alimet	0,18	< 0,03	0,18
38	Lignobond DD	0,45	0,11	0,56
39	Myco-AD tm A-Z	0,38	0,08	0,46
40	Glycerin E 422 (Glycoplus)	0,39	1,2	1,59

Stanovené koncentrace esterů kyseliny ftalové v premixech jsou shrnuty v Tab. 3. Hodnoty DBP i DEHP byly nízké kromě Euromold Sal (20,51 mg DBP.kg⁻¹ a 2,43 mg DEHP.kg⁻¹), celková suma Σ DBP+DEHP dosáhla 22,94 mg.kg⁻¹.

Tab. 3 Koncentrace DBP, DEHP a Σ DBP+DEHP v premixech

VZOREK Č.	NÁZEV KRMIVA	DBP (mg.kg ⁻¹)	DEHP (mg.kg ⁻¹)	Σ DBP+DEHP (mg.kg ⁻¹)
41	Euromold Sal	20,51	2,43	22,94
42	Acidomix	0,34	0,13	0,47
43	Premix - fytázy	< 0,03	< 0,03	< 0,03
44	Premix - Calprona AL	0,43	< 0,03	0,43
45	Myco-curb-dry	0,48	1,19	1,67
46	Premix antioxidantů	0,56	0,76	1,32

ZÁVĚR

Bylo potvrzeno, že nejvíce se ftaláty kumulují v krmivech s vysokým obsahem tuku. Z krmných surovin byl nejvíce kontaminovaným vzorkem sójový olej (148,2 mg.kg⁻¹), živočišný tuk, palmový tuk a rybí olej dosahovaly hodnoty nad 10 mg.kg⁻¹, ostatní vzorky jednotky mg.kg⁻¹. Krmné suroviny ve srovnání s ostatními skupinami obsahovaly vyšší množství ftalátů. Nejvyšší stanovená koncentrace Σ DBP+DEHP u doplňkových látek byla 1,59 mg.kg⁻¹ u Glycerinu E 422. Ostatní množství se pohybovaly v řádech desetin mg.kg⁻¹. Premixy také obsahovaly poměrně nízká množství PAEs s výjimkou vzorku Euromold Sal (22,94 mg.kg⁻¹).

KRÁTKÁ *et al.* (2008) uvádí ve své práci velmi podobné hodnoty – např. sójový olej obsahoval 131,42 mg Σ DBP+DEHP.kg⁻¹. Také u analýzy pšenice se hodnoty příliš neliší. Naměřená hodnota 0,52 mg.kg⁻¹ se blíží hodnotám 0,62, resp. 0,66 mg.kg⁻¹.

V České republice nejsou stanoveny limity pro ftaláty v potravinách ani v krmivech.

Tato práce vznikla za podpory grantu NAZV č. QG60066/2005.

LITERATURA

Jarošová A. (2004): Polychlorované bifenily a estery kyseliny ftalové v potravním řetězci. Habilitační práce, MZLU. Brno, 137 s.

Klöpffer W. (1994): Environmental hazard, assesment of chemicals and products. II. Persistence and degradability of organic chemicals. *Environ Sci Pollut Res.*, 1: 108-116.

Krátká L., Jarošová A., Malyszová J., Stancová V., Harazim J. The occurence of phthalic acid esters in selected feedstuffs. *Chemické listy*, v tisku.

Petersen J.H. (2003): Migration of compounds from food contact materials and articles. Food Safety – Contaminants and toxins, 271-291.

Phthalates – the Basics. Citováno [2007-02-09]. Dostupné z <<http://www.phthalates.org>>

Tsumura Y., Ishimitsu S., Namakura Z., Yoshii K., Kaihara A., Tonogai Y. (2001): Contents of eleven phthalates and di(2-ethylhexyl)adipate in retail packed lunches after prohibition of DEHP-containing PVC gloves for cooking purposes. *J. Food Hygienic Society of Japan*, 42 (2): 128-132.

WHO (2003): Diethyl phthalate. Concise International Chemical Assesment Document 52.

Wormuth M., Scheringer M., Vollenweider M., Hungerbuhler K. (2006): What are the sources of exposure to eight frequently used phthalic acid esters in Europeans? Risk analysis, 803-824.