

PŮVODNÍ A METODICKÉ PRÁCE

ZMĚNY KONCENTRACE ESTERŮ KYSELINY FTALOVÉ V PLASTOVÝCH MATERIÁLECH VOZIDLA V PRŮBĚHU POUŽÍVÁNÍ

ALŽBETA JAROŠOVÁ^a, ŠTEFAN ČORŇÁK^b,
MICHAL KUČERA^c a MARCELA JANDLOVÁ^a

^a Ústav technologie potravin, Mendelova univerzita v Brně, Zemědělská 1, 613 00 Brno, ^b Katedra bojových a speciálních vozidel, Univerzita obrany v Brně, Kounicova 65, 662 10 Brno, ^c Lilacosta, s.r.o., Nádražní 458/8, 671 72 Miroslav
alzbeta.jarosova@mendelu.cz

Došlo 23.3.22, přijato 17.5.22.

Klíčová slova: dibutyl-ftalát (DBP), di-2-ethylhexyl-ftalát (DEHP), plastové materiály vozidel, změkčovadlo, řídicí vozidla

• <https://doi.org/10.54779/chl20220509>

Úvod

Soudobá vozidla jsou vyrobená z různých materiálů. Jde nejenom o kovové a kompozitní materiály, ale také o pryž, plasty, termoplasty apod.¹ Podíl oceli v konstrukčním materiálu se postupně zmenšuje a je postupně nahrazován lehkými materiály nového stylu, jako jsou hliníkové slitiny, makromolekulární materiály a další².

Často žádaným druhem materiálů jsou plasty³. Tyto materiály trvale napomáhají nejenom lehké konstrukci vozidel, jejich aktivní a pasivní bezpečnosti, ale také optickému a hmatovému aspektu konstrukčních prvků. Pro zlepšení pružnosti se do plastických materiálů přidávají tzv. změkčovadla. Jedním ze změkčovadel plastických materiálů jsou ftaláty (estery kyseliny ftalové, PAE)⁴.

Mezi nejpoužívanější plastifikátory patří di-2-ethylhexyl-ftalát (DEHP), který představuje až 50% podíl světové produkce ftalátů, a dibutylftalát (DBP)^{5–7}. DEHP i DBP se vyznačují vysokou úrovní reprodukční toxicity a mohou mít škodlivé účinky na plodnost a mohou poškodit i plod⁸.

Ftalátová změkčovadla nejsou v materiálu pevně vázána kovalentní vazbou, proto se pomalu uvolňují do okolního prostředí tčkaním, vyluhováním nebo migrací⁹. K úniku ftalátů do prostředí dochází jak při jejich výrobě, tak i při výrobě materiálů obsahujících ftaláty¹⁰. Orální požití, inhalace, intravenózní injekce a kožní absorpce jsou možnými cestami expozice^{11–13}. Lidská populace je vysta-

vena působení ftalátů hlavně dermálním kontaktem, inhalací a perorálně¹⁴. Člověk může být vystaven účinkům ftalátů v důsledku přímého kontaktu nebo prostřednictvím média, do kterého byly ftaláty vyluhovány (jako např. do potravin), nebo například z lékařského vybavení¹⁵. Výskyt ftalátů byl zjištěn ve vzduchu¹⁶, půdě^{17,18}, sedimentech ze skládek¹⁹, v povrchových vodách^{20,21}, ale také v potravinovém řetězci²², kde hlavním zdrojem kontaminace potravin ftaláty byly obalové materiály, se kterými přichází potraviny do přímého kontaktu²³.

V živém organismu dochází k odbourávání – degradaci ftalátů na metabolity, které se vylučují močí. Laboratorní experimenty prokázaly vyšší hladiny ftalátů v moči žen ve srovnání s muži. Předpokládá se souvislost s častějším používáním kosmetických přípravků u žen, jako jsou pleťové vody, dekorativní kosmetika, vlasové produkty apod.²⁴. Ftaláty nebo jejich metabolity jsou distribuovány v biologických tekutinách a orgánech v lidském těle a byly zjištěny i v mateřském mléce v souvislosti s expozicí matek znečišťujícími látkami. Kojenci mohou být takto vystaveni kontaminaci ftalátů mateřským mlékem, z hraček a předmětů, které vkládají do úst²⁵. Přítomnost ftalátů byla zjištěna i v nových provozních kapalinách vozidel, kde se koncentrace pohybovaly od 0,33 mg kg⁻¹ do 9,78 mg kg⁻¹ kapaliny²⁶. Pozitivní nález ftalátů byl zaznamenán u vzorků potahů na volant, kde se koncentrace u nových potahů pohybovaly od 5,5 mg kg⁻¹ do 55,0 mg kg⁻¹ plastu²⁷.

Cílem předkládané práce je zjistit obsah ftalátů v plastových materiálech vozidel a zjistit, jak se mění jejich obsah s dobou používání.

Materiál a metody

Z havarovaného vozidla vyrobeného v České republice, které bylo v provozu pouze jeden měsíc, byly získány vzorky plastů ($n=9$) z různých částí automobilu. Výběr vzorků byl zvolen tak, aby postihoval veškeré plasty ve vnitřním prostoru vozidla (volant, přístrojová deska, sedačky, opěrky hlavy a ovládání klimatizace). Vzorky nebyly materiálově homogenní, byly vyrobeny z různých druhů materiálů (foukaná pěna, tvrdý plast, měkký plast, kůže) a každá část byla analyzovaná samostatně. Obsah DBP a DEHP byl zjišťován celkem v šestnácti dílčích vzorcích, každý vzorek byl analyzován třikrát. Každý měsíc, kdy byly provedeny tři analýzy, bylo provedeno celkem 48 analýz. První analýza byla provedena ihned po přípravě vzorků, druhá po tříměsíčním skladování, třetí po šestiměsíčním skladování, čtvrtá po devítiměsíčním skladování a pátá po patnáctiměsíčním skladování plastů. Po dobu celého experimentu byly zkoumané díly plastů umístěny na nekontaminující podložce ve vozidle s cílem co nejvíce simulovat reálné prostředí provozu vozidla²⁸.

Vzorky byly připraveny na Katedře bojových a speciálních vozidel Univerzity obrany (UO) v Brně ve spolupráci s Ústavem technologie potravin Mendelovy univerzity v Brně (MENDELU). Vlastní analýza vzorků byla provedena v laboratoři Ústavu technologie potravin MENDELU v Brně. Pro stanovení esterů kyseliny ftalové byly využity ověřené metody pro stanovení PAE v plastových materiálech²⁹.

Plastové vzorky z automobilu se extrahovaly směsí rozpouštědel hexan:dichlormethan (1:1) po dobu 72 hodin při teplotě 23 °C. Následně se obsah baňky třepal 1 hodinu na třepačce a extrakt se dekantoval přes nálevku s filtračním papírem, který byl třikrát dekontaminován acetonem. Extrakce se opakovala ještě dvakrát třepáním 0,5 hodiny stejnou směsí rozpouštědel. Spojené extrakty se odpařily na rotační vakuové odparce a byly dosušeny proudem dusíku. Odparek se rozpustil v acetonitrilu pro HPLC stanovení v případě čirých extraktů. Pokud byl extrakt kalný, vzorek byl čištěn na centrifuze pro usazení a odstranění kalu. V případě barevných extraktů, kdy při stanovení metodou HPLC by mohlo dojít k interferenci látek extrahovaných se stanovovanými ftaláty, bylo použito pročištění kyselinou sírovou. Odparek se rozpustil v hexanu, byla přidána kyselina sírová a po třepání a centrifugaci byla hexanová vrstva odstraněna. Ke vzorku byla přidána hydratovaná 65% kyselina sírová a hexan a po třepání a centrifugaci byla pro analýzu odebrána horní vrstva. Postup se opakoval ještě jednou. Odparek, po odstranění hexanu pomocí dusíku, byl rozpuštěn v acetonitrilu pro stanovení metodou HPLC (Pozn.: Hlav-

ním krokem reextrakce PAE z fáze kyseliny sírové je její hydratace spojená s deionizací ftalátů a jejich přechodem do nepolárního rozpouštědla. Přítomnost kyseliny sírové zvyšuje výtěžek PAE a zvyšuje čistící účinek). Detekce a kvantifikace PAE byla provedena kapalinovou chromatografií s mobilní fází acetonitril; průtok 0,8 ml min⁻¹; kolona Zorbax Eclipse XDB-8C, zrnění 5 µm, délka 150 mm, šířka 4,6 mm (Agilent Technologies, USA), UV detekce při 224 nm, kapalinový chromatograf Agilent Technologies 1100 Series (Agilent Technologies, USA). Vyhodnocení bylo provedeno programem Agilent ChemStation for LC and LC/MS systems.

Výsledky a diskuse

Souhrnné průměrné výsledky měření výskytu esterů kyseliny ftalové ve vzorcích plastů různých částí materiálů motorového vozidla jsou uvedeny v tabulce I a II.

Zjištěné průměrné koncentrace dibutyl-ftalátu (DBP) v automobilových plastech, stanovených v 0., 3., 6., 9. a 15. měsíci jsou uvedeny v tab. I. Průměrné koncentrace DBP se pohybovaly na počátku v rozmezí 1,3–197,1 µg g⁻¹ plastu, ve 3. měsíci 1,7–161,5 µg g⁻¹ plastu, v 6. měsíci 0,5–78,9 µg g⁻¹ plastu, v 9. měsíci 2,3–123,3 µg g⁻¹ plastu a v 15. měsíci 14,0–98,6 µg g⁻¹ plastu.

Všechny naměřené hodnoty di-2-ethylhexyl-ftalátu v automobilových plastech (DEHP) jsou uvedeny v tab. II.

Průměrné koncentrace DEHP se pohybovaly na počátku v rozmezí 1,7–185,7 µg g⁻¹ plastu, ve 3. měsíci

Tabulka I
Obsah DBP v plastech z vozidla

Vzorek	Typ vzorku	Obsah DBP [mg g ⁻¹]				
		0. měsíc	3. měsíc	6. měsíc	9. měsíc	15. měsíc
1	foukaná pěna	151,8	151,9	78,9	45,6	76,0
2	a) tužší pěna	81,9	53,6	6,9	15,5	70,0
	b) tuhý černý plast	15,6	40,4	19,8	19,0	27,6
3	a) tužší pěna	146,0	47,1	4,0	16,5	78,6
	b) tuhý černý plast	11,0	28,5	1,7	15,4	19,9
4	a) měkký černý plast	197,1	161,5	44,0	123,3	14,0
	b) foukaná pěna	43,1	106,9	0,5	3,5	98,6
	c) tuhý černý plast	36,2	40,2	5,9	26,0	29,5
5	a) tuhý tvrdý černý plast	32,5	1,7	3,4	3,6	41,8
	b) měkký plast	2,5	67,0	1,6	11,9	57,8
6	měkký černý plast	9,7	8,1	7,3	11,2	14,4
7	a) tuhý tvrdý černý plast	1,3	6,5	56,3	69,5	19,3
	b) měkký plast	51,1	29,2	22,8	15,6	40,3
8	tvrdý černý plat	167,8	27,1	22,8	27,9	29,5
9	a) kůže a lepidlo	19,6	7,2	11,1	7,1	97,1
	b) tvrdší plast	4,6	3,8	1,5	2,3	46,6

Poznámka: Mez stanovitelnosti DBP je 0,1 mg kg⁻¹

Tabulka II
Obsah DEHP v plastech z vozidla

Vzorek	Typ vzorku	Obsah DEHP [mg g ⁻¹]				
		0. měsíc	3. měsíc	6. měsíc	9. měsíc	15. měsíc
1	foukaná pěna	91,3	26,2	196,7	24,3	32,6
2	a) tužší pěna	23,0	12,2	16,7	41,7	26,2
	b) tuhý černý plast	54,5	5,0	65,7	14,1	2,3
3	a) tužší pěna	185,7	45,4	252,4	20,4	28,1
	b) tuhý černý plast	129,7	6,6	36,0	7,6	5,4
4	a) měkký černý plast	158,1	24,9	8,7	18,2	16,4
	b) foukaná pěna	162,5	12,7	16,2	33,1	87,5
	c) tuhý černý plast	7,8	5,6	22,7	7,3	2,9
5	a) tuhý tvrdý černý plast	33,0	3,9	16,1	5,8	14,9
	b) měkký plast	2,6	17,1	1,4	12,4	22,9
6	měkký černý plast	65,2	40,4	94,3	32,1	41,4
7	a) tuhý tvrdý černý plast	1,7	18,4	88,5	10,1	8,4
	b) měkký plast	140,8	22,2	73,4	17,0	32,0
8	tvrdý černý plat	104,5	11,8	16,2	15,0	13,1
9	a) kůže a lepidlo	52,5	34,8	32,5	23,2	53,6
	b) tvrdší plast	8,8	6,0	7,9	5,1	15,4

Poznámka: Mez stanovitelnosti DEHP je 0,1 mg kg⁻¹

3,9–45,4 µg g⁻¹ plastu, v 6. měsíci 1,4–252,4 µg g⁻¹ plastu, v 9. měsíci 5,1–41,7 µg g⁻¹ plastu a v 15. měsíci 2,3–87,5 µg g⁻¹ plastu.

Vyšší koncentrace byly zaznamenány u nových a zejména měkkých plastů (foukaná pěna, tužší pěna, měkký plast), kde např. průměrné koncentrace DBP dosahovaly hodnot 51,1–197,1 µg g⁻¹ plastu. U pevných plastů byla průměrná koncentrace DBP 1,3–36,2 µg g⁻¹ plastu, pouze v jednom případě byla zaznamenána hodnota 167,8 µg g⁻¹. Zajímavým poznatkem je, že obsah obou ftalátů (DBP a DEHP) byl zjištěn také u materiálů z kůže (19,6 µg g⁻¹ u DBP a 52,5 µg g⁻¹ u DEHP).

Po devítiměsíčním skladování došlo u cca 70 % vzorků k poklesu obsahu DBP o 30–90 %. Po patnáctiměsíčním skladování ve srovnání s koncentracemi stanovenými hned po přípravě vzorků došlo u 44 % vzorků k poklesu obsahu DBP o 20–90 % a u 56 % vzorků k nárůstu, v některých případech až 22krát (tab. I, vzorek 5b). Po devítiměsíčním skladování došlo u 80 % vzorků k poklesu obsahu DEHP o 6–90 %. Po patnáctiměsíčním skladování ve srovnání s koncentracemi stanovenými hned po přípravě vzorků došlo u 70 % vzorků k poklesu obsahu DEHP o 30–90 % a u 30 % vzorků k nárůstu, v některých případech až 9krát (tab. II, vzorek 5b). Předpokládáme, že ke zvýšení obsahu ftalátů došlo vlivem podmínek skladování (působení UV záření, doba a teplota skladování), kdy nastala depolymerizace plastů, a tím došlo k uvolnění vázaných látek z matrice (ftalátů).

Závěr

Provedená měření prokázala, že PAE byly nalezeny ve všech dílčích vzorcích plastů z vozidla. Zjištěné koncentrace obou zmíněných esterů kyseliny ftalové se pohybovaly od 3,0 µg g⁻¹ do 382 µg g⁻¹ u nových vzorků a od 16,2 µg g⁻¹ do 186,1 µg g⁻¹ u vzorků po cca patnáctiměsíčním skladování, vyjádřeno jako suma obou ftalátů. Ve většině případů jde o materiál, se kterým je osádka vozidla neustále a bezprostředně ve styku. Právě dlouhodobý kontakt s materiály z plastů s vysokým obsahem ftalátů (volant, sedačky, opěrky hlavy) může být nebezpečný, protože tyto látky se můžou do těla dostat kožní resorpcí a dýcháním. Aktuálně platná legislativa v ČR se touto problematikou nezabývá.

LITERATURA

1. Dufek J., Adamek V., Huzlík J.: *Výzkumná zpráva č. CE 801 210 109*. Brno, CDV, 2002, str. 63, <https://www.scientific.net/AMM.436.153>, staženo 19. 5. 2022.
2. Li Y. Z., Ding Z.H.: *Adv. Mater. Res.* 750–752, 2145 (2013).
3. Li Y., Huang S.Y., Liu Y.H., Ju Y.Y.: *Int. J. Environ. Res. Public Health* 18, 10285 (2021).
4. Berge A., Cladiere M., Gasperi J., Coursimault A., Tassin B., Moilleron R.: *Environ. Sci. Pollut. Res. Int.* 20, 8057 (2013).
5. Latini G.: *Clin. Chim. Acta* 361, 20 (2005).

6. Ventrice P., Ventrice D., Russoa E., Sarroa G.: *Environ. Toxicol. Pharmacol.* 36, 88 (2013).
7. Yang J., Li Y., Wang Y., Ruan J., Zhang J., Sun Ch.: *TrAC, Trends Anal. Chem.* 72, 10 (2015).
8. Regulation (EC) No 1272/2008 of the European Parliament and of the Council of 16 December 2008 on classification, labelling and packaging of substances and mixtures, amending and repealing Directives 67/548/EEC and 1999/45/EC, and amending Regulation (EC) No 1907/2006. *Official Journal of the European Union (OJ) L 353, 1* (2008). http://publications.europa.eu/resource/cellar/6bf54b59-7673-461b-b8e1-f24c545cbd3c.0002.01/DOC_1, staženo 16. 5. 2022.
9. Wormuth M., Scherlinger M., Vollenweider M., Hungerbühler K.: *Risk Analysis* 26, 3, 803 (2006).
10. Velíšek J., v knize: *Chemie potravin 3*, s. 368. Osis, Tábor 2002.
11. Schettler T.: *Int. J. Androl.* 29, 134 (2006).
12. Jarošová A., Harazim J., Krátká L., Kolečnicková D.: *Environ. Chem. Lett.* 8, 387 (2010).
13. Klimisch H. J., Gamer A. O., Hellwig J., Kaufmann W., Jackh R.: *Food Chem. Toxicol.* 30, 915 (1992).
14. Muscogiuri G., Colao A.: *Arch. Toxicol.* 91, 1513 (2017).
15. Bui T. T., Giovanoulis G., Cousins A. P., Magner J., Cousins I. T.: *Sci. Total. Environ.* 15, 541 (2016).
16. Wang J., Chen G. C., Christie P., Zhang M. Y., Luo Y. M., Teng Y.: *Sci. Total. Environ.* 1, 129 (2015).
17. Hongjun Y., Wenjun X., Qing L., Jingtao L., Hongwen Y., Zhaohua L.: *Environ. Monit. Assess.* 185, 8489 (2013).
18. Langová R., Jarošová A., Poláková Š., Kos I.: *Environ. Monit. Assess.* 192, 20 (2020).
19. Schwarzbauer J., Heim S., Brinker S., Littke R.: *Water Res.* 36, 2275 (2002).
20. Zheng Z., He P.-J., Shao L.-M., Lee D.-J. *Water Res.* 41, 4696 (2007).
21. Fromme H., Kuchlerb T., Ottoc T., Pilz K., Mullerb J., Wenzel A.: *Water Res.* 36, 1429 (2002).
22. Wagner M., Oehlmann J.: *Environ. Sci. Pollut. Res.* 16, 278 (2009).
23. Jandlová M., Jarošová A.: *Chem. Listy* 113, 397 (2019).
24. Morenko M.: *JAMA Pediatrics* 168, 96 (2014).
25. Tsatsakis A. M., Katsikantami I., Kalantzi O., Sevim C., Tsarouhas K., Sarigiannis D., Tzatzarakis M. N., Rizos A. K., v knize: *Encyclopedia of Environmental Health*, s. 163. Elsevier, Michigan 2019.
26. Čorňák Š., Jarošová A.: *Appl. Mech. Mater.* 436, 153 (2013).
27. Čorňák Š., Jarošová A., Puškarová L.: *Chem. Listy* 107, 960 (2013).
28. Kučera M.: *Výzkum mikroklimatu ve vozidle. Disertační práce.* Univerzita obrany, Brno 2018.
29. Jarošová A., Gajdůšková V., Raszyk J., Ševela K.: *Vet Med-Czech* 44, 61 (1999).

A. Jarošová^a, Š. Čorňák^b, M. Kučera^c, and M. Jandlová^a (^a *Department of Food Technology, Mendel University in Brno*, ^b *Department of Combat and Special Vehicles, University of Defence in Brno*, ^c *Lilacosta, s.r.o., Miroslav*): **Changes in the Concentration of Phthalic Acid Esters in the Plastic Materials of Vehicles During the Usage**

The presence of dibutyl phthalate (DBP) and di-2-ethylhexyl phthalate (DEHP) was monitored in 16 automotive plastic samples (steering wheel, dashboard, seats, headrests, and air conditioning control). The plastic samples were obtained from a crashed vehicle that had been in operation for only one month. Phthalates were determined by HPLC. The first analysis was performed immediately after the sample preparation, the second one after 3 months of storage, the third one after 6 months of storage, the fourth one after 9 months of storage, and the fifth one after 15 months of storage. The average DBP concentrations ranged from 1.3 to 197.1 $\mu\text{g g}^{-1}$ of plastic at the beginning, 1.7 to 161.5 $\mu\text{g g}^{-1}$ of plastic in the 3rd month, 0.5 to 78.9 $\mu\text{g g}^{-1}$ of plastic in the 6th month, 2.3 to 123.3 $\mu\text{g g}^{-1}$ of plastic in the 9th month, and 14.0 to 98.6 $\mu\text{g g}^{-1}$ of plastic in the 15th month. The average DEHP concentrations ranged from 1.7 to 185.7 $\mu\text{g g}^{-1}$ of plastic at the beginning, 3.9 to 45.4 $\mu\text{g g}^{-1}$ of plastic in the 3rd month, 1.4 to 252.4 $\mu\text{g g}^{-1}$ of plastic on the 6th month, 5.1 to 41.7 $\mu\text{g g}^{-1}$ in the 9th month, and 2.3 to 87.5 $\mu\text{g g}^{-1}$ in the 15th month. In particular, higher concentrations were found in soft plastics. An interesting finding is that the content of both phthalates (DBP and DEHP) was also present in leather materials. According to the comparison of phthalates concentrations during storage, it can be stated that phthalates concentration decreases with time and, after approximately 15 months of storage, concentrations decreased: for DBP by 20 to 90% (in 44% samples) and for DEHP by 30 to 90% (in 70% samples). For the other samples, the increase of both phthalates was probably due to depolymerisation of the plastics by UV exposure, temperature and storage time. Phthalates are human carcinogens and they can cause the death or tissue malformation. They are dangerous for liver function. The legislation of the Czech Republic and European Union has not yet dealt with these problems.

Keywords: dibutyl phthalate (DBP), di-2-ethylhexyl phthalate (DEHP), vehicle plastic materials, plasticizer, vehicle driver

- Jarošová A., Čorňák Š., Kučera M., Jandlová M.: *Chem. Listy* 116, 509–512 (2022).
- <https://doi.org/10.54779/chl20220509>