

VÝSKYT ESTERŮ KYSELINY FTALOVÉ V POTAZÍCH NA VOLANT VOZIDEL

ŠTEFAN ČORŇÁK^a, ALŽBETA JAROŠOVÁ^b
a LENKA PUŠKÁROVÁ^b

^a Katedra bojových a speciálních vozidel, Univerzita obrany v Brně, Kounicova 65, 662 10 Brno, ^b Ústav technologie potravin, Mendelova univerzita v Brně, Zemědělská 1, 613 00 Brno
stefan.cornak@unob.cz, alzbeta.jarosova@mendelu.cz, xpuskaro@node.mendelu.cz

Došlo 30.1.13, přijato 6.3.13.

Klíčová slova: dibutyl-ftalát (DBP), bis(2-ethylhexyl)-ftalát (DEHP), potah volantů, změkčovadlo

Úvod

Motorová vozidla jsou vyrobena z různých konstrukčních materiálů. Jde zejména o ocel, litinu, lehké kovy, sklo, textil, kůži, pryž, plasty a termoplasty^{1–3}. Analýzou provedenou roku 1995 u automobilu Lincoln Continental bylo u nového automobilu zjištěno přes 50 těkavých organických sloučenin pocházejících z čisticích a mazacích látek, barev, koberečků, kůže a vinylových součástí, latexového lepidla, paliva a výfukových plynů. Opakovaná analýza provedená po dvou měsících zjistila významné snížení obsahu těchto látek⁴.

Jendou ze skupin látek přidávaných do plastových materiálů jsou tzv. změkčovadla. Výsledný produkt může obsahovat až 40 % změkčovadel^{5,6}. Jedním typem změkčovadel plastických materiálů jsou ftaláty (estery kyseliny ftalové), běžně používané ve výrobcích z PVC⁷. Nejvíce používanými ftaláty jsou bis(2-ethylhexyl)-ftalát (DEHP) a dibutyl-ftalát (DBP).

Ftaláty používané v různých materiálech jsou nekovalently vázané⁸, a proto se mohou vyluhovat, migrovat, odpařovat do vnitřního prostředí, atmosféry⁹ a do materiálu, s kterým jsou v kontaktu. Bylo prokázáno, že plastifikátory mají tendenci se vyluhovat z pevných polymerních matic¹⁰, vypařují se do atmosféry, přecházejí do půdy a vody, a to jak při výrobních procesech, tak i při migraci z plastových hmot (podlahových krytin, nátěrových hmot)¹¹. V důsledku jejich stability přetrvávají dlouhou dobu v půdě, vodě i ve vzduchu¹². K úniku ftalátů do prostředí dochází nejen při jejich výrobě, ale i při výrobě materiálů obsahujících ftaláty⁵. Ftaláty byly zjištěny v různých prostředích, včetně vzduchu¹³, půdy, sedimentů, výluhů ze skládek^{14, 15}, v přírodních vodách v důsledku výroby, použití a likvidace plastů¹⁶. Vzhledem k nízké tenzi par je vypařování ftalátů do atmosféry nevýznamné. Větší výskyt

PAE byl zaznamenán v okolí průmyslových závodů, kde se vyrábějí ftaláty či plasty, a dále v uzavřených prostorech, jako jsou automobily, místnosti s novými podlahovými krytinami apod. PAE představují velké riziko pro lidský organismus. Možnými zdroji PAE pro člověka jsou kontaminovaná voda, potraviny, ovzduší¹⁷. Orální požití, inhalace, intravenózní injekce a kožní absorpce jsou možnými cestami expozice^{18,19,22}. Ftaláty jsou vedeny na „kandidátské listině EU“ sloučenin, u nichž se uvažuje o zákazu výroby a použití.

Cílem práce bylo zjistit, zda potahy na volant vozidla obsahují ftaláty a zda dochází k jejich uvolňování v průběhu doby používání.

Materiál a metody

Původ vzorků

Vzorky potahů na volant motorového vozidla ($n=8$) byly zakoupeny v obchodní síti České republiky. Potahy volantů nebyly materiálově homogenní, byly vyrobeny z různých druhů materiálů (tvrdší vnitřní plast, koženka různé barvy, molitan pěnový, textilní látka obarvená). Každá část byla analyzována samostatně. Identifikace vzorků je uvedena v tab. I. Celkem bylo na obsah DBP a DEHP analyzováno 24 dílčích vzorků. Každý vzorek byl analyzován duplicitně, stejně tak i nástřik na kolonu při HPLC analýze byl prováděn duplicitně, tzn. celkem bylo provedeno 96 analýz. První analýza byla provedena hned po zakoupení vzorků v červnu 2011, druhá po cca 5 měsíčním skladování v listopadu 2011. Vzorky byly skladovány tak, aby simulovaly vnitřní prostředí automobilu. Vzorky byly analyzovány na Katedře bojových a speciálních vozidel Univerzity obrany (UO) v Brně ve spolupráci s Ústavem technologie potravin Mendelovy univerzity v Brně (MENDELU).

Analýza vzorků

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 materiálech²⁰.

Postup stanovení: vzorky plastů se extrahovaly směsí rozpouštědel hexan : dichlormethan (1 : 1) po dobu 72 hodin při laboratorní teplotě. Poté se obsah baňky třepal 1 hodinu na třepačce a extrakt se dekantoval přes nálevku s filtračním papírem třikrát dekontaminovaným v acetoně. Extrakce se opakovala ještě dvakrát třepáním 0,5 hodiny stejnou směsí rozpouštědel. Spojené extrakty se odpařily na rotační vakuové odparce a dosušené byly proudem dusíku. Odparek se rozpustil v acetonitrilu pro stanovení HPLC. Detekce a kvantifikace PAE byla provedena pomocí kapalinové chromatografie (mobilní fáze acetonitril; průtok 0,8 ml min⁻¹; kolona Cogent e-Colum, C 8, zrnění 5 μm, délka 150 mm, Super Link) s UV (Agilent Technologies LC/MSD VL) detekcí.

Tabulka I
Obsah DBP a DEHP ve vzorcích z potahů volantu

Číslo vzorku	Název materiálu	1. Analýza (červen 2011)		2. Analýza ^a (listopad 2011)	
		DBP [mg kg ⁻¹]	DHBP [mg kg ⁻¹]	DBP [mg kg ⁻¹]	DHBP [mg kg ⁻¹]
1	a) látka s tenkým molitanem	11,1	1,7	2,7	0,5
	b) koženka	14,5	19,2	<0,1	9,7
	c) tvrdší vnitřní plast	24,1	4,4	8,2	0,6
2	a) látka černá	13,9	2,4	2,7	0,2
	b) látka černá s výšivkou	9,2	1,1	<0,1	<0,1
	c) tvrdší vnitřní plast	12,8	2,0	5,4	0,2
3	tenký molitan	7,6	0,9	0,9	0,6
4	a) koženka béžová	7,7	1,2	1,1	0,5
	b) koženka šedá	7,9	1,5	0,7	0,5
	c) tvrdší vnitřní plast	18,5	1,9	3,3	0,2
5	a) koženka béžová	6,6	1,2	1,4	0,8
	b) koženka černá	9,4	1,1	2,1	0,7
	c) tvrdší vnitřní plast	11,1	1,9	6,6	0,2
6	a) koženka šedá	4,6	1,2	1,2	0,7
	b) koženka modrá	18,7	2,3	2,8	0,4
	c) koženka černá	9,6	1,1	2,9	0,7
	d) tvrdší vnitřní plast	12,3	5,2	4,8	<0,1
7	a) koženka černá	8,8	0,6	3,4	0,6
	b) plast s výstupky	40,9	14,1	7,3	<0,1
	c) tvrdší vnitřní plast	31,5	6,1	17,6	<0,1
8	a) tenký molitan	9,5	8,3	5,9	0,1
	b) koženka béžová	25,3	2,6	11,5	<0,1
	c) koženka černá	21,6	3,2	9,4	<0,1
	d) tvrdší vnitřní plast	14,6	2,4	6,5	0,2

^a Mez stanovitelnosti DBP a DEHP je 0,1 mg kg⁻¹

Výsledky a diskuse

Souhrnné průměrné výsledky měření výskytu esterů kyseliny ftalové ve vzorcích materiálů potahů na volanty motorových vozidel jsou uvedeny v tab. I. U vzorků analyzovaných ihned po zakoupení (tab. I) se hodnoty DBP pohybovaly v rozmezí od 4,6 mg kg⁻¹ (koženka šedá, vz. 6a) do 40,9 mg kg⁻¹ (plast s výstupky, vz. 7b). Hodnoty koncentrace DEHP se pohybovaly od 0,6 mg kg⁻¹ (koženka černá, vz. 7a) do 19,2 mg kg⁻¹ (koženka, vz. 1b). Po cca 5 měsíčním skladování se obsah obou ftalátů snížil. U DBP se koncentrace pohybovala od <0,1 mg kg⁻¹ (koženka, vz. 1b; látka s černou výšivkou, vz. 2b) do 17,6 mg kg⁻¹ (tvrdší vnitřní plast, vz. 7c) a u DEHP od <0,1 mg kg⁻¹ (černá látka s výšivkou, vz. 2b; tvrdší vnitřní plast, vz. 6d; plast s výstupky, vz. 7b; tvrdší vnitřní plast, vz. 7c; koženka černá, vz. 8a; koženka béžová, vz. 8c) do 9,7 mg kg⁻¹ (koženka, vz. 1b).

Z výsledků měření vyplývá, že vyšší obsah byl zaznamenán u DBP než u DEHP, a to u obou měření, jak po zakoupení, tak po cca 5 měsíčním skladování. Porovnáním koncentrace ftalátů v závislosti na době skladování můžeme konstatovat, že po cca 5 měsíčním skladování došlo k poklesu obou ftalátů, u DBP o 50 až 95 % a u DEHP o 70 až 90 % (tab. I).

Uvolňování ftalátů a jiných látek z různých materiálů interiéru vozidel bylo prokázáno i ve studii autorů²¹, kteří sledovali výskyt vybraných prchavých organických látek a ftalátů v kabinách ojetých automobilů, kde se hromadí organické prchavé látky ve vysokých koncentracích. Zjištěnými ftaláty byly diethyl-ftalát (200–1400 ng m⁻³), dibutyl-ftalát (196–1630 ng m⁻³) a bis(2-ethylhexyl)-ftalát (335–3656 ng m⁻³).

Závěr

Provedený experiment s pozitivními nálezy obsahu ftalátů prokázal, že PAEs byly zaznamenány u všech dílčích vzorků potahů, tj. nejenom u plastů, ale také v materiálech z kůže, koženky, molitanu a textilií. Zjištěné koncentrace obou zmíněných esterů kyseliny ftalové se pohybovaly od 5,5 mg kg⁻¹ do 55,0 mg kg⁻¹ u nových vzorků a od <0,1 mg kg⁻¹ do 17,6 mg kg⁻¹ u vzorků po cca 5 měsíčním skladování, vyjádřeno jako suma obou ftalátů. Aktuálně platná legislativa v ČR se touto problematikou nezabývá.

Práce vznikla při řešení projektu rozvoje pracoviště PRO K202 – Moderní technologie rozvoje bojových a speciálních vozidel a jejich používání v AČR.

LITERATURA

- Dufek J., Adamek V., Huzlík J.: *Výzkumná zpráva č. CE 801 210 109*. Brno, CDV, 63 (2002).
- Wilhelm M.: *J. Phys. IV France* 03, C7-31-C7-40 (1993) DOI: 10.1051/jp4:1993703
- Čorňák Š.: *Transport Means* 13, 124 (2009).
- Santford V., Overton & John J. Manura: *Identification of Volatile Organic Compounds in a New Automobile*. Scientific Instrument Services, Inc. <http://www.sisweb.com/referenc/applnote/app-36-a.htm>, staženo 9. května 2012.
- Velišek J.: *Chemie potravin* 3. s. 368. Osis, Tábor 2002.
- Jarošová A.: *Acta Univ. Agric. Silvic. Mendelianae Brun.* 58, 263 (2010).
- Petersen J. H., Breindahl T.: *Food Addit. Contam.* 17, 133 (2000).
- Lottrup G., Andersson A. M., Leffers H., Mortensen G. K., Toppari J., Skakkebaek N. E., Main K. M.: *Int. J. Androl.* 29, 172 (2006).
- Heudorf U., Mersch-Sundermann V., Angerer E.: *Int. J. Hyg. Environ. Health* 210, 623 (2007).
- Horn Nalli S., Cooper D., Nicell J.: *Water Res.* 38, 3693 (2004).
- Harazim J., Jarošová A., Krátká L., Stancová V., Suchý P.: *Toxicol. Lett.* 180, 67 (2008).
- Nuti D., Mandala M., Broman A. T., Zee D. S.: *Ann. N. Y. Acad. Sci.* 1039, 359 (2005).
- Wensing M., Uhde E., Salthammer T.: *Sci. Total Environ.* 339, 19 (2005).
- Schwarzbauer J., Heim S., Brinker S., Littke R.: *Water Res.* 36, 2275 (2002).
- Zheng Z., He P.-J., Shao L.-M., Lee D.-J.: *Water Res.* 41, 4696 (2007).
- Staples C. A., Peterson D. R., Parkerton T. F., Adams W. J.: *Chemosphere* 35, 667 (1997).
- Jarošová A., Harazim J., Krátká L., Kolečnicková D.: *Maso* 1, 84 (2008).
- Schettler T.: *Int. J. Androl.* 29, 134 (2006).
- Jarošová A., Harazim J., Krátká L., Kolečnicková D.: *Environ. Chem. Lett.* 8, 387 (2010).
- Jarošová A., Gajdůšková V., Raszyk J., Ševela K.: *Vet. Med. (Czech)* 44, 61 (1999).
- Geiss O., Tirendi S., Barrero-Moreno J., Kotzias D.: *Environ. Int.* 35, 1188 (2009).
- Klimisch H. J., Gamer A. O., Hellwig J., Kaufmann W., Jackh R.: *Food Chem. Toxicol.* 30, 915 (1992).

Š. Čorňák^a, A. Jarošová^b, and L. Puškárová^b
^aUniversity of Defence, Brno, ^b Department of Food Technology, Mendel University, Brno): **Occurrence of Phthalic Esters in Wheel Covers in Vehicles**

Twenty-four samples of steering wheel covers have been analyzed for dibutyl (DBP) and bis(2-ethylhexyl) (DEHP) phthalates. The phthalates were determined by HPLC. The first analysis was performed immediately after vehicle purchase second analysis after five-months storage. The phthalate contents significantly decreased in the meantime. Phthalates are carcinogens and toxic to animals. So far neither the Czech nor EU legislation have dealt with these problems.