

Di-(2-ethyl hexyl) ftalát DEHP

DEHP je řazen mezi endokrinní disruptory, je reproduktivním toxinem. Ročně se vyrábí až 20×10^6 t DEHP (Laternus et al. 2007). Z hlediska rizika by měla být jeho denní dávka $< 80 \mu\text{g}/\text{den}$ (U.S. EPA). DEHP se používá ke změkčování různých polymerních materiálů, přírodní gumy, syntetizované gumy, ethylcelulózy, nitrocelulózy, polymetakrylátu, polyvinylbutyralu, polystyrenu, polyvinilidinu chloridu. (cca 95 % výroby). Využívá se dále jako změkčovadlo při výrobě polyvinylchloridových pryskyřic, pro dielektrické kapaliny, v přípravcích pro rozprašování a rozstříkávání pesticidů, jako testovací činidlo vzduchových filtračních systémů. Má široké využití v kosmetice, příprava repelentních prostředků, tekutá mýdla, detergenty, barevné inkousty, přísadka mazadel do olejů, odpěňovací činidla při výrobě papírů a papírových kartonů a jako “nosič” pro pesticidy. Estery se používají pro výrobu fotografických filmů, k ochraně drátů a kabelů a pro vakuové pumpy.

Bis-(2-ethylhexyl) ftalát (DEHP) se uvolňuje do vody, půd a ovzduší během výroby, ale také během ukládání plastů na skládky. DEHP je ve vodném prostředí biodegradabilní (poločas rozpadu je 2 – 3 týdny), ale může se adsorbovat do sedimentů a vodních organismů, zvláště ryb. Ryby vykazují vysoký biokoncentrační faktor. V ovzduší je transportován na velké vzdálenosti. Z ovzduší je vymýván intenzivními srážkami, není odstraňován fotolýzou ani fotooxidací. Člověk je vystaven vlivu DEHP z ovzduší, z pitné vody, potravin (zvláště ryby) a jídla baleného do PVC nebo i při transfuzi krve. Řada materiálů používaných ve zdravotnictví obsahuje DEHP (krevní pytlíky apod.). DEHP zachycený v půdách se může uvolňovat evaporací nebo může migrovat do podzemních vod. V aerobních podmínkách je DEHP v půdách biologicky rozložitelný. Velmi silně je vázán v sedimentech (log Koc 4 to 5). Nejvyšší obsahy DEHP se vyskytují v matricích s vyšším obsahem přirozených organických látek (kaly z ČOV a komposty). Komposty vyrobené z komunálního odpadu z domácností obsahují až 12,2 mg/kg sušiny DEHP, aerobní kaly z ČOV 12,2 mg/kg sušiny a kaly z anaerobní digesce až 20 mg/kg sušiny. V půdách není obsah DEHP v EU limitován, je nově limitován pouze obsah v potravinách 1,5 mg/kg.

- Commission Directive 2007/19/EC of 2 April 2007 amending Directive 2002/72/EC relating to plastic materials and articles intended to come into contact with food and Council Directive 85/572/EEC laying down the list of simulants to be used for testing migration of constituents of plastic materials and articles intended to come into contact with foodstuffs.
- Laternus F., Grøn Ch. (2007): Organic waste products in agriculture – monitoring the waste constituents phthalate esters in soil-crop system by gas chromatography and ion trap tandem mass spectrometry. Journal of Environmental Engineering and Landscape Management. V. XV, 253–260.
- NTP- CER HR Monograph on the potential human reproductive and development effects of DEHP. Center for the evaluation of risk to human reproduction. National Toxicology Program. U.S. Department of Health and Human Services. November 2006. NIH Publication No.06-4476.

Standardizované metody stanovení

Ftaláty jsou v půdách stanovovány plynovou chromatografií (GC, Metoda **U.S. EPA 8060**) a plynovou chromatografií s hmotnostním spektrometrem (GCMS, Metoda **U.S. EPA 8270**).

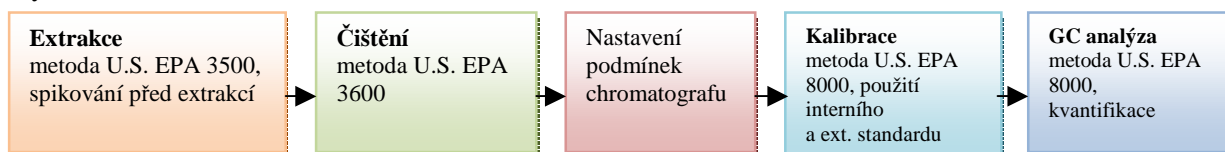
GCMS je vhodnější metodou. MS umožňuje selekci interferujících složek v problémových maticích, jako jsou půdy. Obě metody umožňují detekovat ftaláty v koncentracích $\mu\text{g/kg}$. Při stanovení je nutno předpokládat, že pro změkčování se používá vždy několik esterů a dále, že estery ftalátů hydrolyzují za vzniku kyseliny ftalové.

U.S. EPA Method 8270C Semivolatile organic compounds by gas spectrometry/mass spectrometry (GC/MS)

Metoda se používá pro stanovení polotěkavých organických sloučenin v extraktu připraveném z tuhé matrice (odpady, půdy) ale i pro vzorky ovzduší a vod. Pro použití U.S. EPA metody 8270 se pro stanovení DEHP doporučují následující metody separační techniky: U.S. EPA 3540/41 extrakce Soxhletem, 3545 – akcelerované extrakce rozpouštědlem pro polotěkavé látky, 3550 – extrakce ultrazvukem, 3560 – superkritická fluidní extrakce TRP a 3561 – superkritická fluidní extrakce – PAU. U těchto metod je deklarována výtěžnost $> 70\%$. Extrakty jsou v případě potřeby přečištěny vhodným čistícím postupem, a přečištěné extrakty jsou analyzovány metodou plynové chromatografie s hmotnostní detekcí. Hmotnostní detektor musí být schopen provést scan v rozmezí 35 – 500 amu za 1 sekundu nebo rychleji, ionizační technikou je elektronová ionizace. Hmotnostním analyzátozem může být iontová past nebo kvadrupólový analyzátor. Pro vyhodnocování se používají izotopicky značené vnitřní standardy. V případě DEHP lze jako čistící metodu použít U.S. EPA 3610, 3620 a 3640. Vyčištěný extrakt je analyzován. Podmínky GC/MS analýzy musí splňovat určitá kritéria, která jsou detailně popsána v metodě.

U.S. EPA Method 8061A Phthalate esters by gas chromatography with electron capture detection (GC/ECD)

Metoda je určena pro stanovení ftalátů ve vodách, půdách, kalcích a sedimentech. Lze ji použít pro stanovení benzyl benzoátu (CAS 120-51-4), **bis (2ethylhexyl) ftalátu (CAS 117-81-7)**, butyl benzyl ftalátu (CAS 8568-7), Di-n-butyl ftalátu (CAS 84-74-2), diethyl ftalátu (CAS 84-66-2), dimethyl ftalátu (131-11-3), Di-n-octyl ftalátu (CAS 117-84-0). Metoda vychází z následujícího postupu a využití metod U.S. EPA:



10 – 30 g vzorku půdy nebo sedimentu se extrahuje podle metodiky U.S. EPA 3500 s methylenchloridem a acetonem v poměru 1:1 nebo se směsí hexanu a acetonu v poměru 1:1. Směs metylchlorid/aceton je efektivnější při extrakci (vyšší výtěžnost) pro tuhé matrice, směs hexan/aceton – menší vliv interferujících látek. Citlivost stanovení metody 8061 závisí na interferujících látkách. Pokud nestačí metoda U.S. EPA 3600, používá se následně metoda 3610 nebo 36520 a v případě nutnosti odstranění síry metoda 3660. Pokud vzorek obsahuje lipidy nebo vosky, zařazuje se metoda 3640 (gelová permeace). Kvantitativní identifikace se provádí porovnáním retenčních časů. Retenční čas pro kolonu 1 je 29,23 minut, pro kolonu 2 je 25,67 min. Kolona 130 m x 0,53 mm, DB-5 naplněná křemíkem), kolona 2 (30 m x 0,53 mm DB 1701). Nosný plyn He 6 ml/minutu, N_2 – 20 ml/min, teplota detektoru 320 °C.

CEN/TC BT Date: 2007-02

Soils, sludges and treated bio-wastes — Determination of selected phthalates – Method using capillary gas chromatography with mass spectrometric detection

Návrh normy připravený v rámci projektu Horizontal, podpořený komisí CEN. Je podkladem pro přípravu standardů ISO TC 190 (Soil Quality); CEN TC 292 (Waste), CEN TC 308 (Sludge characterization). Tato metoda je použitelná pro půdy, kaly a sedimenty. Metodu lze použít pro následující ftaláty: Dimethylftalát (CAS131-11-3), diethylftalát (CAS 00084-66-2), dipropylftalát (00131-16-8), di-(2-methyl-propyl)ftalát (CAS 00084-69-5), dibutylftalát(CAS 00084-74-2), butylbenzylftalát (CAS 00085-68-7), dicyklohexylftalát (CAS 00084-61-7), **di-(2-ethylhexyl)ftalát (CAS 00117-81-7)**, dioktylftalát (CAS 00117-84-0), didecylftalát (CAS 00084-77-5), diundecylftalát (CAS 03648-20-2). Metoda navazuje na následující standardizované postupy:

- CSS99035 Soil, sludge and treated biowaste – Pre-treatment for organic characterisation,
- CSS99022 Soil, sludge and treated biowaste – Determination of dry matter – Gravimetric method,
- ISO/FDIS 22982:2004 *Soil Quality – Guidelines for identification of target compounds by gas chromatography and mass spectrometry.*

Extrakce 1 – 10 g vzorku podle obsahu vlhkosti a očekávaném obsahu ftalátů se smísí s Na₂SO₄ a nasype do Erlenmayerovy baňky. Přidá se 20 ml ethylacetátu a interní standard. Směs se třepe nejméně 30 minut na horizontální třepačce. Odpipetuje se 1 ml extraktu a převede se do vialky, která je nachystána pro měření GC/MS. V případě nutnosti čištění se odpipetuje 3 ml, vzorek se přečistí na Al₂O₃. Stanovení jednotlivých složek se provádí porovnáním retenčních časů. Podmínky měření jsou stanoveny v ISO 22982.

Doporučené kapilární kolony: 1. Fáze: 5% fenyl methyl soloxan (30 m délky, 0,25)

2. Fáze: 34%/64%/2% fenyl-/methyl-/vinyl- silikon.

Detekční teplota je 290 °C, teplotní program: 70 °C – 3 minuty, 13 °C /min do 280 °C, 20 minut konstantní podmínky.

Nestandardizované metody stanovení

Bao-Yuan G., Bei W., Xiao-Quan S., Shu-Zheng Z., Jin-Ming L. (2005): Separation and determination of phthalates by micellar electrokinetic chromatography. Journal of Chromatography. 1095, 189-192.

Pro stanovení ftalátů – dimethylftalátu (DMP), diethyl ftalátu (DEP) a di-(2-ethylhexyl) ftalátu DEHP a di-n-oktyl ftalátu (DnOP) byla použita metoda micelární elektrokinetické chromatografie (MEKC). Základní separace ftalátů byla provedena použitím pufru, který obsahoval 100mM sodného cholátu, 50mM borátu a 15 % metanolu (pH 8,5). Popsanou metodou byly stanoveny obsahy DEHP ve sledovaných půdách v rozmezí 0,24 – 2,35 mg/kg sušiny. Mez detekce metody pro DEHP je 0,050 mg/kg. Výsledky jsou srovnatelné s metodou GC-FID.

Laternus F., Grøn Ch. (2007): Organic waste products in agriculture – monitoring the waste constituents phthalate esters in soil-crop system by gas chromatography and ion trap tandem mass spectrometry. Journal of Environmental Engineering and Landscape Management. V. XV, 253–260.

Vzorek půdy je vysušen na vzduchu. Po vysušení se smísí s Na₂SO₄ v poměru 1:1 a homogenizuje v achátovém mlýnku. Po homogenizaci se uloží do –20 °C. Pro přípravu extraktu se 1 – 3 g vzorku smísí s 20 ml směsí aceton/hexan (1:1) a po dobu 3 minut je suspenze promíchávána v míchacím zařízení Ultra Turrax a 5 minut v ultrazvuku. Dále se suspenze odstředí při otáčkách 3 500, po dobu 3 minut a vloží se na 1 minutu do ultrazvuku. Znova se odstředí při otáčkách 3 500 po dobu 3 minut a extrakt se zakoncertuje dusíkem na 0,5 ml, který se doplní hexanem na 2 ml. Vzorek je připraven GC/MS.