

## VÝSKYT FTALÁTŮ V KRMIVECH HOSPODÁŘSKÝCH ZVÍŘAT

A. Jarošová

**Došlo: 11. prosince 2009**

### Abstract

JAROŠOVÁ, A.: *Occurrence of phthalates in livestock fodder*. Acta univ. agric. et silvic. Mendel. Brun., 2010, LVIII, No. 2, pp. 133–138

Contamination level by phthalic acid esters (PAE), such as di-n-butyl phthalate (DBP) and di-2-ethylhexyl phthalate (DEHP), was detected in fodder samples from industrial fodder producers within the Czech Republic (CR) in 2007. Samples were taken from additives, premixes, and fodder base materials ( $n = 52$ ). The highest phthalates concentrations were detected in samples including fat matrices of plant as well as animal origin. Concentration achieved level of  $148.2 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$  in soyabean oil,  $22.73$  in colseed oil,  $12.22$  in palm fat,  $11.29$  in fish oil,  $23.32$  in animal fat as summation of phthalates (DBP and DEHP). High levels of summation of both phthalates were also detected in vitamin samples within the range from  $1.06$  (nicotinic acid) to  $32.74$  (vitamin E)  $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ . The lowest concentration of DBP and DEHP sum was detected in samples from grain crops, fodder base materials of plant origin (wheat, barley, oat, corn) and it was within the range of  $0.06$ – $2.08 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$  of the original weight. Although concentrations detected in samples of plant origin are significantly lower than in fodder base materials of animal origin, it presents a serious discovery since cereals represent the biggest part in fodder mixtures for livestock.

phthalates, fodder, fodder components, livestock, analysis

Estery kyseliny ftalové (PAE) jsou všudypřítomné a jejich zdrojem je lidská činnost. Ftaláty a další polární polymery jsou již dlouho používány jako změkčovadla při výrobě polyvinylchloridu (PVC), aby zabezpečily jeho pružnost. Vzhledem k výborným plastifikačním a adhezním vlastnostem nacházejí ftaláty rozsáhlé využití i v lékařském vybavení, v obalových materiálech a v dalších oblastech chemického průmyslu. Protože v polymerech nejsou ftaláty pevně vázány, mohou difundovat do prostředí a být tak zdrojem potenciální kontaminace potravního řetězce (Krauskopf, 2003).

Vzhledem k lipofilnímu charakteru přecházejí ftaláty především do potravin obsahujících tuk. Byla prokázána i migrace ftalátů z obalových materiálů (Tsumura et al., 2001).

V Evropě je většina potravin v kontaktu s plastem, který obsahuje DEHP a DBP. PAE byly nalezeny v potravinářských produktech, jako jsou cereálie, chléb, sušenky, koláče, ořechy, koření, tuk a olej v množství do  $10 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$  (Wormuth et al., 2006).

Ftaláty jsou živočišné karcinogeny a mohou způsobit smrt či deformace tkání. Jsou nebezpečné pro funkci jater a způsobují reprodukční toxicitu u laboratorních zvířat (Latini, 2005). Dialkyl nebo alkyl/aryl estery 1,2-benzenedikarboxylové kyseliny jsou produkovány chemickým průmyslem za účelem používání v plastech. Ftaláty způsobují kontaminaci životního prostředí. Mezi nejrozšířenější ftaláty v životním prostředí patří di-n-butyl ftalát (DBP) a di-(2-ethylhexyl) ftalát (DEHP).

Při vyšetřování svaloviny a tukových tkání hospodářských zvířat z farem jihomoravského regionu byly stanoveny měřitelné koncentrace DEHP ( $0,02$ – $1,71 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ ) a DBP ( $0,08$ – $4,17 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ ) u všech analyzovaných vzorků (Jarošová, 2006).

Lipofilní charakter ftalátu a jejich kumulace v těle hospodářských zvířat byly potvrzeny i na modelových pokusech (Jarošová et al., 1999; Jarošová et al., 2009).

## MATERIÁL A METODIKA

### Materiál

Vzorky doplňkových látek, premixů a krmných surovin ( $n = 52$ ) byly odebírány u registrovaných výrobců krmiv inspektorem Ústředního kontrolního a zkušebního ústavu zemědělského (ÚKZÚZ) v Brně ze skladů krmiv a z technologií výroby, podle vyhlášky č. 124/2001 Sb., ve znění pozdějších úprav, kterou se stanoví požadavky na odběr vzorků a principy metod laboratorního zkoušení krmiv, doplňkových látek a premixů a způsob uchovávání vzorků. Odebrané vzorky pocházely od domácích ( $n = 20$ ) výrobců, jeden vzorek od zahraničního výrobce a 31 vzorků pocházelo od zahraničních dodavatelů. Vzorky vitaminů byly od různých dodavatelů, zda pocházely od stejného výrobce, nebylo možné zjistit.

Pro upřesnění interpretace výsledků jsou analyzované vzorky rozděleny do šesti skupin, a to: zrniny ( $n = 11$ , Tab. I, název komodity ječmen a ječmen zrnno, pšenice a pšenice zrnno, kukuřice a kukuřice zrnno je uváděn tak, jak deklaroval výrobce), olejnin (n = 8, Tab. II), rostlinné oleje a tuky (n = 8, Tab. III), krmiva živočišného původu (n = 8, Tab. IV), vitaminy (n = 4, Tab. V) a ostatní (n = 13, Tab. VI).

Vzorky byly odebírány do mikrotenových sáčků, které neobsahují PAE, příp. do skleněných zábrusových lahví (tekuté vzorky) a zasílány k analýze do laboratoře Ústavu technologie potravin Mendelovy univerzity v Brně. Vzorky byly odebírány v průběhu roku 2007.

### Metodika

Stanovení PAE bylo prováděno v laboratoři Ústavu technologie potravin Mendelovy univerzity v Brně.

Pro stanovení PAE v krmivech byly využity ověřené metody pro stanovení PAE v potravinách (Jarošová et al., 1998). Vzorky po odběru a převozu byly do doby analýzy zamrazeny (30 až 60 dnů) a 24 hodin před analýzou rozmrazovány v lednici při teplotě 5 °C.

Vzorky krmiv byly extrahovány směsí rozpouštědel (hexan : aceton, 1 : 1). Od koextraktů byly PAE separovány gelovou permeační chromatografií na gelu Bio beads S-X3 (mobilní fáze dichlorometan : cyklohexan, 1 : 1). Pro dočištění eluátů krmných směsí byl použit čisticí postup s koncentrovanou kyselinou sírovou.

Detekce a kvantifikace PAE byla provedena pomocí kapalinové chromatografie (mobilní fáze acetonitril : voda, 99 : 1; průtok 0,8 ml/min; kolona Cogent e-Colum, C 18, zrnění 5  $\mu\text{m}$ , délka 150 mm, Super Link) s UV a MS detekcí (Agilent Technologies LC/MSD VL).

## VÝSLEDKY A DISKUSE

Koncentrace DBP, DEHP a sumy DBP a DEHP u vzorků doplňkových látek, premixů a krmných surovin odebraných v roce 2007 jsou uvedeny

v Tab. I–Tab. VI. Každá hodnota stanovení představuje průměr dvou paralelních stanovení.

Ve vyšetřených vzorcích zrnin (Tab. I) se obsah ftalátů pohyboval od 0,06 do 2,08  $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ . Nejvyšší obsah ftalátů byl zjištěn ve vzorku ječmene, a to 2,08  $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ . Při našich předchozích vyšetřeních zrnin se obsah ftalátů pohyboval v rozsahu 0,25 až 4,37  $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$  (Jarošová aj., 2009a).

Ve vyšetřených vzorcích olejnin (Tab. II) se obsah ftalátů pohyboval od 0,05 do 3,85  $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ . Nejvyšší obsah ftalátů byl zjištěn u vzorku lněné semeno – extrudované, a to 3,85  $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ . Při našem předchozím vyšetření olejnin se obsah ftalátů pohyboval v rozmezí 0,05–3,16  $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$  (Jarošová aj., 2009a).

Ve vyšetřených vzorcích rostlinných olejů (Tab. III) se obsah ftalátů pohyboval od 0,26 do 148,2  $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ . Nejvyšší obsah ftalátů byl zjištěn ve vzorku sójového oleje, a to 148,2  $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ . V palmovém tuku byl zjištěn výrazně vyšší obsah ftalátů než v rostlinném saponifikovaném tuku (12,22, resp. 0,53  $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ ). Rovněž při našem předchozím vyšetření rostlinných olejů se obsah ftalátů pohyboval v extrémně širokém rozsahu 0,13 až 131,42  $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$  (Jarošová et al., 2009a).

Ve vyšetřených vzorcích krmiv živočišného původu (Tab. IV) se obsah ftalátů pohyboval od 0,20 do 23,32  $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ . Nejvyšší obsah ftalátů byl zjištěn ve vzorku živočišného tuku, a to 23,32  $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ . Potvrzuje to naše předchozí zjištění, že vzorky živočišného tuku mohou obsahovat vysoké obsahy ftalátů (Jarošová et al., 2009a).

Ve vyšetřených vzorcích vitaminů (Tab. V) se obsah ftalátů pohyboval od 1,06 do 32,74  $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ . Nejvyšší obsah ftalátů byl zjištěn ve vzorku vitaminu E, a to 32,74  $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ . Ukazuje se, že vitaminy rozpustné v tucích mohou obsahovat vyšší obsahy ftalátů než vitaminy rozpustné ve vodě (Jarošová et al., 2009a), pravděpodobně v důsledku kontaminace tukového nosiče.

V rozsáhlé a poměrně nesourodé skupině ostatních vzorků (Tab. VI) se obsah ftalátů pohyboval od 0,25 do 22,94  $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ . Nejvyšší obsah ftalátů byl zjištěn u vzorku premixu Euromold Sal, a to 22,94  $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ .

Koncentrace esterů kyseliny ftalové stanovené v předložené práci u doplňkových látek, premixů a krmných surovin byly v některých případech poměrně vysoké (např. vitamin E, rostlinné oleje, živočišné tuky). Obsahy ftalátů zjištěné v krmných surovinách v některých případech byly podobné těm, které zjistili Raszyk aj., (1998) u krmných směsí 0,207 (DBP); 0,216 (DEHP) a 0,423 (suma DBP a DEHP)  $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$  původního vzorku.

Výsledky jsou srovnatelné s údaji, které zjistila Jarošová (2004), a to, že u krmiv pro prasata, skot a drůbež byla koncentrace DEHP v rozsahu 0,07–1,77  $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$  a DBP v rozsahu 0,06–2,36  $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ . Srovnatelnost údajů může být způsobena tím, že kompletní krmné směsi jsou smíchávány v různém poměru hlavně z doplňkových látek, premixů a krmných surovin.

I: Koncentrace DBP, DEHP a sumy DBP a DEHP ve vzorcích zrnin ( $n = 11$ )I: Concentrations of DBP, DEHP and sum of DBP and DEHP in grain crops samples ( $n = 11$ )

Vzorek	DBP (mg.kg <sup>-1</sup> )	DEHP (mg.kg <sup>-1</sup> )	Σ DBP+DEHP (mg.kg <sup>-1</sup> )
<b>Pšenice</b>	0,44	0,08	0,52
<b>Pšenice zrno</b>	0,07	< 0,03	0,07
<b>Pšenice zrno</b>	0,06	< 0,03	0,06
<b>Ječmen</b>	0,54	1,54	2,08
<b>Ječmen zrno</b>	0,07	0,03	0,10
<b>Ječmen zrno</b>	0,16	< 0,03	0,16
<b>Oves zrno</b>	0,13	0,03	0,16
<b>Kukuřice</b>	0,26	0,09	0,35
<b>Kukuřice zrno</b>	0,22	0,16	0,38
<b>Kukuřice zrno</b>	0,11	< 0,03	0,11
<b>Kukuřičné zrno – siláž</b>	< 0,03	0,97	0,97

Mez stanovitelnosti DBP a DEHP v tukových maticích – 0,2 mg.kg<sup>-1</sup>Mez stanovitelnosti DBP a DEHP pro živočišný a rostlinný materiál s nízkým obsahem tuku – 0,03 mg.kg<sup>-1</sup>II: Koncentrace DBP, DEHP a sumy DBP a DEHP ve vzorcích olejnin ( $n = 8$ )II: Concentrations of DBP, DEHP and sum of DBP and DEHP in oilseed samples ( $n = 8$ )

Vzorek	DBP (mg.kg <sup>-1</sup> )	DEHP (mg.kg <sup>-1</sup> )	Σ DBP+DEHP (mg.kg <sup>-1</sup> )
<b>Sója semeno</b>	0,10	< 0,03	0,10
<b>Sójový extrahovaný šrot</b>	0,57	0,81	1,38
<b>Sójový extrahovaný šrot</b>	0,05	< 0,03	0,05
<b>Sójový extrahovaný šrot – soypas</b>	< 0,03	< 0,03	< 0,03
<b>Řepka</b>	0,54	0,91	1,45
<b>Řepkový extrahovaný šrot</b>	0,33	0,35	0,68
<b>Lněné semeno – extrudované</b>	0,77	3,08	3,85
<b>Slunečnicové expelery – volně</b>	0,88	0,57	1,45

Mez stanovitelnosti DBP a DEHP v tukových maticích – 0,2 mg.kg<sup>-1</sup>Mez stanovitelnosti DBP a DEHP pro živočišný a rostlinný materiál s nízkým obsahem tuku – 0,03 mg.kg<sup>-1</sup>III: Koncentrace DBP, DEHP a sumy DBP a DEHP ve vzorcích rostlinných olejů a tuků ( $n = 8$ )III: Concentrations of DBP, DEHP and sum of DBP and DEHP in vegetable oil and fat samples ( $n = 8$ )

Vzorek	DBP (mg.kg <sup>-1</sup> )	DEHP (mg.kg <sup>-1</sup> )	Σ DBP+DEHP (mg.kg <sup>-1</sup> )
<b>Slunečnicový olej – volně – kov. tank</b>	0,50	< 0,20	0,50
<b>Slunečnicový olej – volně – plast. tank</b>	7,97	0,92	8,89
<b>Řepkový olej – vstup</b>	0,98	1,95	2,93
<b>Řepkový olej – výstup</b>	1,22	21,51	22,73
<b>Sójový olej</b>	8,54	139,66	148,20
<b>Rostlinný olej palmový – energizer</b>	0,26	< 0,20	0,26
<b>Palmový tuk</b>	7,94	4,28	12,22
<b>Rostlinný saponifikovaný tuk</b>	0,20	0,39	0,53

Mez stanovitelnosti DBP a DEHP v tukových maticích – 0,2 mg.kg<sup>-1</sup>Mez stanovitelnosti DBP a DEHP pro živočišný a rostlinný materiál s nízkým obsahem tuku – 0,03 mg.kg<sup>-1</sup>

U slunečnicového oleje skladovaného v kovovém tanku byl obsah ftalátů 0,5 a u slunečnicového oleje skladovaného v plastové nádrži 8,89 (suma DBP a DEHP) mg.kg<sup>-1</sup>. Pravděpodobně došlo k migraci

ftalátů z plastové nádrže do skladovaného slunečnicového oleje. Imhof et al. (1994) ve své práci uvádějí, že estery kyseliny ftalové byly nalezeny v i mléčných produktech, a že možnými zdroji mohou být

vzduch, voda, krmiva a migrace z obalových materiálů. Rovněž Latini (2004) uvádí, že DEHP je nejrozšířeněji užívaným změkčovadlem v PVC materiálech, z kterých se uvolňuje a je všudypřítomným kontaminantem životního prostředí.

## ZÁVĚR

Obsah ftalátů v kompletních krmných směsích pro drůbež, prasata a skot jsme sledovali v nepravidelných intervalech od roku 1997 v rámci studie prováděné na farmách hospodářských zvířat jižní Moravy a v souvislosti s modelovými pokusy. Pro-

IV: *Koncentrace DBP, DEHP a sumy DBP a DEHP ve vzorcích krmiv živočišného původu (n = 8)*

IV: *Concentrations of DBP, DEHP and sum of DBP and DEHP in feedstuff samples of animal origin (n = 8)*

Vzorek	DBP (mg.kg <sup>-1</sup> )	DEHP (mg.kg <sup>-1</sup> )	Σ DBP+DEHP (mg.kg <sup>-1</sup> )
Rybí olej	9,97	1,32	11,29
Lososový olej	3,65	0,61	4,26
Rybí moučka – volně	< 0,03	0,04	0,04
Rybí moučka – volně	0,09	0,31	0,40
Živočišný tuk	22,42	0,9	23,32
Živočišný tuk – volně	0,33	< 0,2	0,33
Drůbeží plná sušená krev	0,33	0,07	0,40
Vepřová plná sušená krev	1,13	0,06	1,19

Mez stanovitelnosti DBP a DEHP v tukových maticích – 0,2 mg.kg<sup>-1</sup>

Mez stanovitelnosti DBP a DEHP pro živočišný a rostlinný materiál s nízkým obsahem tuku – 0,03 mg.kg<sup>-1</sup>

V: *Koncentrace DBP, DEHP a sumy DBP a DEHP ve vzorcích vitaminů (n = 4)*

V: *Concentrations of DBP, DEHP and sum of DBP and DEHP in vitamin samples (n = 4)*

Vzorek	DBP (mg.kg <sup>-1</sup> )	DEHP (mg.kg <sup>-1</sup> )	Σ DBP+DEHP (mg.kg <sup>-1</sup> )
Vitamin A – urseta	1,18	4,43	5,61
Vitamin A Bioferm	1,83	< 0,03	2,93
Vitamin E	4,11	28,63	32,74
Kyselina nikotinová	1,06	< 0,03	1,06

Mez stanovitelnosti DBP a DEHP v tukových maticích – 0,2 mg.kg<sup>-1</sup>

Mez stanovitelnosti DBP a DEHP pro živočišný a rostlinný materiál s nízkým obsahem tuku – 0,03 mg.kg<sup>-1</sup>

VI: *Koncentrace DBP, DEHP a sumy DBP a DEHP v ostatních vzorcích (n = 13)*

VI: *Concentrations of DBP, DEHP and sum of DBP and DEHP in other samples (n = 13)*

Vzorek	DBP (mg.kg <sup>-1</sup> )	DEHP (mg.kg <sup>-1</sup> )	Σ DBP+DEHP (mg.kg <sup>-1</sup> )
Alimet	0,18	< 0,03	0,18
L-lysin	0,68	< 0,03	0,68
Cholinchlorid	0,25	< 0,03	0,25
Acidomix	0,34	0,13	0,47
Myco-AD tm A-Z	0,38	0,08	0,46
Myco-curb-dry	0,48	1,19	1,67
Glycerin E 422 (Glyco Plus)	0,39	1,20	1,59
Euromold Sal	20,51	2,43	22,94
Lignobond DD	0,45	0,11	0,56
Premix fytázy	< 0,03	< 0,03	< 0,03
Premix Calprona	0,43	< 0,03	0,43
Premix antioxidantů	0,56	0,76	1,32
Cukrovkové řízky sušené	1,70	1,65	3,35

Mez stanovitelnosti DBP a DEHP v tukových maticích – 0,2 mg.kg<sup>-1</sup>

Mez stanovitelnosti DBP a DEHP pro živočišný a rostlinný materiál s nízkým obsahem tuku – 0,03 mg.kg<sup>-1</sup>

tože nemáme delší souvislou řadu sledování (minimálně 5 let), nemůžeme jednoznačně uvést, zda dochází k vzestupu či poklesu obsahu ftalátů v krmivech. Pokud však orientačně posoudíme obsah ftalátů v KKS pro drůbež v letech 1998 a 2009, je zřejmé, že obsah ftalátů v KKS pro drůbež v roce 2009 je asi o 30 % vyšší než v roce 1998 (Raszyk et al., 1998; Jarošová et al., 2009).

V současné době nejsou zavedeny hygienické limity pro obsah ftalátů v krmivech pro hospodářská zvířata ani v České republice ani v Evropské unii. Státní veterinární správa České republiky, jako dozorový orgán, obsah ftalátů v krmivech pro hospodářská zvířata nesleduje.

Příčinu kontaminace zrnin ftaláty neznáme. Je to způsobeno tím, že doposud nebylo zcela objasněno, jak vlastně vstupují ftaláty do rostlin. Pouze obecně lze konstatovat, že vstup ftalátů do rostlin je ovlivněn následujícími skutečnostmi: 1) lipofilním charakterem ftalátů; 2) příjmem prostřednictvím dřevní či lýkové části rostlin; 3) příjmem z kapalné či plynné půdní fáze; 4) příjmem z ovzduší. Dále je

vstup ftalátů modifikován tzv. Henryho konstantou a koeficientem oktanol-voda.

Přesto, že doposud nemáme zcela ucelenou představu o výskytu ftalátů v krmivech, lze konstatovat následující.

Hlavní příčinou výskytu ftalátů ve tkáních a orgánech hospodářských zvířat je jejich příjem krmivem.

Sekundárním zdrojem ftalátů mohou být obalové materiály a plastové kontejnery používané v krmi-vařském průmyslu.

Obsah ftalátů v tukové tkáni hospodářských zvířat je nevhodnějším indikátorem jejich kontaminace ftaláty. Dosavadní výsledky naznačují, že v tukové tkáni drůbeže se hlavně kumuluje DEHP, zatímco v tukové tkáni prasat a skotu DBP.

Je žádoucí monitorovat obsah ftalátů jak v KKS, tak i v tzv. „rizikových komponentách“, mezi které lze zařadit: 1) zrna obilnin (kukuřice, ječmen, pšenice, oves); 2) olejnatá semena, olejnaté plody a výrobky z nich (sojový olej, slunečnicový olej, palmový tuk); 3) výrobky ze suchozemských zvířat a ryb (živočišný tuk, rybí olej, rybí moučka).

## SOUHRN

Úroveň kontaminace estery kyseliny ftalové (PAE), jako di-n-butyl ftalátu (DBP) a di-2-ethylhexyl ftalátu (DEHP) byla zjišťována v roce 2007 ve vzorcích krmiv u průmyslových výrobců krmiv v rámci České republiky. Byly odebírány vzorky doplňkových látek, premixů a krmných surovin ( $n = 52$ ). Nejvyšší koncentrace ftalátů byly zjištěny u vzorků s tukovou složkou jak rostlinného, tak živočišného původu. U sójového oleje koncentrace dosáhla hladiny 148,2; řepkového oleje 22,73; palmového tuku 12,22; rybího oleje 11,29; živočišného tuku 23,32  $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$  jako suma obou ftalátů (DBP a DEHP). Vysoké hladiny sumy obou ftalátů byly nalezeny i ve vzorcích vitaminů, a to v rozmezí od 1,06 (kyselina nikotinová) do 32,74 (vitamin E)  $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ . Nejnižší koncentrace jako suma DBP a DEHP byla zjištěna u vzorků zrnin, krmných surovin rostlinného původu (pšenice, ječmen, oves, kukuřice) a pohybovala se v rozmezí 0,06–2,08  $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$  původní hmotnosti. I když koncentrace zjištěné u vzorků surovin rostlinného původu jsou podstatně nižší než u krmných surovin živočišného původu, představuje to závažné zjištění, protože obiloviny tvoří největší podíl v krmných směsích pro hospodářská zvířata.

Práce rozšířila a upřesnila poznatky týkající se obsahu PAE v doplňkových látkách, premixech a krmných surovinách. Úroveň kontaminace sledovaných vzorků byla velice rozdílná a pohybovala se od hodnot pod 1 mg až do 148,2 mg PAE na 1 kg (původního vzorku) u sójového oleje. Vzhledem k tomu, že již byla na modelových pokusech potvrzená kumulace těchto látek v těle hospodářských zvířat (Jarošová et al., 1999; Jarošová et al., 2009a), existuje reálné riziko přenosu PAE do celého potravního řetězce.

ftaláty, komponenty krmiv, hospodářská zvířata, analýza

## SUMMARY

Samples from additives, premixes, and fodder base materials were analyzed. Samples were taken from industrial fodder producers within the Czech Republic (CR) in harmony with sampling procedures stated in Regulation No. 124/2007 Coll. which administers the Act on Feedingstuffs. The sampling took place during official inspections in 2007.

For the determination of PAEs in feedstuffs, proven methods for PAE determination in foodstuffs were used (Jarošová et al., 1998).

Feed samples were extracted by a mixture of diluents (hexane : acetone, 1 : 1). PAEs were separated from coextracts by gel permeation chromatography on gel Bio beads S-X3 (mobile phase dichloromethane : cyclohexane, 1 : 1). For cleaning the compound feed eluates, a cleaning procedure with sulphuric acid was applied.

Detection and quantification of PAEs were performed by liquid chromatography (mobile phase acetonitrile : water, 99 : 1; flow 0.8 ml/min; column Cogent e-Colum, C 18, speckling 5  $\mu\text{m}$ , length 150 mm, Super Link) with UV and MS detection (Agilent Technologies LC/MSD VL).

Analyzed samples were divided into six groups which are: grain crops (n = 11), oil crops (n = 8), plant oils and fats (n = 8), animal origin fodder (n = 8), vitamins (n = 4), and miscellaneous (n = 13).

In grain crops samples, detected phthalates content was within 0.06 to 2.08 mg.kg<sup>-1</sup>. The highest phthalate content was detected in barley, 2.08 mg.kg<sup>-1</sup>. In oil crop samples, detected phthalates content was within 0.05 to 3.85 mg.kg<sup>-1</sup>. The highest phthalate content was detected in flaxseed-extruded, mg.kg<sup>-1</sup>. In plant oil samples, detected phthalates content was within 0.26 to 148.2 mg.kg<sup>-1</sup>. The highest phthalate content was detected in soya oil, 148.2 mg.kg<sup>-1</sup>. In palm fat, significantly higher phthalate content was detected than in plant saponificated fat (12.22 or 0.53 mg.kg<sup>-1</sup>). In animal origin fodder samples, detected phthalates content was within 0.20 to 23.32 mg.kg<sup>-1</sup>. The highest phthalate content was detected in animal fat, 23.32 mg.kg<sup>-1</sup>. In vitamin samples, detected phthalates content was within 1.06 to 32.74 mg.kg<sup>-1</sup>. The highest phthalate content was detected in vitamin E sample, 32.74 mg.kg<sup>-1</sup>. In rich and quite diverse group of miscellaneous samples, detected phthalates content was within 0.25 to 22.94 mg.kg<sup>-1</sup>. The highest phthalate content was detected in premix Euromold Sal, 22.94 mg.kg<sup>-1</sup>.

This work brought further results about PAE content in additives, premixes, and fodder base materials. The level of contamination in monitored samples was very diverse and in reached values within the range of smaller than 1 mg up to 148.2 mg PAE in 1 kg of soya oil (original weight). Since model experiments have demonstrated cumulation of these substances in the livestock bodies (Jarošová et al., 1999, Jarošová et al., 2009a), a real risk of PAE transportation to the complete food chain exists.

#### Poděkování

Studie byla řešena za podpory MZe ČR, Národní agentury pro zemědělský výzkum (NAZV), projekt QG 60066.

#### LITERATURA

- IMHOF, R., GAUCH, R., SIEBER, R., BOSSET, J., 1994: About some volatile organic pollutants in milk and dairy products. *Mitteilungen aus dem Gebiete der Lebensmitteluntersuchung und Hygiene*. 85 (6), 48 ref., 681–703.
- JAROŠOVÁ, A., GAJDUŠKOVÁ, V., RASZYK, J., ŠEVELA, K., 1998: Determination of phthalic acid esters (PAEs) in biological materials by HPLC. *Czech J. Food Sci.*, 16: 122–130. ISSN 1212-1800.
- JAROŠOVÁ, A., GAJDUŠKOVÁ, V., RASZYK, J., ŠEVELA, K., 1999: Di-2-ethylhexyl phthalate and di-n-butyl phthalate in the tissues of pigs and broiler chicks after their oral administration. *Vet. Med.-Czech.*, 44: 61–70. ISSN 0375-8427.
- JAROŠOVÁ, A., 2004: *Polychlorované bifenyly a estery kyseliny ftalové v potravním řetězci*. Habilitační práce. Mendlova zemědělská a lesnická univerzita Brno, 2004, 137 s.
- JAROŠOVÁ, A., 2006: Phthalic acid esters (PAEs) in the food chain. *Czech J. Food Sci.*, 24: 223–231. ISSN 1212-1800.
- JAROŠOVÁ, A., HARAZIM, J., SUCHÝ, P., KRÁTKÁ, L., STANCOVÁ, V., 2009: The distribution and accumulation of phthalates in the organs and tissues of chicks after the administration of feedstuffs with different phthalate concentrations. *Vet. Med.-Czech.*, 54 (9), 427–434. ISSN 0375-8427.
- JAROŠOVÁ, A., HARAZIM, J., KRÁTKÁ, L., KOLENČIKOVÁ, D., 2009a: Screening of phthalic acid esters in feed ingredients, premixes and feed additives in the Czech republic. *Environmental Chemistry Letters*, Publisher online: 11 september 2009 (DOI 10.1007/s 10311-009-0237-7). ISSN 1804-0152.
- KRAUSKOPF, L. G., 2003: How about alternatives to phthalate plasticizers? *Journal of vinyl and additive technology*, 9: 159–171. ISSN 1804-0152.
- LATINI, G., 2004: Plasticizers, infant nutrition and reproductive health. *Reproductive Toxicology*, 19, 1: 27–33. ISSN 0890-6238.
- LATINI, G., 2005: Monitoring phthalate exposure in human. *Clinica Chimica Acta*, 361: 20–29. ISSN 1803-7364.
- RASZYK, J., GAJDUŠKOVÁ, V., JAROŠOVÁ, A., SALAVA, J., PALAC, J., 1998: Occurrence of phthalic acid esters in combined feedstuffs and adipose tissues of swine and cattle. *Vet. Med.-Czech.*, 43: 93–95. ISSN 0375-8427.
- 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. *Journal Food Hygienic Society of Japan*, 42: 128–132. ISSN 1804-0152.
- 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*, 26, 803–824. ISSN 0272-4332.

#### Adresa

doc. Ing. Alžbeta Jarošová, Ph.D., Ústav technologie potravin, Mendelova univerzita v Brně, Zemědělská 1, 613 00 Brno, Česká republika, e-mail: ualja@mendelu.cz