

MOŽNÉ CESTY VSTUPU FTALÁTŮ DO ROSTLIN

A. Jarošová

Došlo: 11. prosince 2009

Abstract

JAROŠOVÁ, A.: *Possible phthalates transport into plants*. Acta univ. agric. et silvic. Mendel. Brun., 2010, LVIII, No. 2, pp. 299–302

Soils can be contaminated by high concentrations of phthalic acid esters (PAE) resulting from industrial and intensive agricultural activities. A plant receives water and substances (including pollutants) from soil by means of rootage. Water solution received by the roots is distributed in particular by means of xylem. Reception by means of floem is not very considerable. Pollutants (including phthalates) can be absorbed by roots either by diffusion by means of soil gas phase or soil liquid phase. Another possible way of pollutant entering into the plant is diffusion from atmosphere. Way of substance entering into the plant is decided by so called Henry constant as well as octanol-water partition coefficient. In case of phthalates, big differences between di-n-butyl phthalate (DBP) reception and dioctyl phthalate reception were detected. For example, DBP can enter into the plant by means of gas as well as liquid phase while dioctyl phthalate only by gas phase.

This publication summarizes fundamental knowledge on possible phthalates transport into plants.

phthalates, plant, soil, environment

Znalost chování organických polutantů v prostředí je nezbytná k objasnění jejich možné bioakumulace v potravním řetězci. Schopnost kumulace organických polutantů v kulturních plodinách byla prokázána v mnoha studiích. Byly také zjištěny významné rozdíly v příjmu těchto látek mezi jednotlivými rostlinnými druhy. Příjem, metabolismus a kumulace xenobiotik v jednotlivých částech rostlin je zkoumána na různých modelech, které jsou aplikovatelné na většinu kulturních plodin a průmyslových chemikálií, které se mohou vyskytovat v životním prostředí.

Ekologická rizika z kumulace kontaminantů v půdě se odráží na předpokladu půd poskytovat hygienicky nezávadné potraviny. Nejvíce problematickými jsou půdy v okolí průmyslových závodů, skládek odpadů, ale i vodních toků znečištěných průmyslovou a intenzivní zemědělskou činností. V těchto případech se umocňují environmentální problémy i tím, že znečištění půdy a vody je důsledek kombinovaného spolupůsobení různých druhů kontaminantů. Organické kontaminanty se vyznačují hlavně výraznou perzistencí, schopností dlouhodobého transportu a bioakumulací v rostlinných a živočišných tkáních. V důsledku dálkového trans-

portu atmosférou nebo vodou se velmi často nacházejí i ve velkých vzdálenostech od emisního zdroje.

Do této skupiny látek je možné zahrnout i estery kyseliny ftalové (PAE). Mezi nejčastěji se vyskytující ftaláty patří di-n-butylftalát (DBP) i di-(2-ethylhexyl) ftalát (DEHP).

Ftaláty jsou považovány za všudypřítomné kontaminanty životního prostředí, protože nacházejí široké využití ve všech oblastech lidské činnosti (např. výroba plastů, podlahových krytin, hraček, zdravotnických materiálů, potravinářských obalů a jiného spotřebního zboží). Expozice populace těmito sloučeninami může nastat cestou inhalační, perorální i kožní resorpcí a dokonce i v prenatálním vývoji jedince (Latini, 2005). Vzhledem k tomu, že ftaláty nejsou v polymeru chemicky vázány, mohou se uvolňovat do prostředí, zkracováním postranních řetězců se zvyšuje vyluhovatelnost PAE do vodního prostředí. Můžeme je nacházet ve všech složkách životního prostředí, a to jak v potravním řetězci, tak i v ovzduší, vodě i půdě (Gómez-Hens a Aguilar-Caballeros, 2003; Xie et al., 2005; Teil et al., 2006; Kapanen et al., 2007; Pfordt, 2004).

Vhodné bioindikátory představují rostliny, protože mají důležitou funkci v transferu do potravního řetězce a v definování environmentálního zdraví.

Mohou růst a adaptovat se na environmentální stres a také mít toxické účinky na ostatní organismy, např. zvířata (Inissi a Lombi, 1997). Je dokázáno, že jsou velmi citlivé na některé specifické stresory (Wang a Freemark, 1995).

Pro příjem vody a látek z půdy je rostlina vybavena kořenovým systémem. Transport vodného roztoku a v nich rozpuštěných organických i anorganických látek zabezpečuje systém vodivých pletiv, jehož součástí je dřevní část (xylém) a lýková část (floém). Tento tok (transpirační tok) směřuje z místa příjmu vody, tedy z kořenů do hlavních míst výdeje vody, listů. Je tedy hlavním nosičem všech přijímaných látek včetně kontaminujících. K rozvádění vodného roztoku přijatého kořeny slouží především xylém. Příjem asimilačním tokem prostřednictvím floému není příliš významný. Asimilační tok přenáší zejména energeticky bohaté látky získané fotosyntézou a stanovení koncentrace xenobiotik ve floémové šťávě je proto složitější. Pro tyto analýzy lze navíc využít pouze některé druhy rostlin (Trapp a McFarlane, 1994).

Polutanty mohou být přijímány kořeny buď difúzí prostřednictvím plynné půdní fáze nebo kapalně půdní fáze nebo difúzí z ovzduší. Dále pak látky postupují transpiračním tokem z kořenů do nadzemních částí rostlin. Většina studií vychází z předpokladu, že hlavní vstup kontaminantů do rostliny se děje pouze pasivní difúzí, tedy po směru koncentračního spádu a bez potřeby energie. V kořenech, které jsou vystaveny kontaminovanému půdnímu prostředí, se nejprve velmi rychle zvyšuje koncentrace daných chemikálií, která se posléze ustálí a příjem látek je téměř konstantní. Vedení látek mezi půdou a kořenem je ovlivněno například tvarem kořene, jeho délkou a celkovou plochou.

V důsledku spolupůsobení rizikových anorganických a organických látek, které pocházejí jak z přírodních, tak i z antropogenních zdrojů, nastávají negativní změny vlastností půdy, jejího produkčního potenciálu a následně hygienické kvality dopěstované zemědělské produkce, tak i negativní změny hygienické kvality atmosféry a vody. Půdy mohou být kontaminované vysokými koncentracemi ftalátů jako důsledek průmyslových aktivit a intenzivní zemědělskou činností.

Pro zhodnocení chování látky v životním prostředí a o tom, jakou cestou bude látka pronikat do rostliny, rozhoduje tzv. Henryho konstanta a rozdělovací koeficient *n*-oktanol/voda. Henryho zákon popisuje rovnováhu v soustavě „kapalina – plyn“ – rovnováhu při rozpouštění plynu v kapalině nebo uvolňování plynu z kapaliny. Rozdělovací koeficient *n*-oktanol/voda je definován jako poměr koncentrací látky v *n*-oktanolu a vodě. *N*-oktanol reprezentuje lipidy v organismech nebo organický uhlík v půdách. Průmyslové polutanty s vysokou hodnotou Henryho konstanty (např. tetrachlorbifenyly) mají obvykle nízkou afinitu k vodě, a budou proto vstupovat do rostliny plynnou fází. Podle této konstanty například dibutylftalát může vstupovat do rostliny oběma způsoby, tedy plynou i kapalnou

fází, zatímco di-oktylftalát bude přijímán výhradně plynnou fází. Z uvedeného vyplývá, že důležitým faktorem ovlivňujícím příjem cizorodých látek rostlinou je jejich lipofilní charakter, na kterém závisí jejich přenos přes buněčnou membránu. Míra lipofilní povahy daného kontaminantu určuje, jak snadno bude prostupovat do rostliny a zda bude transportována xylémem či floémem. Z tohoto důvodu hraje také důležitou roli obsah lipidů v jednotlivých částech rostliny. Pro studie se využívá roztok živin s přidavkem sledované látky o dané koncentraci a následně se sleduje její kumulace v různých částech rostlin. Tyto předpoklady byly potvrzeny zejména u antropogenních nedisociovaných organických chemikálií (Staples et al., 1997).

Ftaláty mohou v ovzduší, obdobně jako jiné organické polutanty, existovat buď ve formě par (estery s nižší relativní molekulovou hmotností), aerosolu nebo vázané na prachové částice. V této formě mohou být transportovány na dlouhé vzdálenosti, hlavně DEHP, či vymyty dešťovými a sněhovými srážkami. Do půdy se mohou ftaláty dostat i po aplikaci zemědělských přípravků a v důsledku vzdušných emisí (Velíšek, 2002; Xie et al., 2005).

Rozpustnost ftalátů ve vodě je nízká a snižuje se s rostoucí relativní molekulovou hmotností. Koncentrace těchto látek ve vodě však může hodnoty rozpustnosti značně převýšit, a to hlavně v případě DEHP, díky tendenci sorbovat se na organické částice a interagovat s rozpuštěným organickým materiálem, jako jsou např. huminové kyseliny v půdě. Ftaláty se z vodného prostředí tedy spíše sorbují na sediment. Ke kontaminaci povrchových a spodních vod může docházet jak přímo (odpadní vody, pevné odpady), tak nepřímo srážkami. Nacházené hladiny se liší podle lokality (v blízkosti průmyslových center jsou zvýšené) a pohybují se v rozmezí desetin až tisíců $\mu\text{g} \cdot \text{dm}^{-3}$. V sedimentu mohou koncentrace hydrofobnějších ftalátů dosáhnout až stovek $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ (Velíšek, 2002).

V případě ftalátů byly zjištěny velké rozdíly v příjmu DBP a DEHP mezi jednotlivými rostlinnými druhy. Například u ječmene byl prokázán výrazně nižší příjem DEHP než DBP jak v laboratorních, tak v polních podmínkách (Schmitzer et al., 1988). V případě DBP bylo vždy naakumulované množství v jednotlivých částech rostlin v přímé korelaci s koncentrací v půdě (Chen et al., 1998). Jiné studie dokazují, že některé rostliny vůbec DEHP nepřijímají, i když DBP je přijímán (Aranda et al., 1989). Tyto velké odlišnosti jsou dány jejich rozdílnou adsorpcí na půdní částice a lipofilním charakterem (Wang et al., 1998). DEHP je silněji adsorbován na povrch půdních částic než DBP, tudíž je jeho koncentrace v půdním roztoku výrazně nižší a tím je i jeho dostupnost pro rostlinu výrazně menší.

Muller a Kordel (1993) ve svém experimentu neprokázali příjem ftalátů rostlinami přes půdu a vyslovili názor, že důležitou cestou příjmu ftalátů rostlinami může být jejich akumulace kutikulou rostliny ze vzduchu.

DEHP se uvolňuje především z měkčených plastů (Gómez-Hens a Aguilar-Caballeros, 2003). Toto množství je však malé, protože DEHP se špatně rozpouští ve vodě a je málo těkavý. Silně se váže na půdní částice a sedimenty, proto je koncentrace DEHP v podzemních vodách v důsledku vyluhování z půd velmi malá. V povrchových vodách je koncentrace vyšší z důvodu schopnosti DEHP sorbovat se na organické částice přítomné ve vodě. V ovzduší se DEHP váže na prachové částice. Poměrně rychle se zde fotodegradacími reakcemi rozkládá. Může se dostávat do vody nebo půdy pomocí mokré nebo suché atmosférické depozice. Nejvíce DEHP se vyskytuje v půdě (77 %), ve vodě se nachází jen asi 21 % DEHP. Vyskytuje se v tělech organismů a může se hromadit v potravních řetězcích. Nebezpečí DEHP spočívá hlavně v jeho perzistenci (zejména za aerobních podmínek) a schopnosti kumulovat se v půdách a tukových tkáních organismů, (bioakumulace); MŽP ČR, 2009.

Sekizawa et al. (2003) uvádějí, že průměrná koncentrace ftalátů v pozitivních vzorcích půdy ze skládek odpadů byla 39 mg.kg^{-1} . Vzorky sedimentů odpadních vod v blízkosti továren využívajících ftalátová změkčovadla v oblasti vyústění odpadu do řeky vykazovaly obsahy PAE až do $100 \text{ } \mu\text{g.kg}^{-1}$.

V dánské studii (Vikelsøe et al., 1999) se u znečištěné půdy zjistilo, že většina vzorků obsahovala DEHP jako nejrozšířenější složku.

Studie zaměřená na posouzení potenciálních emisních zdrojů ftalátů v ČR (Hajšlová et al., 2001) ukázala, že nejvyšší kontaminace byla zjištěna v travnatém porostu v blízkosti továrny zpracovávající plasty na bázi PVC, kde byla rovněž prokázána i vyšší zátěž povrchových vod.

Thurén a Larsson (1990) měřili na čtrnácti lokalitách rozmístěných ve Švédsku úroveň koncentrací DBP a DEHP v ovzduší a prašném spadu. K zachytu používali síta impregnovaná silikonovým olejem SE-30 a polyuretanových filtrů. Měření bylo prováděno v průběhu jednoho roku. Ve všech stanicích byl detekován DEHP a DBP jak ve spadu, tak v ovzduší. Průměrné hodnoty ve spadu byly: DBP – $16,8 \text{ } \mu\text{g.m}^{-2}$ za měsíc, DEHP – $23,8 \text{ } \mu\text{g.m}^{-2}$ za měsíc, což vztaženo k vodním srážkám dává koncentrace DBP – 36 mg.l^{-1} a DEHP – 48 mg.l^{-1} . V ovzduší byly zjištěny průměrné hladiny ftalátů DBP – $1,68 \text{ mg.m}^{-3}$ a DEHP – $1,95 \text{ mg.m}^{-3}$.

Nařízení vlády č. 361/2007 Sb., kterým se stanoví podmínky ochrany zdraví při práci, příloha 2, „Chemické látky, jejich hygienické limity a postup při jejich stanovení“, stanovuje pro DBP a DEHP přípustný expoziční limit (PEL) 5 mg.m^{-3} a nejvyšší přípustné koncentrace (NPK-P) 10 mg.m^{-3} .

Jako závažné zjištění lze hodnotit skutečnost, že obsahy esterů kyseliny ftalové byly zjištěny u krmných surovin rostlinného původu – obilovin (např.: pšenice $4,06 \text{ mg.kg}^{-1}$, kukuřice $4,37 \text{ mg.kg}^{-1}$ jako suma DBP a DEHP), (Jarošová et al., 2009). Skutečnost, že podíl obilovin, luštěnin, olejnin a jejich výrobků může v krmných směsích tvořit více než 70 %, zvyšuje riziko přenosu ftalátů do potravního řetězce. U pšenice a kukuřice je předpoklad kontaminace z vnějšího prostředí, z vody i půdy.

Obsahy rizikových látek s vysokým stupněm biotoxicity patří k nejdůležitějším monitorovaným parametrům půd. V současnosti je monitoring soustředěn na rizikové prvky uvedené v legislativních hygienických předpisech.

SOUHRN

Půdy mohou být kontaminované vysokými koncentracemi esterů kyseliny ftalové (PAE) jako důsledek průmyslových aktivit a intenzivní zemědělskou činností. Pro příjem vody a látek (včetně polutantů) z půdy je rostlina vybavena kořenovým systémem. K rozvádění vodního roztoku přijatého kořeny slouží především dřevní část (xylém). Příjem prostřednictvím lýkové částí (floém) není příliš výrazný. Polutanty (včetně ftalátů) mohou být přijímány kořeny buď difúzí prostřednictvím plynné půdní fáze nebo kapalně půdní fáze. Další možná cesta vstupu polutantů do rostliny je difúze z ovzduší. O tom, jakou cestou bude látka pronikat do rostliny, rozhoduje tzv. Henryho konstanta, a také koeficient oktanol-voda. V případě ftalátů byly zjištěny velké rozdíly v příjmu di-n-butyl ftalátu (DBP) i di-oktyl ftalátu. Např. DBP může do rostliny vstupovat prostřednictvím plynné i kapalně fáze, zatímco di-oktyl ftalát pouze plynnou fází.

Publikace shrnuje základní znalosti o možném transportu ftalátů do rostlin.

ftaláty, rostliny, půda, životní prostředí

LITERATURA

ARANDA, J. M., O'CONNOR, G. A., EICEMAN, G. A., 1989: Effects of sewage sludge on di-(2-ethylhexyl) phthalate uptake by plants. *Journal of Environmental Quality*, 18: 45–50. ISSN 0047-2425.

GÓMEZ-HENS, A., AGUILAR-CABALLOS, M. P., 2003: Social and economic interest in the control of phthalic acid esters. *TrAC – Trends in Analytical Chemistry*, 22, 11: 847–857. ISSN 0165-9936.

HAJŠLOVÁ, J., KOCOUREK, K., VOLKA, K. et al., 2001: Přehled aktivit realizovaných v rámci projektu MŽP „Monitoring cizorodých látek v potravních

- řetězcích v ČR“, výstupy vybraných pilotních studií. Sborník příspěvků ze XIV. semináře s mezinárodní účastí, s. 12–34, Praha 12.–14. 9. 2001.
- CHEN, Y. X., HE, Y. F., LIN, Q., HU, Z. Q., WU, J. Y., 1998: Translocation and distribution of organic toxic chemicals in soil plant system. *Journal of Zhejiang agricultural university*, 24: 1–4. ISSN 1000-2111.
- INISSI, S., LOMBI, E., 1997: Heavy metal content and mutagenic activity evaluated by Vicia faba micronucleus test, of Triber river sediments. *Mutation research*, 393: 17–21. ISSN 1383-5718.
- JAROŠOVÁ, A., HARAZIM, J., KRÁTKÁ, L., KOLENČÍKOVÁ, D., 2009: Screening of phthalic acid esters in feed ingredients, premixes and feed additives in the Czech republic. *Environmental Chemistry Letters*, Published online: 11 september 2009 (DOI 10.1007/s 10311-009-0237-7). ISSN 1804-0152.
- KAPANEN, A., STEPHEN, J. R., BRÜGGEMANN, J., KIVIRANTA, A., WHITE, D. C., KRAUSKOPF, L.G., 2007: How about alternatives to phthalate plasticizers? *Journal of vinyl and additive technology*, 9 (4): 159–171. ISSN 1083-5601.
- LATINI, G., 2005: Monitoring phthalate exposure in human. *Clinica Chimica Acta*, 361: 20–29. ISSN 0009-8981.
- MULLER, J., KORDEL, E., 1993: Occurrence and fate of phthalates in soil and plants. *Science of the Total Environment*, No. SUP-93, 431–437. ISSN 0048-9697.
- MŽP ČR, Integrovaný registr znečišťování, dostupný na <http://www.irz.cz/latky/diflatat>, staženo 4. 12. 2009.
- NAŘÍZENÍ VLÁDY č. 361/2007 Sb., kterým se stanoví podmínky ochrany zdraví při práci, příloha 2, Chemické látky, jejich hygienické limity a postup při jejich stanovení.
- PFORDT, J., 2004: Levels of di (2-ethylhexyl) phthalate (DEHP) and dibutyl phthalate (DBP) in some foodstuffs with plastic packagings and in mother's milk. *Deutsche Lebensmittel-Rundschau.*, 11: 431–436. ISBN 0012-0413.
- SEKIZAWA, J., DOBSON, S., TOUCH, R. J., 2003: *Diethyl Phthalate*. World Health Organization, Geneva, ISBN 92 4 153052 9.
- SCHMITZER, J. L., SCHEUNERT, I., KORTE, F., 1988: Fate of bis(2-ethylhexyl)[14C] phthalate in laboratory and outdoor soil-plant system. *Journal of agricultural and food chemistry*, 36: 210–215. ISSN 0021-8561.
- TEIL, M. J., BLANCHARD, M., CHEVREUIL, M., 2006: Atmospheric fate of phthalate esters in an urban area (Paris-France). *Science of the Total Environment*, 354, 2–3: 212–223. Total Environment, No. SUP-93, 431–437. ISSN 0048-9697.
- THURÉN, A., LARSSON, P., 1990: Phthalate esters in swedish atmosphere. *Environmental Science and Technology*, 24: 554–559. ISSN 0013-936X.
- TRAPP, S., MCFARLANE, C., 1994: *Plant Contamination: Modeling and simulation of organic chemical processes*. CRC Press Inc., London, 254 s., ISBN 1566700788.
- STAPLES, CH. A., PETERSON, D. R., PARKERTON, T. F., ADAMS, W. J., 1997: The environmental fate of phthalate esters: a literature review. *Chemosphere*, 35: 667–749. ISSN 0045-6535.
- VELÍŠEK, J., 2002: *Chemie potravin 3*. Václav Šedivý. 2. upr. vyd. Tábor: OSSIS, 368 s. ISBN 80-86659-03-8.
- VIKELSOE, J., THOMSEN, M., JOHANSEN, J., CARLSEN, L., 1999: Phthalates and nonylphenols in soil. A Field Study of Different Soil Profiles. NERI, *Technical report No. 268*, Roskilde, Denmark. ISSN 0048-9697.
- WANG, W., FREEMARK, K., 1995: The use of plants for environmental monitoring and assessment. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 30: 289–301. ISSN 0147-6513.
- WANG, X. K., XU, G. T., WANG, Y. M., MENG, P. R., 1998: Determination and correlation of soil absorption coefficient of phthalate esters. *Environmental pollution and protection*, 18: 5–7. ISBN 9788171005276.
- XIE, Z., EBINGAUS, R., TEMME, CH., CABA, A., RUCK, W., 2005: Atmospheric concentrations and air-sea exchange of phthalates in the North Sea (German bight). *Atmospheric Environment*, 39, 18: 3209–3219. ISSN 1352-2310.

Adresa

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