

## Stanovenie esterov kyseliny ftalovej v stolových vodách

JÁN ČEPČEK - VIKTOR PRACHAR - JANA KOHÚTOVÁ

**SÚHRN.** V práci uvádzame stručný prehľad analytických metód na stanovenie esterov kyseliny ftalovej v požívatinách a stanovenie ftalátov v stolových vodách distribuovaných obchodnou sieťou v Slovenskej republike. Zistené hladiny ftalátov neboli významné a pohybovali sa u di-(2-etylhexyl)ftalátu v rozmedzí  $0,2759 \mu\text{g.l}^{-1}$  až  $1,6415 \mu\text{g.l}^{-1}$ , u dibutylftalátu  $0,3969 \mu\text{g.l}^{-1}$  až  $4,8074 \mu\text{g.l}^{-1}$ , u benzylbutylftalátu od hladín nižších ako medza stanovenia do  $0,6834 \mu\text{g.l}^{-1}$ , u dioktylftalátu v rozmedzí  $0,0016 \mu\text{g.l}^{-1}$  až  $0,0501 \mu\text{g.l}^{-1}$ , u dietylfthlatátu od hladín nižších ako medza stanovenia do  $0,0246 \mu\text{g.l}^{-1}$  a u dimetylftalátu tiež od hladín nižších ako medza stanovenia do  $0,0184 \mu\text{g.l}^{-1}$ .

**Kľúčové slová:** ftaláty; di-(2-etylhexyl)ftalát; dibutylftalát; pitná voda; plynová chromatografia

### Prehľad analytických metód

Prehľad o kontaminácii potravinového reťazca esterami kyseliny ftalovej (ftalátmi), ako aj ich fyzikálne vlastnosti bol uverejnený už v predošlom článku [1].

S priemyselným využitím ftalátov a ich rozšírením do životného prostredia úzko súvisí aj potreba ich analýzy. Pred samotným stanovením je často krát potrebné stanovované zložky izolovať zo zložitejšej či menej zložitej matrice. Postup izolácie a prečistenia závisí od druhu vzorky (matrice) a od obmedzení metódy stanovenia. Pri jednoduchých matriciach spravidla postačuje jednoduchá extrakcia bez ďalších prečisťovacích postupov. Zo vzoriek, ktoré obsahujú väčšie množstvo tuku, sa musí tuk odstrániť. Najčastejšie sa na to využíva kolónová chromatografia, pričom výber sorbentu a mobilnej fázy je rozsiahly. Stále väčší význam nadobúda gélová permeačná chromatografia, pri ktorej prístrojová technika umožňuje

---

RNDr. Ján ČEPČEK, Dr. Ing. Viktor PRACHAR, Ing. Jana KOHÚTOVÁ, Ústav preventívnej a klinickej medicíny, Limbová 14, 833 01 Bratislava.

reprodukovateľnejší chromatografický proces, čo eliminuje možnosť straty rezíduí. Správnym zberom frakcií a optimalizáciou separácie sa u obidvoch spomenutých techník dá dosiahnuť aj rozdelenie rôznych skupín rezíduí (ftaláty, polychlórované bifenylly, chlórované pesticídy) do frakcií tak, aby sa pri spoločnej elúcii v koncovej metóde stanovenia navzájom nerušili.

Relatívne jednoduchou matricou je voda, pri ktorej postačuje extrakcia vzorky dichlórmetánom [2,3], petroléterom [4], alebo izooktánom [5]. Na extrakciu liehovín sa používa zmes hexánu s toluénom [6], alebo sa liehovina dávkuje do plynového chromatografu priamo [7].

Vzorky, ktoré obsahujú tuk, si vyžadujú niekoľkonásobné extrakcie viacerými extrakčnými činidlami, prípadne ďalšie prečisťovacie postupy. Mlieko sa extrahuje zmesou etanolu, dietyléteru a pentánu [8] alebo zmesou acetónu s hexánom [9]. Na extrakcie živočíšnych tkanív sa používa hexán, ktorý je po zakoncentrovaní preextrahovaný acetonitrilom a po pretrepaní roztokom NaCl sa vykoná extrakcia späť do hexánu [10,11]. Podobný postup bol použitý aj pre sójový olej [12]. Inou možnosťou je extrakcia živočíšnych tkanív acetonitrilom, ku ktorému je po oddelení vodnej vrstvy pridaná zmes dichlórmetán-petroléter (1:5) a roztok NaCl. Oddelená organická vrstva sa ešte pretrepe vodou [13]. Alternatívou k tomuto postupu je extrakcia acetonitrilom, ktorý je ale preextrahovaný *n*-hexánom (prípadne s malým množstvom dichlórmetánu) s prídavkom Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> proti tvorbe emulzie. Organická vrstva sa opäť pretrepe vodou. Takto sa môže extrahovať aj čerstvá, mrazená a konzervovaná zelenina a ovocie, ovocné džúsy, víno, pivo, javorový sirup, obiloviny, ryža a hotová strava [9,14].

Na extrakcie živočíšnych tkanív bola použitá aj zmes acetónu s hexánom (1:1) [15], alebo zmes chloroformu s metanolom (2:1) [16]. Pre živočíšne tkanivá a syry s vysokým obsahom tuku sa odporúča postup ich zmiešania so síranom sodným a dichlórmetánom. Po odfiltrovaní a zahustení sa malá časť tukového podielu rozpustí v hexáne a podrobí sa niektorej prečisťovacej technike uvedenej nižšie [9]. Maslo a margarín sa extrahujú zmesou acetónu s hexánom [17] alebo zmesou metanolu s hexánom [18]. Celkové množstvo ftalátov sa stanovuje po derivatizácii na bis(2,2,2-trifluoroetyl)ftalát [19].

Prečisťovacie techniky sa používajú pri zložitejších vzorkách s obsahom tuku alebo iných látok znemožňujúcich správne stanovenie ftalátov. Často sa používajú kolóny florisilu, na ktoré sa nanáša vysušená a zakoncentrovaná vzorka po extrakciách. Ako mobilná fáza sa používajú rôzne zmesi rozpúšťadiel. Môže to byť zmes dietyléteru s hexánom [10], alebo dietyléteru s petroléterom [4,13], pričom elučná sila mobilnej fázy vzrastá s podielom polárnejšieho rozpúšťadla. Špeciálnou kolónou použitou na prečistenie živo-

číšnych tkanív, ale aj ryže a zeleniny, je kolóna florisilu impregnovaného  $\text{AgNO}_3$  [14]. Vzorka sa eluuje zmesou benzén - *n*-hexán a elučná sila sa neskôr zvýši výmenou mobilnej fázy za etylacetát-*n*-hexán.

Okrem florisilových náplní je možné použiť aj  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , ktorý môže byť čiastočne impregnovaný kyselinou sírovou a čiastočne deaktivovaný vodou. Ako mobilná fáza sa používa zmes dietyléteru s hexánom so zvyšujúcou sa elučnou silou [15].

Ďalším sorbentom môže byť aj silikagél a mobilnou fázou dietyléter s petroléterom [11,12].

Gélová permeačná chromatografia je progresívna metóda v čistení zložitých matric pri stanovovaní rezíduí kontaminantov. S úspechom sa používa aj pri analýze ftalátov. Náplňou môže byť gél BioBeads SX-3 a mobilnou fázou zmes dichlórmétanu s cyklohexánom [8,15,18]. Optimalizácia separačného procesu z hľadiska výberu sorbentu a mobilnej fázy je popísaná v práci [16].

V minulosti sa na identifikáciu ftalátov často používala jednoduchá a vtedy aj postačujúca metóda - tenkovrstvová chromatografia (TLC). Dobrý prehľad používaných postupov TLC spolu s vyhodnocovacími technikami bol publikovaný v práci [20]. V súčasnosti sa vzhľadom na potreby stanovenia nízkych hladín ftalátov v rozmanitých vzorkách uprednostňujú modernejšie a účinnejšie chromatografické metódy, ktoré sú už bežne prístupné a ich výhody oproti TLC sú v analýze nízkych koncentrácií nesporné. Najčastejšie používanou metódou na stanovenie ftalátov je plynová chromatografia (GC) v spojení s detektorom záchytu elektrónov (ECD) [3-6,8,21-23], hmotnostným detektorom (MS) [7,17,18] alebo plameňovo-ionizačným detektorom (FID) [3,6,9,17]. Menej používaná je vysokoúčinná kvapalinová chromatografia (HPLC) s UV detekciou, prípadne detekciou diódového poľa [7,9,17,18].

Mnohé práce zahraničných autorov uvádzajú enormné nebezpečenstvo vzájomnej kontaminácie vzoriek počas analýzy, preto je nutné zabezpečiť nadštandardné opatrenia na jej zamedzenie. Podrobne popísané opatrenia proti kontaminácii sú uvedené v prácach [2,13,24].

## Materiál a metódy

Analyzovali sme stolové vody plnené do plastických obalov na báze polyetyltetefalátu (PET), ktoré boli odobrané z maloobchodnej siete. Obsah kationov a aniónov v jednotlivých značkách analyzovaných vôd je uvedený

TABUĽKA 1. Koncentrácia kationov a aniónov v analyzovaných vodách.

TABLE 1. Concentration of cations and anions in analyzed waters.

Ión <sup>1</sup>	Koncentrácia <sup>2</sup> [mg.l <sup>-1</sup> ]		
	Kláštorná	Slatina	Lucka
Na <sup>+</sup>	71,0	166,5	1,5
K <sup>+</sup>	15,6	40,0	-*
Ca <sup>2+</sup>	290,5	100,5	62,3
Mg <sup>2+</sup>	74,1	45,6	35,2
Fe <sup>2+</sup>	0,0	0,3	-
Cl <sup>-</sup>	14,5	104,5	-
F <sup>-</sup>	-	-	0,15
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	88,5	168,0	16,5
NO <sub>2</sub> <sup>-</sup>	0,0	-	-
NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	0,5	-	4,7
PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup>	0,2	-	-
HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	1340,5	653,7	-
Celková mineralizácia <sup>3</sup>	1932,10	1325,12	-

\* - výrobca hodnotu neudáva.

\* - not given by producer. 1 - ion, 2 - concentration, 3 - total mineralization.

v tabuľke 1. Údaje pochádzajú z etikiet na fľašiach. Stanovovali sme dime-tylfthalát (DMP), dietylftalát (DEP), dibutylftalát (DBP), benzylbutylftalát (BBP), di-(2-etylhexyl)ftalát (DEHP) a dioktylftalát (DOP).

### Extrakcia

500 ml vzorky sme trojnásobne extrahovali 60 ml dichlórmetánu po 5 minút. Spojené dichlórmetánové vrstvy sme potom zahustili takmer do sucha na rotačnej vákuovej odparke pri teplote kúpeľa 25 °C, tlaku 30 kPa a pri rotácii 100 ot.min<sup>-1</sup>. Banku s destilačným zvyškom sme vymyli 1 ml *n*-hexánu a pasteurovou pipetou preniesli do zábrusovej skúmavky.

### Analýza plynovou chromatografiou

Na separáciu a stanovenie sledovaných zlúčenín sme použili plynový chromatograf HP GCD System 1800 A s hmotnostnou detekciou.

Parametre: injektor splitless, 250 °C; nosný plyn: hélium; tlak na hlavu kolóny: 66 kPa; kapilárna kolóna: HP-5 (phenylmethylsilicone, 5 % phenyl); dĺžka kolóny L = 30 m; vnútorný priemer kolóny I. D. = 0,25 mm; hrúbka

stacionárnej fázy F. T. = 0,5  $\mu\text{m}$ ; teplotný gradient: od 70 °C (0,8 min izotermicky), nárast 10 °C.min<sup>-1</sup> do 270 °C (5 min izotermicky); dávkovaný objem: 2  $\mu\text{l}$ .

Sledované ióny [m/z]: DMP 162,95; 77,00; DEP 148,95; 177,00; DBP 149,00; 150,00; BBP 149,00; 91,05; DEHP 149,00; 57,10 a DOP 149,05; 43,00.

Analytické vyhodnotenie koncentrácií sledovaných látok v reálnych vzorkách sme vykonali multiúrovňovou metódou externého štandardu.

## Výsledky a diskusia

Spôľahlivosť metódy sme hodnotili medzidňovou reprodukovateľnosťou a reprodukovateľnosťou v sérii v dvoch koncentračných hladinách 1,0 mg.l<sup>-1</sup> a 0,1 mg.l<sup>-1</sup> pre každý zo sledovaných ftalátov. Medzidňovú reprodukovateľnosť sme stanovili z piatich nástrekov 5 dní po sebe a reprodukovateľnosť v sérii z desiatich nástrekov nasledujúcich po sebe. Smerodajné odchýlky týchto štatistických súborov sú uvedené v tabuľke 2. Z hodnôt smerodajných odchýlok vidieť, že reprodukovateľnosť v sérii je u všetkých šiestich ftalátov pri nižšej koncentrácii lepšia ako pri vyššej koncentrácii. Medzidňová reprodukovateľnosť je až na dve výnimky (DEHP a DOP

Tabuľka 2. Parametre metódy pre stanovenie DMP, DEP, DBP, BBP, DEHP a DOP v stolových vodách.

TABLE 2. Parameters of the method for determination of DMP, DEP, DBP, BBP, DEHP and DOP in bottled waters.

Ftalát <sup>1</sup>	Reprodukovateľnosť <sup>2</sup>				Korel. koeficient <sup>3</sup> v rozmedzí 0,005 - 0,1 mg.l <sup>-1</sup>	Medza detekcie <sup>4</sup> [μg.l <sup>-1</sup> ]	Medza stanovenia <sup>5</sup> [μg.l <sup>-1</sup> ]	Výťažnosť <sup>6</sup> [%]
	pri konc. 1,0 mg.l <sup>-1</sup>		pri konc. 0,1 mg.l <sup>-1</sup>					
	[s <sub>n-1</sub> ]s	[s <sub>n-1</sub> ]M	[s <sub>n-1</sub> ]s	[s <sub>n-1</sub> ]M				
DMP	0,1146	0,1987	0,0111	0,0323	0,998	0,0010	0,0030	84 - 98
DEP	0,1219	0,1930	0,0090	0,0597	0,992	0,0040	0,0120	80 - 95
DBP	0,1022	0,1061	0,0054	0,0511	0,990	0,0010	0,0030	91 - 102
BBP	0,1311	0,2201	0,0055	0,0925	0,998	0,0010	0,0030	83 - 99
DEHP	0,1655	0,1596	0,0072	0,0804	0,991	0,0010	0,0030	93 - 104
DOP	0,2827	0,2782	0,0108	0,1585	0,991	0,0005	0,0015	87 - 99

[s<sub>n-1</sub>]s - smerodajná odchýlka v sérii, [s<sub>n-1</sub>]M - medzidňová smerodajná odchýlka.

[s<sub>n-1</sub>]s - standard deviation in series, [s<sub>n-1</sub>]M - inter-day standard deviation. 1 - phthalate, 2 - reproducibility, 3 - correlation coefficient, 4 - limit of detection, 5 - limit of quantitation, 6 - recovery.

pri vyššej koncentrácii) horšia ako reprodukovateľnosť v sérii. Dramatické zhoršenie medzidňovej reprodukovateľnosti v porovnaní s reprodukovateľnosťou v sérii vidieť pri nižšej koncentrácii.

V koncentračnom rozsahu 0,005 mg.l<sup>-1</sup> až 0,100 mg.l<sup>-1</sup> sme sledovali linearitu závislosti koncentrácie od odozvy detektora na danú zlúčeninu. Korelačné koeficienty tejto závislosti sú uvedené v tabuľke 2. Z ich hodnôt vidieť, že linearita je v danom koncentračnom rozsahu dobrá.

V tabuľke 2 sú tiež uvedené medze detekcie, medze stanovenia metódy a výťažnosti metódy pre sledované zlúčeniny.

Počas analýzy sme zabezpečili nadštandardné opatrenia pre zamedzenie vzájomnej kontaminácie vzoriek. Vylúčili sme akýkoľvek styk vzorky a všetkých rozpúšťadiel s materiálmi z mäkkých umelých hmôt. Vzorka sa analyzovala ihneď po jej dodaní do laboratória. Celý metodický postup nesmel byť prerušený v žiadnom kroku, GC analýza nasledovala ihneď po extrakcii a zahustení. V žiadnom kroku metodického postupu vzorka nesmela ostať voľne exponovaná pracovnému ovzdušiu. V laboratóriu sa nesmeli vykonávať žiadne iné práce nesúvisiace so stanovením ftalátov. Z miestnosti boli odstránené všetky mäkké plastové hmoty, ako aj mazadlá. Pred každým stanovením reálnej vzorky sme vykonali slepý pokus. Až po uspokojivom slepom pokuse, resp. identifikácii a odstránení zdroja kontaminácie, sme pristúpili k extrakcii a stanoveniu reálnej vzorky. Celý metodický postup je náročný hlavne z hľadiska vnútornej kontroly kvality práce laboratória a v prípade stopových koncentrácií ftalátov je mu potrebné venovať maximálnu možnú pozornosť. Iba tak možno zabrániť vzájomnej kontaminácii analyzovaných vzoriek a zabezpečiť vierohodnosť výsledkov.

Koncentrácie sledovaných ftalátov v stolových vodách sú uvedené v tabuľke 3. Z každej značky stolovej pitnej vody balenej v plastických obaloch sme analyzovali 10 vzoriek. Z výsledkov je zrejmé, že sme v stolových

TABUĽKA 3. Hladiny ftalátov v stolových vodách.  
TABLE 3. Levels of phthalates in bottled waters.

n = 10	Koncentrácia <sup>1</sup> [μg.l <sup>-1</sup> ]					
	DMP	DEP	DOP	BBP	DEHP	DBP
Kláštorná	0,0014	0,0092	0,0234	0,3123	0,8959	2,3666
Slatina	0,0085	0,0032	0,0108	0,0063	0,8262	1,1700
Lucka	p. m. s.	0,0014	0,0216	0,0030	1,0157	0,9254
Priemer <sup>2</sup>	0,0033	0,0046	0,0186	0,1072	0,9126	1,4873

n - počet vzoriek, p. m. s. - pod medzou stanovenia.

n - number of samples, p. m. s. - below limit of quantitation. 1 - concentration, 2 - average.

vodách stanovili najmä DBP a DEHP. V minerálnej vode Kláštorňá bola priemerná hodnota koncentrácie DBP významne vyššia ako u ostatných sledovaných stolových vôd a klesala v poradí Kláštorňá - Slatina - Lucka. Priemerné hodnoty koncentrácií DEHP boli porovnateľné u všetkých troch značiek stolovej vody. BBP sa v určitých množstvách nachádzal v minerálnej vode Kláštorňá, hoci v ďalších dvoch sledovaných značkách boli koncentrácie rádovo nižšie. Vo všetkých troch značkách bol tiež prítomný DOP, ale v relatívne nízkych koncentráciách. Hladiny DMP a DEP boli buď pod medzou stanovenia metódy, alebo blízko nej.

Hladiny sledovaných ftalátov v pitných vodách sú porovnateľné s hladinami stanovenými na iných pracoviskách. DEHP bol prítomný v balenej pitnej vode v Kanade v hladinách  $6 \mu\text{g.l}^{-1}$  až  $10 \mu\text{g.l}^{-1}$  [9]. V USA stanovili DBP v zdrojoch pitnej vody piatich miest v rozmedzí  $0,01 \mu\text{g.l}^{-1}$  až  $0,1 \mu\text{g.l}^{-1}$  a v šiestom meste zistili hodnotu  $5,0 \mu\text{g.l}^{-1}$ . Vzorky vody z vodovodnej siete v Japonsku obsahovali DBP v koncentráciách od  $0,8 \mu\text{g.l}^{-1}$  do  $2,5 \mu\text{g.l}^{-1}$ . Pitná voda v Kanade obsahovala priemerne  $0,014 \mu\text{g.l}^{-1}$  DBP a hladiny v siedmych značkách balenej vody sa pohybovali v intervale od  $0,021 \mu\text{g.l}^{-1}$  do  $0,055 \mu\text{g.l}^{-1}$  [25]. Pitné vody pochádzajúce z Českej republiky balené v sklenených fľašiach s korunkovým uzáverom a plastovým tesnením analyzovali na VŠCHT v Prahe [5] a priemerné koncentrácie DEHP u dvoch sledovaných značiek boli  $17,3 \mu\text{g.l}^{-1}$  a  $17,9 \mu\text{g.l}^{-1}$ , zatiaľ čo analýza jednej značky minerálnej vody balenej v PET fľašiach ukázala, že priemerný obsah DEHP bol iba  $0,21 \mu\text{g.l}^{-1}$ .

Berúc do úvahy, že nami stanovené hladiny boli pomerne nízke, netreba sa obávať ich účinku na zdravie konzumenta. Pri bilancovaní celkovej expozície esterom kyseliny ftalovej môžeme už na základe literárnych poznatkov vysloviť predpoklad, že majoritnými zdrojmi by boli predovšetkým balené požívatiny lipofilného charakteru a v neposlednej miere expozícia zo životného prostredia cestou inhalácie. V SR nie je stanovené najvyššie prípustné množstvo esterov kyseliny ftalovej v pitných vodách, ale len v koreňovej a listovej zelenine, ovocí, zemiakoch, múke a liehovinách [26]. Z hľadiska ďalšieho sledovania kontaminácie stolových vôd ftalátmi bude nanajvýš potrebné identifikovať možné zdroje ich prieniku. Treba sa zamerať na vylúčenie kontaminácie z obalového materiálu a možnej kontaminácie počas balenia na plniacich linkách. Táto úloha však neprislúcha vedeckovýskumnému pracovisku. Zmyslom tohto príspevku bolo poukázať na jeden z čiastkových problémov kontaminácie potravinového reťazca a v záujme minimalizácie príjmu cudzorodých látok našou populáciou stimulovať pozornosť odborníkov v tejto oblasti.



## Záver

Na základe stanovených hladín ftalátov v stolových vodách možno usudzovať, že z hľadiska expozície človeka budú významnejšie iné články potravinového reťazca. Z dôvodu chronickej expozície však nemožno celkom zanedbať ani parciálne zdroje ftalátov v stolových vodách. Dokázaná „všadeprítomnosť“ ftalátov v životnom prostredí, a teda aj v potravinovom reťazci, by mala byť v budúcnosti predmetom komplexnej expozičnej štúdie v podmienkach Slovenskej republiky. Takáto štúdia sa doteraz ešte nevykonala. Monitoring by sa mal zamerať okrem všeobecnej populácie na najohrozenejšie skupiny, medzi ktoré nesporne patria deti dojčenského veku. Hračky z plastických hmôt sú pre túto skupinu tiež potenciálnym zdrojom kontaminácie a touto problematikou sa v Slovenskej republike už začali zaoberať na Štátnom zdravotnom ústave v Poprade [27]. V budúcnosti bude treba monitorovať hlavne potraviny, ktoré počas technologického procesu výroby prichádzajú do styku s mäkkými plastickými látkami, alebo sú priamo distribuované v plastových obaloch.

### Zoznam skratiek:

DEHP	di-(2-ethylhexyl)ftalát	di-(2-ethylhexyl) phthalate
DBP	dibutylftalát	dibutyl phthalate
DMP	dimetylftalát	dimethyl phthalate
DEP	dietylftalát	diethyl phthalate
BBP	benzylbutylftalát	benzylbutyl phthalate
DOP	dioktylftalát	dioctyl phthalate
PET	polyetyltetreftalát	polyethyl terephthalate

## Literatúra

1. ČEPČEK, J. - PRACHAR, V. - UHNÁK, J.: Prehľad o kontaminácii potravinového reťazca esterami kyseliny ftalovej. Bulletin potravinárskeho výskumu, 37, 1998, č. 3, s. 141-151.
2. EPA: Phthalate esters - Method 606. United States Environmental Protection Agency 1982.
3. LOPEZ-AVILA, V. - MILANES, J.: Single-laboratory evaluation of method 8060 for determination of phthalates in environmental samples. Journal of the Association of Official Analytical Chemists, 74, 1991, č. 5, s. 793-808.
4. THURÉN, A.: Determination of phthalates in aquatic environments. Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology, 36, 1986, s. 33-40.
5. VLADÍKOVÁ, G. - HOLADOVÁ, K. - HAJŠLOVÁ, J.: Stanovení ftalátů v balených vodách. In: Sborník příspěvků z XIII. semináře s mezinárodní účastí Kontaminanty a další rizikové látky v potravinách a ekosystémech, Praha 28.-30.9.1998. Praha : Česká společnost chemická 1998, s. 127-129.
6. NOVAKOVSKÝ, R. - SUCHÁNEK, P. - MYDLO, J.: Sledovanie ftalátov a ich príbuzných látok



- v nápojoch. In: Zborník XVI. konferencie Cudzorodé látky v poživatinách, Tatranská Štrba 9.-11.5.1995. Bratislava : Ústav preventívnej a klinickej medicíny 1995, s. 187-188.
7. LEIBOWITZ, J. N. - SARMIENTO, R. - DUGAR, S. M. - ETHRIDGE, M. W.: Determination of six common phthalate plasticisers in grain neutral spirits and vodka. *Journal of AOAC International*, 78, 1995, č. 3, s. 730-735.
  8. PETERSEN, J. H.: Survey of di-(2-ethylhexyl)phthalate plasticizer contamination of retail Danish milks. *Food Additives and Contaminants*, 8, 1991, č. 6, s. 701-706.
  9. PAGE, B. D. - LACROIX, G. M.: The occurrence of phthalate ester and di-2-ethylhexyl adipate plasticizers in Canadian packaging and food sampled in 1985-1989: a survey. *Food Additives and Contaminants*, 12, 1995, č. 1, s. 129-151.
  10. BELISLE, A. A. - REICHEL, W. L. - SPANN, J. W.: Analysis of tissues of mallard ducks fed two phthalate esters. *Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology*, 13, 1975, č. 2, s. 129-132.
  11. WILLIAMS, D. T.: Dibutyl- and di-(2-ethylhexyl) phthalate in fish. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 21, 1973, č. 6, s. 1128-1129.
  12. WILLIAMS, D. T.: Gas chromatographic determination of low levels of di-(2-ethylhexyl)phthalate in soy oil. *Journal of the Association of Official Analytical Chemists*, 56, 1973, č. 1, s. 181-183.
  13. GIAM, C. S. - CHAN, H. S. - NEFF, G. S.: Sensitive method for determination of phthalate ester plasticizers in open-ocean biota samples. *Analytical Chemistry*, 47, 1975, č. 13, s. 2225-2229.
  14. SUZUKI, T. - ISHIKAWA, K. - SATO, N. - SAKAI, K.: Determination of chlorinated pesticide residues in foods. III. Simultaneous analysis of chlorinated pesticide and phthalate ester residues by using AgNO<sub>3</sub>-coated Florisil column chromatography for cleanup of various samples. *Journal of the Association of Official Analytical Chemists*, 62, 1979, č. 3, s. 689-694.
  15. BURNS, B. G. - MUSIAL, CH. J. - UTHE, J. F.: Novel cleanup method for quantitative gas chromatographic determination of trace amounts of di-2-ethylhexyl phthalate in fish lipid. *Journal of the Association of Official Analytical Chemists*, 64, 1981, č. 2, s. 282-286.
  16. STALLING, D. L. - TINDLE, R. C. - JOHNSON, J. L.: Cleanup of pesticide and polychlorinated biphenyl residues in fish extracts by gel permeation chromatography. *Journal of the Association of Official Analytical Chemists*, 55, 1972, č. 1, s. 32-38.
  17. PAGE, B. D. - LACROIX, G. M.: Studies into the transfer and migration of phthalate esters from aluminium foil-paper laminates to butter and margarine. *Food Additives and Contaminants*, 9, 1992, č. 3, s. 197-212.
  18. SHARMAN, M. - READ, W. A. - CASTLE, L. - GILBERT, J.: Levels of di-(2-ethylhexyl)phthalate and total phthalate esters in milk, cream, butter and cheese. *Food Additives and Contaminants*, 11, 1994, č. 3, s. 375-385.
  19. TAKESHITA, R. - TAKABATAKE, E.: Micro-determination of total phthalate esters in biological samples by gas-liquid chromatography. *Journal of Chromatography*, 133, 1977, s. 303-310.
  20. FISHBEIN, L. - ALBRO, P. W.: Chromatographic and biological aspects of the phthalate esters. *Journal of Chromatography*, 70, 1972, s. 365-412.
  21. VESSMAN, J. - RIETZ, G.: Determination of di(ethylhexyl)phthalate in human plasma and plasma proteins by electron capture gas chromatography. *Journal of Chromatography*, 100, 1974, s. 153-163.
  22. AL-OMRAN, L. A. - PRESTON, M. R.: The interaction of phthalate esters with suspended particulate material in fresh and marine waters. *Environmental Pollution*, 46, 1987, s. 177-186.

23. ARBIN, A. - ÖSTELIUS, J.: Determination by electron-capture gas chromatography of mono- and di(2-ethylhexyl) phthalate in intravenous solutions stored in polyvinyl chloride bags. *Journal of Chromatography*, 193, 1980, s. 405-412.
24. ANDERSEN, K. S. - LAM, J.: Simple and direct method for quantitative gas chromatographic determination of di-(2-ethylhexyl)phthalate in edible oils. *Journal of Chromatography*, 169, 1979, s. 101-106.
25. WHO: International Programme on Chemical Safety. Environmental Health Criteria 189: Di-*n*-butyl Phthalate. Roma : World Health Organization 1997. 205 s.
26. Kontaminanty v potravinách. Časť G. II. Estery kyseliny ftalovej. Príloha č. 2 tretej hlavy druhej časti potravinového kódexu. *Vestník Ministerstva zdravotníctva SR*, 44, 1996, čiastka 9-13, s. 140.
27. HERMÉLY, V. - KLOCOKOVÁ, V.: Stanovenie esterov kyseliny ftalovej v hračkách vyrobených z PVC. In: Zborník konferencie Vyšetrovacie metódy v hygiene, Tatranská Štrba 26.-27.5.1998. Asociácia štátnych zdravotných ústavov SR 1998, s. 48-51.

Do redakcie došlo 5.3.1999.

#### **Determination of phthalic acid esters in bottled waters**

ČEPČEK, J. - PRACHAR, V. - KOHÚTOVÁ, J.: *Bull. potrav. Výsk.*, 38, 1999, p. 109-118.

**SUMMARY.** This study presents a brief review of analytical methods for determination of phthalates in foodstuffs. Phthalate contents as determined in bottled waters, being distributed within the Slovak Republic, are shown. The actual levels of phthalates were not significant. They ranged from 0,2759 to 1,6415  $\mu\text{g.l}^{-1}$  for di-(2-ethylhexyl) phthalate, the levels of di-*n*-butyl phthalate ranged from 0,3969 to 4,8074  $\mu\text{g.l}^{-1}$ , the levels of benzylbutyl phthalate ranged from values below the limit of quantitation to 0,6834  $\mu\text{g.l}^{-1}$ , the levels of dioctyl phthalate ranged from 0,0016 to 0,0501  $\mu\text{g.l}^{-1}$ , the levels of diethyl phthalate ranged from values below the limit of quantitation to 0,0246  $\mu\text{g.l}^{-1}$ , and the levels of dimethyl phthalate ranged from values below the limit of quantitation to 0,0184  $\mu\text{g.l}^{-1}$ .

**KEYWORDS:** phthalates; di-(2-ethylhexyl) phthalate; dibutyl phthalate; drinking water; gas chromatography