

Česká zemědělská univerzita v Praze

Fakulta agrobiologie, potravinových a přírodních zdrojů

Katedra agroenvironmentální chemie a výživy rostlin



**Fakulta agrobiologie,
potravinových a přírodních zdrojů**

**Ftaláty, jejich výskyt, rizika a možnosti remediacce ze
složek životního prostředí**

Bakalářská práce

Marie Szklenářová

Ochrana krajiny a využívání přírodních zdrojů

Vedoucí práce prof. Ing. Pavel Tlustoš, CSc., dr. h. c.

© 2023 ČZU v Praze

Čestné prohlášení

Prohlašuji, že svou bakalářskou práci "Ftaláty, jejich výskyt, rizika a možnosti remediace ze složek životního prostředí" jsem vypracovala samostatně pod vedením vedoucího bakalářské práce a s použitím odborné literatury a dalších informačních zdrojů, které jsou citovány v práci a uvedeny v seznamu literatury na konci práce. Jako autorka uvedené bakalářské práce dále prohlašuji, že jsem v souvislosti s jejím vytvořením neporušila autorská práva třetích osob.

V Praze dne 21. 4. 2023

Poděkování

Ráda bych touto cestou poděkovala vedoucímu mé bakalářské práce, panu profesoru Ing. Pavlu Tlustošovi, CSc., dr. h. c., za vynikající vedení při psaní práce a za cenné rady, konzultantce Ing. Sreynet Nang za pomoc s přípravou a mé rodině za to, že mi jsou vždy oporou.

Ftaláty, jejich výskyt, rizika a možnosti remediac

Souhrn

Cílem této bakalářské práce bylo vypracovat literární rešerši na téma výskytu a chování esterů kyseliny ftalové.

Ftaláty, estery kyseliny ftalové, jsou různorodá skupina látek nejčastěji používaná ke změkčování plastů. Ftaláty se proto nacházejí ve většině plastových výrobků, hraček i podlahových plastových krytin. Ftaláty nejsou v plastech pevně vázány a mohou se uvolňovat do jednotlivých složek životního prostředí. Zdravotní rizika ftalátů u živočichů se liší podle druhu látky, negativně působí na hormonální a reprodukční systém a oslabují imunitu.

V práci byly popsány fyzikálně-chemické a toxikologické vlastnosti vybraných ftalátů, způsob jejich výroby a použití, dále zdravotní rizika u lidské populace, rizika v jednotlivých složkách životního prostředí (vzduch, půda, voda), včetně ohrožení v nich žijících organismů. Dále byl věnován prostor v současné době nejslibnějším způsobům odstranění ftalátů z životního prostředí, především z odpadních vod. Na závěr byla zpracována legislativa platná v zemích Evropské unie.

Téma pro tuto práci bylo vybráno především z důvodu přítomnosti ftalátů v široké škále produktů a jejich uvolňování do složek životního prostředí. Odstraňování ftalátů ze životního prostředí stále není uspokojivě vyřešeno, proto je toto téma velice aktuální.

Klíčová slova: změkčovadla plastů, ftaláty a jejich vlastnosti, di(2-ethylhexyl)-ftalát, diethyl-ftalát, dimethyl-ftalát, dibutyl-ftalát, butylbenzyl-ftalát, diisononyl-ftalát, životní prostředí, odpadní vody, čistírenské kaly, odstraňování ftalátů

Phthalates, their Occurrence, Risks, and Remediation Possibilities from the Individual Components of the Environment

Summary

The aim of this bachelor thesis was to create a literature review on the occurrence and behavior of phthalate esters. Phthalates, phthalate esters, are a diverse group of substances most commonly used as plasticizers. Therefore, phthalates are found in most plastic products, toys, and floor coverings. Phthalates are not firmly bound in plastics and can be released into individual components of the environment. The health risks of phthalates in animals vary depending on the type of substance and negatively affect the hormonal and reproductive systems, as well as weaken immunity.

The thesis described the physico-chemical and toxicological properties of selected phthalates, their production and use, as well as the health risks to the human population and risks in individual components of the environment (air, soil, water), including the risks to organisms living in them. The thesis also focused on the currently most promising methods for removing phthalates from the environment, especially from wastewater. Finally, the current legislation in European Union countries was discussed.

The topic for this thesis was chosen mainly due to the presence of phthalates in a wide range of products and their release into the environment. The removal of phthalates from the environment is still not satisfactorily resolved, making this topic highly relevant.

Keywords: Plasticizers, Phthalates and Their Properties, di(2-ethylhexyl) phthalate, diethyl phthalate, dimethyl phthalate, dibutyl phthalate, butylbenzyl phthalate, diisononyl phthalate, Environment, Wastewater, Sewage Sludge, Removal of Phthalates

Obsah

1	Úvod	9
2	Cíl práce.....	10
3	Literární rešerše.....	11
3.1	Základní charakteristika ftalátů.....	11
3.1.1	Charakteristika vybraných esterů kyseliny ftalové	11
3.1.2	Fyzikálně-chemické vlastnosti ftalátů	12
3.2	Použití a výroba ftalátů	13
3.2.1	Použití ftalátů	13
3.2.2	Výroba ftalátů	16
3.3	Zdravotní rizika ftalátů u lidí	17
3.3.1	Metabolismus ftalátů v lidském těle	17
3.3.2	Toxikologické vlastnosti ftalátů.....	18
3.3.3	Působení ftalátů jako endokrinních disruptorů	19
3.3.4	Vliv ftalátů na lidský reprodukční systém	20
3.3.5	Karcinogenita ftalátů.....	22
3.4	Působení ftalátů v životním prostředí	23
3.4.1	Výskyt ftalátů v atmosféře	23
3.4.2	Výskyt ftalátů v půdě.....	26
3.4.3	Výskyt ftalátů ve vodním prostředí	28
3.5	Metody remediace ftalátů ze složek životního prostředí	32
3.5.1	Adsorpce	32
3.5.2	Ozonizace.....	34
3.5.3	Foto-Fentonova reakce	36
3.5.4	Polovodičová fotokatalýza.....	37
3.5.5	Biologická degradace ftalátů	38
3.5.6	Výhody a nevýhody jednotlivých metod	40
3.6	Legislativa	41
4	Závěr	43
5	Literatura.....	45
6	Seznam použitých zkratk a symbolů	56
7	Seznamy tabulek, grafů a obrázků.....	57
7.1	Seznam tabulek.....	57
7.2	Seznam grafů	57
7.3	Seznam obrázků	57
8	Samostatné přílohy	I
8.1	Seznam příloh.....	I

1 Úvod

Ftaláty, estery kyseliny ftalové, jsou skupina látek s velmi širokým využitím. Během století jejich existence se rozšířily do celého světa a našly uplatnění především jako změkčovadla plastů. Ftaláty lze proto najít v mnoha plastových výrobcích, od hraček pro děti, přes potravinové obaly, k lékařským prostředkům. Ftaláty jsou dále využívány v insekticidech, pesticidech a hnojivech, ve stavebních materiálech, v oděvech a obuvi či v kosmetických přípravcích a léčivech. Lidé jsou tak neustále vystavováni ftalátům z produktů denní potřeby.

Díky svému širokému využití se ftaláty rozšířily do všech složek životního prostředí. Ekosystémy jsou tak vystavovány neustálé expozici ftalátů, což má negativní důsledky pro organismy v nich žijící a ohrožen je také potravní řetězec.

Rizikovost ftalátů je dána jejich fyzikálně-chemickými vlastnostmi, jejich snadné uvolňování do prostředí je možné díky tomu, že ftaláty nejsou chemicky vázány na svoji matici. Je prokázán jejich negativní vliv na endokrinní systém, u zvířat je prokázána karcinogenita a neustále jsou zkoumány další zdravotní problémy spojené s expozicí ftalátů lidmi i ostatními organismy.

Ačkoliv jsou ftaláty velmi nebezpečné látky, v praxi stále neexistuje uspokojivá možnost odstranění ftalátů ze složek životního prostředí. Aktuální technologické postupy čištění odpadních vod jsou pro degradaci ftalátů nedostatečné, a tak se do životního prostředí uvolňují další a další ftaláty. Mnoho studií se proto zabývá vytvořením efektivního a nízkonákladového způsobu degradace ftalátů.

2 Cíl práce

Cílem této bakalářské práce je shrnout dosavadní poznatky o esterech kyseliny ftalové, shrnout nejnovější poznatky ze studií z celého světa a zakomponovat tyto znalosti do prostředí České republiky, respektive Evropské unie. Práce bude zaměřena na vlastnosti ftalátů, použití a výrobu, rizika jejich používání pro lidi i pro životní prostředí a ostatní organismy a na metody odstranění ftalátů ze složek životního prostředí. Práce se bude snažit najít odpověď na otázku efektivní a nízkonákladové metody degradace ftalátů v českém prostředí a zamyslí se, zda je legislativa zabývající se omezením či zákazem ftalátů v Evropské unii dostatečná.

3 Literární rešerše

3.1 Základní charakteristika ftalátů

3.1.1 Charakteristika vybraných esterů kyseliny ftalové

Ftaláty neboli estery kyseliny ftalové (PAE), jsou skupinou několika desítek organických látek, za standardních podmínek olejovité, bezbarvé či slabě nažloutlé kapaliny, bez pachu a chutě (Tran et al. 2022). Jsou to látky chemicky stabilní, nehořlavé, jejich vlastnosti se liší zejména podle uspořádání alkylového řetězce (Staples et al. 1997).

Podle délky alkylového řetězce se ftaláty dělí na ftaláty s vysokou molekulovou hmotností (alkylový řetězec obsahuje 7–13 uhlíků), mezi které se řadí například di(2-ethylhexyl)-ftalát (DEHP), diisononyl-ftalát (DiNP) či di-*n*-oktyl-ftalát (DnOP) a které se používají především jako změkčovadla plastů. Dále se dělí na ftaláty s nízkou molekulovou hmotností (alkylový řetězec obsahuje 3–6 uhlíků). Mezi ně patří diethyl-ftalát (DEP) a dibutyl-ftalát (DBP), které se využívají k výrobě kosmetiky, léčiv a rozpouštědel (Hauser 2005).

Mezi základní zástupce ftalátů patří di(2-ethylhexyl)-ftalát, diethyl-ftalát, dimethyl-ftalát, butylbenzyl-ftalát, dibutyl-ftalát, diisononyl-ftalát, di-*n*-oktyl-ftalát a diisodecyl-ftalát. Tyto ftaláty bývají častěji studované a je také omezováno či zakazováno jejich používání v mnoha zemích.

Nejstudovanějším a legislativně nejomezovanějším ftalátem je di(2-ethylhexyl)-ftalát, označovaný zkratkou DEHP. Systematický název je di(2-ethylhexyl)-benzen-1,2-dikarboxylát. Jeho sumární vzorec je $C_{24}H_{38}O_4$. 97 % celkové světové produkce DEHP je využito k výrobě měkčeného plastu, především polyvinylchloridu (PVC).

Diisononyl-ftalát (DiNP) je dalším často používaným vysokomolekulárním ftalátem. V posledních letech se často využívá jako změkčovadlo v PVC místo DEHP. Systematický název je di(7-methyloktyl)-benzen-1,2-dikarboxylát, sumární vzorec $C_{26}H_{42}O_4$.

Diethyl-ftalát, systematickým názvem diethyl-benzen-1,2-dikarboxylát, jehož sumární vzorec je $C_{12}H_{14}O_4$, má velmi široké použití v kosmetice i léčivech, proto patří mezi další důkladně studované ftaláty.

Systematický název dimethyl-ftalátu (DMP) je dimethyl-benzen-1,2-dikarboxylát, sumární vzorec $C_{10}H_{10}O_4$. Jedná se o jeden z nejčastěji se vyskytujících ftalátů v půdě.

Butylbenzyl-ftalát, pro který se užívá zkratka BBP, má systematický název 2-*o*-benzyl-1-*o*-butyl-benzen-1,2-dikarboxylát. Sumární vzorec BBP je $C_{19}H_{20}O_4$. Nejčastější využití má jako změkčovadlo PVC.

Dibutyl-ftalát (DBP) se systematicky nazývá dibutyl-benzen-1,2-dikarboxylát. Jeho sumární vzorec je $C_{16}H_{22}O_4$ (National Library of Medicine 2023). Strukturní vzorce všech uvedených ftalátů jsou zobrazeny v příloze 1.

3.1.2 Fyzikálně-chemické vlastnosti ftalátů

V závislosti na délce alkylového řetězce se bod tání ftalátů pohybuje v rozmezí $-25\text{ }^{\circ}\text{C}$ až $-50\text{ }^{\circ}\text{C}$, je tedy nízký. Výjimkou je dimethyl-ftalát, jehož bod tání je $5,5\text{ }^{\circ}\text{C}$. Bod varu je naopak vysoký, od $250\text{ }^{\circ}\text{C}$ do $486\text{ }^{\circ}\text{C}$ (Staples et al. 1997).

Obecně mají estery kyseliny ftalové nízkou tenzi par. Platí, že čím vyšší molekulová hmotnost, tím je tenze par nižší (Staples et al. 1997). Z toho vyplývá, že zvláště ftaláty s delším alkylovým řetězcem jsou prakticky netěkavé a nehrozí u nich výrazný únik do ovzduší.

Důležitou fyzikálně-chemickou vlastností je rozpustnost látek v různých rozpouštědlech. Rozpustnost ftalátů ve vodě je velmi nízká a platí, že čím vyšší je relativní molekulová hmotnost ftalátu, tím nižší je jeho rozpustnost ve vodě (Cousins et al. 2003). Naopak dobrou rozpustnost mají ftaláty v nepolárních organických rozpouštědlech, a jelikož jsou značně lipofilní, dobře se rozpouštějí v tucích (Tran et al. 2022).

Pro zjištění tendence látek kontaminovat různé typy prostředí a přecházet z jednoho prostředí do druhého, je potřeba znát rozdělovací koeficienty K_{OW} (oktanol-voda), K_{AW} (vzduch-voda) a K_{OA} (oktanol-vzduch). Jedná se o podíl rozpuštěných látek ve dvoufázovém systému rozpouštěděl (Tran et al. 2022). Platí, že čím více uhlíků, tím vyšší hodnotu rozdělovací koeficienty mají, tedy, čím vyšší je K_{OW} , tím je ftalát hydrofobnější. Rozdělovací koeficient K_{OA} mají všechny ftaláty vysoký, to znamená, že jsou dobře sorbovány půdou, vegetací a aerosolovými částicemi (Cousins et al. 2003). Pro vyjádření hodnoty rozdělovacího koeficientu se obvykle používá $\log K_{OW}$. Za velmi hydrofilní se považuje látka s hodnotou $\log K_{OW} -3$, za extrémně hydrofobní látku lze považovat takovou, která má hodnotu $\log K_{OW} 10$ (Cumming & Rücker 2017).

Jak je popsáno výše, ftaláty se liší svými vlastnostmi podle relativní molekulové hmotnosti. V tabulce 1 jsou shrnuty nejdůležitější fyzikálně-chemické vlastnosti vybraných ftalátů.

Z této tabulky vyplývá, že di(2-ethylhexyl)-ftalát (DEHP) a diisononyl-ftalát (DiNP) jsou oproti nízkomolekulárním ftalátům méně těkavé. Hodnota rozdělovacího koeficientu oktanol-voda je u nich výrazně vyšší. Všechny uvedené ftaláty jsou hydrofobní, přičemž zdaleka nejvyšší hodnoty dosahuje diisononyl-ftalát (DiNP) (Cumming & Rücker 2017).

Tabulka 1 – Fyzikálně-chemické vlastnosti vybraných ftalátů (Zdroj: International Labour Organization 2018; National Library of Medicine 2023)

Látka	Sumární vzorec	Molekulová hmotnost	Bod tání [°C]	Bod varu [°C]	Tenze par [mm Hg, 25 °C]	Rozpustnost ve vodě [mg.l ⁻¹ , 25 °C]	Log Kow
DiNP	C ₂₆ H ₄₂ O ₄	418,60	-43	244–252	5,40×10 ⁻⁷	0,20	9,37
DEHP	C ₂₄ H ₃₈ O ₄	390,60	-50	385	7,23×10 ⁻⁸	0,29	7,60
BBP	C ₁₉ H ₂₀ O ₄	312,40	-35	370	8,6×10 ⁻⁶	2,69	4,73
DBP	C ₁₆ H ₂₂ O ₄	278,34	-35	340	2,01×10 ⁻⁵	11,20	4,50
DEP	C ₁₂ H ₁₄ O ₄	222,24	-67 až -44	295	2,10×10 ⁻³	1,08	2,47
DMP	C ₁₀ H ₁₀ O ₄	194,20	5,50	284	3,08×10 ⁻³	4,00	1,47

3.2 Použití a výroba ftalátů

3.2.1 Použití ftalátů

Historie použití esterů kyseliny ftalové se začala psát v první polovině 20. století. Vědci se snažili objevit ideální materiál a slibnou látkou byl již dříve vynalezený polyvinylchlorid (PVC). Problémem byla jeho neelastičnost, tím pádem omezené možnosti využití. V roce 1933 byl poprvé syntetizován di(2-ethylhexyl)-ftalát (DEHP). Přidáním ftalátu do PVC se zajistila požadovaná pružnost a elasticita, a naplno tak mohla začít průmyslová výroba měkkých plastů (Graham 1973).

Během jednoho století se ftaláty rozšířily do všech odvětví lidské spotřeby. V první řadě se stále používají jako změkčovadla plastů, nalézt se tedy dají v obalových materiálech, podlahových krytinách, měkkých plastech používaných v lékařství, hračkách. Dále se přidávají do kosmetiky, léčiv, oblečení, barev a laků, lepidel, vosků, čisticích prostředků i nábytku. Využití našly i ve stavebnictví a v zemědělství, kde se přidávají do hnojiv, pesticidů a insekticidů (Tran et al. 2022).

Dlouhá desetiletí byly ftaláty používány zcela bez omezení. Ve druhé polovině 20. století se začaly provádět výzkumy zjišťující škodlivost ftalátů na lidské zdraví a následně i na životní prostředí. Od začátku 21. století proto dochází k omezování a zákazům používání těchto látek v mnoha státech. V tabulce 2 jsou shrnuty nejčastější možnosti využití šesti vybraných ftalátů (bez ohledu na jejich omezení a zákazy ve světě).

Nejčastěji jsou ftaláty využívány jako změkčovadla polyvinylchloridu (PVC), polyvinylacetátu (PVA) a dalších polymerních materiálů. Důvodem je nízký bod tání a vysoký bod varu ftalátů. Materiálům se přidávkem ftalátů zlepši pružnost, roztavitelnost a tvarovatelnost. Těchto vlastností je dosaženo snížením takzvané teploty skelného přechodu (úzké rozmezí teplot, při kterém polymer přechází z tvrdé formy na formu změkčenou) pod pokojovou teplotu. Polyvinylchlorid má výjimečnou schopnost přijímat změkčovadla (je to

díky jeho polaritě, struktuře a rovnováze mezi amorfními a krystalickými oblastmi látky) (Graham 1973).

Tabulka 2 – Použití vybraných ftalátů (Zdroj: The Lowell Center for Sustainable Production 2011; Wang & Qian 2021)

Látka	Primární využití	Produkty
di(2-ethylhexyl)-ftalát (DEHP)	Změkčovadlo PVC	Panenko, obuv, pláštěnky, oblečení, lékařské nástroje (trubičky, vaky na krev a další nástroje z měkčeného plastu), nábytek, čalounění automobilů, podlahové krytiny
diisononyl-ftalát (DiNP)	Změkčovadlo PVC	Dětská kousátka, chrastítka, míčky, plastové nádoby, brčka, pryž, lepidla, inkoust, tmely, barvy a laky, oblečení, obuv, interiéry motorových vozidel, potravinové obaly
butylbenzyl-ftalát (BBP)	Změkčovadlo PVC, polyuretanu, polysulfidu a polymerů na akrylové bázi	Podlahové krytiny, tmely, lepidla, autokosmetika, pásy na přepravu potravin, obalové materiály, umělé kůže; jako vedlejší produkt byl v nízkých koncentracích zjištěn v dětských hračkách a kojeneckém vybavení
dibutyl-ftalát (DBP)	Změkčovadlo PVC, PVA a pryže, rozpouštědlo a fixační prostředek v barvách a kosmetice	Latexová lepidla, tmely, autokosmetika, inkousty a barviva, insekticidy, obalové materiály, zařízení bytů, nátěry, oděvy, léčiva; jako vedlejší produkt byl v nízkých koncentracích zjištěn v dětských hračkách
diethyl-ftalát (DEP)	Změkčovadlo PVC, rozpouštědlo a fixační prostředek v kosmetice	Zubní kartáčky, automobilové díly, hračky, potravinové obaly, kosmetika, insekticidy, léčiva (např. aspirin)

Polyvinylchlorid byl objeven již ve druhé polovině 19. století, nicméně první komerční výroba byla spuštěna až po vyřešení problematických vlastností materiálu v roce 1930 ve Spojených státech firmou B.F. Goodrich. V roce 1937 spustila firma IG Farben první továrnu na výrobu PVC kopolymerů (Mulder & Knot 2001).

Dle Muldera a Knota (2001) byly prvními výrobky z PVC těsnění tlumičů a obklady nádrží. Ideální vlastnosti materiálu jako nehořlavost, odolnost a snadná zpracovatelnost vedly k rychlému šíření PVC do celého světa a brzy se používal k výrobě dalších produktů, především jako nehořlavá izolace kabelů a textilie potažené polyvinylchloridem (pláštěnky, sprchové závěsy). Polyvinylchlorid velmi rychle nahrazoval přírodní materiály (z PVC se vyráběly zubní kartáčky, hřebeny, obroučky brýlí, umělá kůže atd.). V roce 1934 začal prodej vinylových gramofonových desek a polyvinylchlorid se rozšířil i do stavebnictví.

Již během počátků výroby se spekovalo o možné toxicitě PVC. Firmy produkující PVC a výrobky z něj si nechávaly zpracovat studie na svých zaměstnancích. Od 60. let probíhal výzkum italského vědce, doktora Cesara Maltoniho a výsledky publikované v roce 1974 odhalily, že PVC způsobuje u testovaných krys angiosarkom v játrech, ledvinách a uších. Týž rok zveřejnila firma B.F. Goodrich zprávu, ve které přiznala úmrtí tří svých zaměstnanců na angiosarkom v posledních dvou letech a osm dalších úmrtí souvisejících s výrobou měkčeného plastu. V reakci na tyto skutečnosti začaly některé státy omezovat povolené koncentrace vinylchloridu a 70. léta lze považovat za počátek zájmu odborné i laické veřejnosti o škodlivost plastových hmot (Mulder & Knot 2001).

První studie zkoumající toxicitu ftalátů v plastech vznikly v 70. a 80. letech 20. století. Ačkoliv byly škodlivé účinky ftalátů na testovaná zvířata, obvykle krysy, známy, legislativně se používání ftalátů neomezovalo. Zlom nastal až na přelomu tisíciletí. Posledních dvacet let dochází ve většině vyspělého světa k postupnému omezování vybraných ftalátů v některých produktech, především v dětských hračkách, kojeneckých potřebách a lékařských pomůckách. Jiné ftaláty lze stále používat bez omezení, ačkoliv jsou známy jejich škodlivé účinky.

Dnes je PVC druhý nejpoužívanější plast. Vyrábí se z něj obalové materiály, dětské hračky, lékařské potřeby (např. vaky na krevní transfúze, hadičky), oblečení, izolační fólie, podlahové krytiny, opláštění kabelů apod.

Odhaduje se, že jen na výrobu plastů se ročně spotřebují více než tři miliony tun ftalátů. Produkce plastových výrobků navíc stále roste, jen v Číně se spotřeba plastů od roku 2003 do roku 2011 ztrojnásobila na více než 50 milionů tun vyrobeného plastu ročně (Wang & Qian 2021).

Hračky pro děti obsahující DEHP jsou dnes v Evropské unii i dalších státech zakázány. Přesto existuje riziko expozice ftalátů z hraček. Jedná se především o staré hračky takzvané z druhé ruky, na které se limity koncentrací ftalátů a dalších nebezpečných látek ještě nevztahovaly. Carney Almroth a Slunge (2022) upozorňují ve své studii na tento problém, kdy na jedné straně je snaha Evropská unie o oběhové hospodářství, tedy co největší množství potenciálního odpadu znovu využít či recyklovat, a na druhé straně omezuje koncentrace nebezpečných ftalátů ve výrobcích především určených dětem. Ve studii vytvořili dvě skupiny hraček, nové (vyrobené po roce 2014, kdy vešla v platnost přísnější opatření) a staré, vyrobené před tímto datem. Ukázalo se, že zatímco podíl hraček obsahující ftaláty nad povolenou koncentrací byl u nových hraček 7,4 %, u starých hraček to bylo 60,1 %. Nejvíce se v hračkách vyskytoval di(2-ethylhexyl)-ftalát (DEHP) a diisononyl-ftalát (DiNP). Výsledkem studie je, že

ačkoliv došlo v posledních letech k výraznému poklesu koncentrace ftalátů v dětských hračkách, stále jsou na místě obavy nad výskytem ftalátů v recyklovaných produktech či v hračkách z druhé ruky. Nabízí se také prostor pro větší ochranu obyvatel států Evropské unie ze strany evropské legislativy (Carney Almroth & Slunge 2022).

V kosmetice a hygienických přípravcích se používají ftaláty s nižší relativní molekulovou hmotností. Přítomnost esterů kyseliny ftalové lze najít v přípravcích na vlasy (gely, spreje na vlasy), v lacích na nehty, v deodorantech a vůních, v pleťových vodách a krémech a v přípravcích na čištění pokožky. Kanadská studie z roku 2011, kterou provedla se svým týmem Diane Koniecki, dokonce objevila koncentraci diethyl-ftalátu (DEP) v přípravcích pro batolata (oleje, krémy, šampony) (Koniecki et al. 2011). U kojenců ve věku 0–6 měsíců odhadli maximální denní expozici DEP z těchto produktů na $42 \mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$. Koniecki et al. (2011) analyzovala mezi prosincem 2007 a dubnem 2008 252 kosmetických produktů, mezi kterými bylo 98 produktů péče o děti. Jednalo se o volně prodejné produkty. Z 18 sledovaných ftalátů jich bylo v produktech zjištěno pouze pět (DMP, DEP, diisobutyl-ftalát DiBP, di-*n*-butyl-ftalát DnBP a DEHP). Z 252 výrobků obsahovalo 112 alespoň jeden ftalát na detekovatelné úrovni. Nejčastěji se v produktech objevoval diethyl-ftalát (DEP), a to ve 103 produktech, kromě laků na nehty byl zjištěn ve všech typech výrobků. Studie potvrdila, že DEP je nejčastějším ftalátem vyskytujícím se v kosmetických přípravcích, zároveň platí, že primárním zdrojem jsou vůně a pleťové vody (DEP se přidává jako vonná složka). Problémem je dle autorů špatné označení na produktech, kdy se do složení místo názvu ftalátu píše pouze označení parfém.

3.2.2 Výroba ftalátů

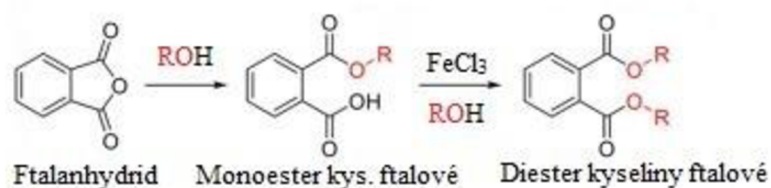
Na území České republiky ftaláty vyrábí pouze jedna společnost: DEZA, a. s., spadající do koncernu Agrofert. Na svých stránkách nabízí k prodeji ftalanhydrid, ze kterého se ftaláty vyrábějí a dále ftaláty DiNP, DBP a dipropylheptyl-ftalát (DPHP) (DEZA, a. s. 2023).

Výroba ftalátů obecně probíhá esterifikací ftalanhydridu za přítomnosti katalyzátoru. Mezi konvenční katalyzátory patří kyselina sírová (H_2SO_4), kyselina chlorovodíková (HCl) či kyselina fosforečná (H_3PO_4). Použití těchto kyselin je problémem kvůli zabarvení konečného produktu. Výzkumníci se proto snaží tyto kapalné katalyzátory nahradit pevnými (Bajracharya et al. 2021).

Objevily se pokusy použít k esterifikaci různé oxidy, hydroxidy či sírany, byla ale vždy potřeba vyšší teplota, okolo $200 \text{ }^\circ\text{C}$ (Thorat et al. 1992).

Dubey et al. (1997) použili jako katalyzátor kyselinu *p*-toluensulfonovou, jako rozpouštědlo se ale musí použít velké množství benzenu, který je karcinogenní.

Bajracharya et al. (2021) zjistili, že jako katalyzátor lze použít chlorid železitý (FeCl_3). Při použití chloridu železitého je potřeba mnohem nižší teplota než u konvenčních katalyzátorů ($50\text{--}100 \text{ }^\circ\text{C}$) a celý proces je i nákladově efektivní. Podle autorů však budou potřeba další studie, aby se chlorid železitý jako katalyzátor mohl využívat v průmyslové výrobě. Schéma reakce s chloridem železitým jako katalyzátorem je na obrázku 1: Ftalanhydrid reaguje s alkoholem (ROH), vzniká monoester kyseliny ftalové. Ve druhé fázi reaguje monoester kyseliny ftalové s alkoholem (ROH) za přítomnosti chloridu železitého jako katalyzátoru a vzniká požadovaný diester kyseliny ftalové.



Obrázek 1 – Schéma výroby esterů kyseliny ftalové reakcí ftalanhydridu a alkoholu (ROH) za přítomnosti katalyzátoru (Upraveno dle Bajracharya et al. 2021)

3.3 Zdravotní rizika ftalátů u lidí

Vzhledem k celosvětovému rozšíření plastů jako levného a dobře zpracovatelného materiálu, dochází u lidí k neustálému vystavování se esterům kyseliny ftalové. Ftaláty mohou do lidského těla vstupovat dermálně, inhalací či požitím ftalátů s vodou nebo potravou (Tran et al. 2022).

Nejdiskutovanějšími zdravotními riziky ftalátů jsou reprodukční toxicita, možná karcinogenita a vliv na správný vývoj plodu. Kromě toho ale ftaláty způsobují celou řadu dalších, přidružených zdravotních problémů, mezi které patří například zvýšené riziko alergií a astmatu a hypertenze (Tran et al. 2022).

3.3.1 Metabolismus ftalátů v lidském těle

Podle Hoppin et al. (2002) mají ftaláty krátký biologický poločas, přibližně 12 hodin. Biologický poločas je doba, za kterou se polovina množství jednorázově podané látky vyloučí z těla. Metabolismus ftalátů v lidském těle je proto velmi rychlý, nicméně vzhledem k neustálému vystavování se ftalátům, působí ftaláty na organismus stále.

Biometabolismus ftalátů probíhá v několika fázích, v závislosti na relativní molekulové hmotnosti. V první fázi je diester ve střevech hydrolyzován na primární monoester, za přítomnosti lipázy a esterázy jako katalyzátorů. Dle Frederiksen et al. (2007) by obvykle tato přeměna znamenala detoxikaci, ale různé studie prokázaly, že po hydrolyze na monoester se látka stává ještě více bioaktivní.

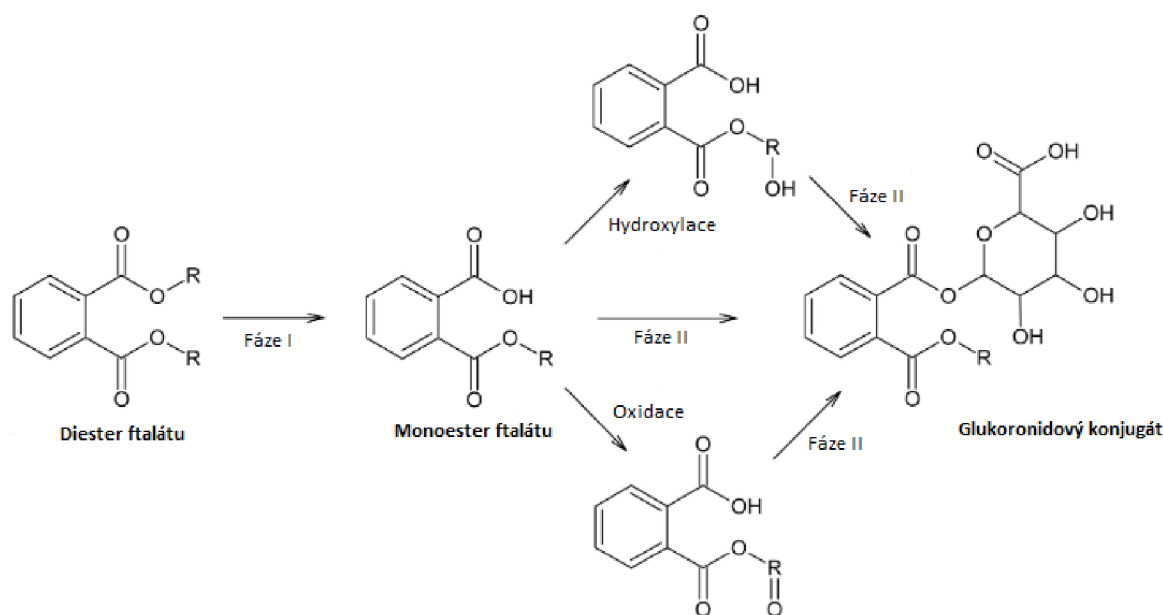
Zatímco nízkomolekulární ftaláty jsou většinou po přeměně na monoester vyloučeny z těla ven, u vysokomolekulárních ftalátů probíhají další biotransformace, především hydroxylace a oxidace na sekundární metabolity, než přejdou do fáze II (Frederiksen et al. 2007).

Příkladem metabolismu vysokomolekulárního ftalátu je přeměna di(2-ethylhexyl)-ftalátu (DEHP). V první fázi metabolismu je hydrolyzován na mono(2-ethylhexyl)-ftalát (MEHP), který je dále metabolizován na sekundární metabolity, například na mono(2-ethyl-5-hydrohexyl)-ftalát (MEHHP), mono(2-ethyl-5-oxohexyl)-ftalát (MEOHP) a mono(2-ethyl-5-karboxypentyl)-ftalát (MECPP) (Hauser 2005).

Metabolity vysokomolekulárních ftalátů buď mohou být vyloučeny z těla ven, obvykle močí, nebo přejdou do fáze II, do procesu glukoronidace, kdy se konjugací metabolizují na

glukoronidové konjugáty, které mají zvýšenou rozpustnost ve vodě. Glukoronidace přispívá ke snadnějšímu vylučování látek močí, ale také může snižovat bioaktivitu ftalátu (Hauser 2005). Schéma metabolismu ftalátů je zobrazeno na obrázku 2. Metabolity ftalátů bývají nejčastěji vylučovány z těla močí či stolicí, DEHP a některé další ftaláty a jejich metabolity lze najít i v potu (Wang & Qian 2021).

Některé sekundární metabolity DEHP bývají používány jako biomarkery pro zjištění přítomnosti DEHP v těle (Hauser 2005).



Obrázek 2 – Schéma metabolismu ftalátů (Upraveno dle Frederiksen et al. 2007)

3.3.2 Toxikologické vlastnosti ftalátů

Dle REACH (nařízení č. 1907/2006 o registraci, hodnocení, povolování a omezování chemických látek a o zřízení Evropské agentury pro chemické látky) se z toxikologického hlediska hodnotí následující parametry: kožní dráždivost/leptavé účinky na kůži, oční dráždivost, senzibilita kůže, akutní toxicita, toxicita po opakovaných dávkách, reprodukční toxicita, mutagenita, karcinogenita a toxikokinetika (Evropský parlament a Rada EU 2006).

Obecně jsou ftaláty považovány za reprodukční toxiny. Akutní toxicita se projevuje podrážděním sliznic, kůže a očí, při požití bolestmi břicha. Některé z ftalátů způsobují senzibilitu kůže. Toxicita po opakovaných dávkách se projevuje u některých ftalátů poškozením jater, ledvin, reprodukčního systému a má vliv na správný vývoj plodu. Chronická toxicita je u ftalátů závažnější než akutní.

Nejstudovanější ftalát, DEHP, při krátkodobé expozici dráždí oči a dýchací cesty, což může vést k bolesti krku a kašli, oči rudnou a bolí. Při požití se objevují břišní křeče, průjem a nevolnost. Akutní toxicita u lidí i zvířat se považuje za nízkou, nicméně k potvrzení chybí další studie. Dlouhodobá expozice má vliv na vývoj a správnou funkci varlat, a to jak u lidí, tak u zvířat. Byla potvrzena karcinogenita u krysa a myši, nicméně u lidí je DEHP považován pouze za potenciální karcinogen, pro potvrzení neexistuje dostatek důkazů.

Diethyl-ftalát (DEP) může taktéž způsobovat podráždění kůže a očí, při akutní toxicitě se objevuje bolest hlavy, závratě, nevolnost, otupělost, malátnost, křeče v končetinách. Může vyvolat alergickou reakci na kůži. Dlouhodobá expozice může mít vliv na funkčnost reprodukčního systému u mužů i u žen. DEP nebyl charakterizován jako karcinogen.

U studií DiNP prováděných na lidech nebyl pozorován žádný jiný akutní toxikologický účinek než u výše zmíněných ani senzibilizace kůže. Při pokusech na potkanech byla zaznamenána jaterní a ledvinová toxicita. DiNP byl stanoven za jasně karcinogenní u zvířat, vyvolává hepatocelulární karcinom u krysy a myši a mononukleární leukémii u krysy. DiNP však není považován za karcinogenní pro člověka, protože u hlodavců působí na mechanismu, který je typický pouze pro hlodavce. U lidí je při dlouhodobé expozici považován za sekundární hepatotoxin.

BBP má podobné účinky jako výše popsané ftaláty, je považován za hepatotoxin a reprodukční toxin, karcinogenita u lidí není potvrzena. Akutní toxicita při pokusech na zvířatech nebyla potvrzena. Při dlouhodobé expozici došlo u hlodavců ke zvýšení hmotnosti jater a k proliferaci jaterních peroxisomů.

Při krátkodobé expozici DBP může dojít k mírnému podráždění pokožky, očí, horních cest dýchacích a žaludku. Další účinky jsou halucinace a zkreslené vnímání. Při požití se objevuje bolest břicha, průjem, nevolnost, zvracení. Může se objevit senzibilizace kůže. DBP je považován za reprodukční toxin, má vliv na vývoj reprodukčního systému. Karcinogenita u lidí nebyla potvrzena.

Příznaky akutní toxicity DMP jsou stejné jako u výše uvedených: podráždění očí, horních cest dýchacích a bolesti břicha. Látka může způsobit alergickou reakci. DMP je považováno za reprodukční toxin, karcinogenita nebyla u lidí potvrzena. U zvířat bylo pozorováno silné podráždění sliznice a depresivní chování (National Library of Medicine 2023).

3.3.3 Působení ftalátů jako endokrinních disruptorů

Jako endokrinní disruptory (EDC) jsou označovány chemické látky narušující endokrinní systém, tedy soustavu žláz s vnitřní sekrecí. Endokrinní disruptory ovlivňují syntézu hormonů, metabolismus a buněčnou aktivitu (Di Pietro et al. 2023).

Bylo prokázáno, že estery kyseliny ftalové působí jako endokrinní disruptory. V lidském těle nejvíce ovlivňují účinek nebo metabolismus glukokortikoidů, hormonů štítné žlázy a androgenů (Gray & Beaman 1984).

Glukokortikoidy jsou steroidní hormony, patří mezi ně například kortizol, který vzniká v kůře nadledvin a jeho funkcí je metabolická přeměna proteinů na sacharidy, dále zvyšuje koncentraci glukózy v krvi a podporuje ukládání glykogenu v játrech. Mezi hormony štítné žlázy patří především tyroxin a trijodtyronin. Tyto hormony slouží k diferenciaci buněk během prenatálního vývoje i po narození a jsou důležité pro správný vývoj mozku. Také ovlivňují bazální metabolismus a zvyšují účinek jiných hormonů, mezi nimi i kortizolu či adrenalinu. Nedostatek hormonů štítné žlázy může vést u dospělých osob ke zpomalení metabolismu či k poruchám paměti a soustředění, ke zvýšení hladiny cholesterolu v krvi a u žen k nepravidelné ovulaci. Při nedostatku těchto hormonů v prenatálním vývoji může dojít až

k mentální retardaci novorozence. Androgeny jsou steroidní hormony důležité při pohlavním vývoji mužů. Nejvýznamnějším androgenním hormonem je testosteron (Národní zdravotnický informační portál 2023).

Vzhledem k neustálé expozici ftalátů do lidského těla jsou ohroženy všechny věkové kategorie, a to včetně prenatálního období, protože ftaláty a jejich metabolity umějí prostupovat skrz placentární bariéru (Di Pietro et al. 2023).

Vzniklo mnoho studií objasňujících vliv expozice ftalátů na produkci hormonů štítné žlázy u těhotných žen a novorozenců. Například Engel et al. (2018) provedli studii na norských matkách a jejich dětech, která zkoumala vztah mezi funkcí štítné žlázy u matky, prenatální expozicí ftalátů a rizikem rozvoje poruchy pozornosti a hyperaktivity (ADHD) u novorozenců a zjistili, že čím vyšší je expozice ftalátů, tím vyšší je riziko rozvoje ADHD.

3.3.4 Vliv ftalátů na lidský reprodukční systém

Jedním z nejzávažnějších problémů expozice ftalátů je jejich vliv na reprodukční schopnosti, a to jak u žen, tak u mužů, nicméně vzhledem k působení ftalátů jakožto endokrinních disruptorů na androgeny, jsou muži více zkoumanou skupinou.

Výzkumy v oblasti vývojových vad reprodukčního systému mužů v závislosti na expozici ftalátů se zaměřují především na tři vývojové vady: hypospadii, kryptorchismus a zkrácenou anogenitální vzdálenost (Hauser 2005).

Hypospadiie je abnormální vyústění močové trubice na spodní straně pohlavního údu (Velký lékařský slovník online 2023).

Kryptorchismus je porucha sestupu varlete. Během normálního vývoje plodu sestupují varlata z břišní dutiny do šourku, což je považováno za jeden ze znaků donošeného dítěte. Při kryptorchismu nesestoupí varlata ani do prvního roku života, a jedno nebo obě varlata zůstanou mimo šourek (Velký lékařský slovník online 2023).

Anogenitální vzdálenost je vzdálenost od konečníku ke genitáliím. Nižší hodnoty vzdálenosti jsou spojené se sníženým počtem spermií a potenciální neplodností jedince (Swan & Kristensen 2018).

První studie zkoumající souvislost mezi anogenitální vzdáleností a expozicí ftalátů u lidí byla zveřejněna v roce 2005. Anogenitální vzdálenost (AGD) byla změřena u 134 chlapců ve věku 2–36 měsíců, následně byl vypočten anogenitální index (AGI) jako poměr AGD a hmotnosti při vyšetření. Tento index byl u 85 chlapců porovnán s prenatálními vzorky moči jejich matek, ve kterých byly měřeny koncentrace devíti ftalátových monoesterů. Ačkoliv byla studie problematická, protože byl k dispozici pouze jeden vzorek moči matky a také se studoval nízký počet chlapců, navíc ne ihned po narození, šlo o první takovou studii, na kterou následně navázaly další. Závěr autorů studie byl, že existuje spojitost mezi stupněm vývoje pohlavních orgánů chlapců a hodnotami ftalátových metabolitů (Swan et al. 2005).

Zarean et al. (2019) porovnali deset studií zkoumajících vztah mezi expozicí ftalátů a anogenitální vzdáleností. Z těchto deseti studií se šest věnovalo pouze chlapcům, čtyři zkoumaly anogenitální vzdálenost u chlapců i dívek. Z deseti studií pouze jedna neprokázala žádnou souvislost mezi expozicí ftalátů a anogenitální vzdáleností (Jensen et al. 2016). Později byly vyloučeny další tři studie, protože neměřily anogenitální vzdálenost hned

po narození. Výsledkem metaanalýzy bylo zjištění, že u chlapců spolu úzce souvisí expozice primárních i sekundárních metabolitů DEHP a zkrácená anogenitální vzdálenost. U dívek žádná souvislost zaznamenána nebyla (Zarean et al. 2019).

Kromě studií na lidech existuje velké množství studií provedených na hlodavcích, přičemž se u lidí předpokládá podobný účinek jako u testovaných zvířat.

Li et al. (2015) zkoumali souvislost mezi expozicí ftalátů a vývojovými vadami samčí rozmnožovací soustavy na krysách. Dvacet březích samic náhodně rozdělili do jedné kontrolní a tří experimentálních skupin po pěti krysách. Krysám byl jednou denně devět dní v rozpuštěném kukuřičném oleji podáván dibutyl-ftalát (DBP) v dávkách 100, 300, respektive 900 mg.kg⁻¹. Samčím potomkům byla měřena anogenitální vzdálenost 2., 21. a 63. den po narození. Kromě toho studie zkoumala vývoj varlat po expozici DBP. Šestnáct březích samic bylo rozděleno do čtyř skupin, dávky DBP byly stejné jako v předchozím případě. Z každé skupiny byla usmrcena jedna krysa 15., 17., 19. a 21. den po zabřeznutí a byla zkoumána varlata samčích embryí. Výsledkem zkoumání bylo zjištění, že potomci samic vystavovaných vyšším dávkám DBP vykazovali zkrácený průměr anogenitální vzdálenosti ve srovnání s kontrolní skupinou, přičemž ve skupině, které byla podávána dávka 300 mg, byla incidence hypospadie 22,7 %, ale žádní samci s kryptorchismem. Ve skupině s 900 mg DBP byla incidence hypospadie 43,5 % a kryptorchismu 17,4 %. Aby se určilo, zda je klíčovým faktorem při indukci hypospadie nedostatek testosteronu, podával se další skupině březích krys kromě DBP také exogenní testosteron. To mělo za následek navrácení hodnot testosteronu u samčích potomků těchto krys na téměř normální hodnoty, výskyt hypospadie se dramaticky snížil a anogenitální vzdálenost se zvětšila. U samčích embryí byl 17. den pozorován výrazně opožděný vývoj a výrazně nižší hmotnost varlat u skupin s podávanými 300 mg a 900 mg. Také sekrece testosteronu byla nižší. U skupiny s 300 mg se vývoj varlat a sekrece testosteronu obnovily, zatímco u skupiny s 900 mg ke zlepšení nedošlo. Závěr studie byl, že i nízká dávka ftalátu, zde DBP, může zpomalit vývoj varlat a sekreci testosteronu. Toto narušení může následně vést k hypospadii. Vystavování vysokým dávkám může vyvolat nevratnou testikulární dysgenezi, tedy porušený vývoj varlat.

Nejen působení ftalátů na androgeny, především na testosteron, ovlivňuje reprodukční potenciál mužů. Také působení na hormony štítné žlázy může snižovat kvalitu spermatu a potenciálně vést k neplodnosti jedince. Dle Wang et al. (2018) existuje souvislost mezi vyššími hodnotami monoethyl-ftalátu (MEP) a monoethylhexyl-ftalátu (MEHP) v moči a snížením počtu hormonů štítné žlázy, což ovlivňuje kvalitu spermatu. Do studie poskytlo 509 mužů v produktivním věku dva vzorky moči a vzorek spermatu a dále vzorek krve ke zjištění hodnoty hormonů štítné žlázy. Ve vzorcích moči byly zjištěny koncentrace osmi metabolitů ftalátů DEHP, DEP, DBP, BBP a dalších. U vzorků spermatu byl stanoven objem, koncentrace, celkový počet, pohyblivost a morfologie spermií. Výsledky byly poté porovnány. Byla zjištěna významná souvislost mezi koncentrací MEP v moči a hormonem FT4 (volný sérový hormon tyroxin, jeden z hormonů štítné žlázy) a mezi koncentrací MEHP v moči a hormonem TSH (tyreotropin, hormon stimuluje syntézu a uvolňování hormonů štítné žlázy). Autoři také pozorovali souvislost mezi vyšší hodnotou TSH a zvyšující se pohyblivostí spermií, jakožto i mezi vyšší hodnotou sérového FT4 a klesající normální morfologií. Autoři se domnívají, že hormony štítné žlázy fungují jako jakýsi mediátor mezi expozicí ftalátů a reprodukčním zdravím mužů (Wang et al. 2018).

Riziko fertility nehrozí při dlouhodobé expozici pouze mužům, ale také ženám. Nejdůležitější účinky působení di(2-ethylhexyl)-ftalátu (DEHP) podle Hausera (2005) jsou prodloužení estrálního cyklu, potlačena či opožděná ovulace, preovulační folikuly a snížení hodnot cirkulujícího estradiolu. Estradiol je steroidní hormon spadající pod estrogény (Velký lékařský slovník online 2023).

Bellavia et al. (2023) zkoumali souvislost mezi expozicí endokrinních disruptorů, které byly v dřívějších studiích (Mínguez-Alarcón & Gaskins 2017; Rashtian et al. 2019; Hammarstrand et al. 2021) označeny jako ovlivňující ženskou plodnost a plodností žen mezi vzorkem 333 žen ze Švédska a Estonska podstupujících asistovanou reprodukci. K měření ženské plodnosti byl použit index ovariální citlivosti (OSI). Tento prediktivní biomarker ženské plodnosti spojuje počet oocytů (ženských pohlavních buněk) se stupněm hormonální stimulace, vyjadřuje, kolik jednotek gonadotropinu je potřeba k získání každého oocytu (Revelli et al. 2020). Gonadotropiny jsou skupina hormonů, které stimulují pohlavní žlázy (zde vaječníky), aby plnily reprodukční či endokrinní funkci (Národní zdravotnický informační portál 2023).

Kromě indexu ovariální citlivosti byly zkoumány klinické výsledky žen: klinická gravidita a počet živě narozených dětí.

Autoři studie dospěli k závěru, že existuje souvislost mezi výskytem metabolitů DEHP a ženskou neplodností, kdy vyšší hodnoty metabolitů korelovaly s nižší hodnotou OSI, což naznačuje, že expozice ftalátů může ovlivňovat citlivost vaječníků (Bellavia et al. 2023).

3.3.5 Karcinogenita ftalátů

Zatímco působení ftalátů jako endokrinních disruptorů je jasně prokázáno, karcinogenita ftalátů u lidí dosud přesvědčivě dokázána nebyla. V klasifikaci IARC je di(2-ethylhexyl)-ftalát (DEHP) řazen pouze mezi pravděpodobné lidské karcinogeny (skupina 2B) (International Agency for Research on Cancer 2022). Existuje mnoho studií dokazujících výskyt rakoviny jater u hlodavců po expozici ftalátů a stejný druh rakoviny se předpokládá i u lidí, nicméně zatím nebyla dostatečná průkaznost těchto domněnek. Dále se předpokládá, že nádory způsobené expozicí ftalátů budou jak u zvířat, tak u lidí vznikat i v jiných částech těla. Dle Davida et al. (2000) se např. u samců potkanů po vystavení DEHP objevily adenomy pankreatu.

Hepatoblastom je vzácná a specifická forma maligního nádoru jater, který se vyskytuje především u dětí. Několik studií zkoumalo souvislost mezi výskytem hepatoblastomu a předčasně narozenými dětmi. Tyto děti trávily obvykle dlouhou dobu na jednotce neonatální intenzivní péče, kde byly používány zdravotnické prostředky, např. hadičky, vyrobené z PVC, a tedy obsahující ftaláty. Děti byly ftalátům z hadiček a jiných prostředků nepřetržitě vystavovány. Délka neonatální intenzivní péče významně souvisí jak s výskytem, tak se závažností hepatoblastomu (Reynolds et al. 2004).

Některé studie na hlodavcích uvádějí zvýšený výskyt nádorů z Leydigových buněk (buňky vyskytující se ve varlatech, jejich funkcí je především produkce testosteronu). U lidí byla provedena případová studie, ve které bylo zjištěno, že expozice PVC v pracovním prostředí je spojena se zvýšeným rizikem rakoviny varlat. Studie naznačují vliv ftalátů z PVC

na vznik rakoviny varlat, ale definitivní potvrzení stále neexistuje. Stejně tak se předpokládá souvislost mezi expozicí ftalátů a vznikem rakoviny prsu u žen. Zvýšené riziko rakoviny prsu bylo zjištěno u jednoho ze čtyř hodnocených metabolitů DEHP, konkrétně u mono(2-ethyl-5-karboxypentyl)-ftalátu (Rusyn & Corton 2012).

Dle Rusyna a Cortona (2012) byla v Dánsku provedena studie zabývající se výskytem mnohočetného myelomu (druh nádoru kostní dřeně). Podle studie existuje souvislost mezi expozicí PVC na pracovišti a zvýšeným výskytem myelomu. Při studii účinku DEHP na imunitní funkce *in vitro* však žádné účinky pozorovány nebyly.

Problém ve stanovení karcinogenity ftalátů je v nízkém počtu studií na lidech. Aby tedy mohla být karcinogenita definitivně potvrzena či vyvrácena, je třeba provést další studie, a to nejenom na DEHP, ale také na další ftaláty, o kterých nejsou téměř žádné informace k dispozici.

3.4 Působení ftalátů v životním prostředí

Estery kyseliny ftalové se za necelé století rozšířily po celém světě. Jejich toxikologické účinky ohrožují nejenom lidskou populaci, nýbrž také jednotlivé složky životního prostředí a v nich žijící organismy. Dlouhodobé expozice ftalátů a jiných takto nebezpečných látek mohou mít za následek kolaps ekosystémů, již dnes je totiž dokázáno, že ftaláty způsobují demaskulinizaci populací, vzhledem ke svému působení na samčí reprodukční soustavu.

Jediným zdrojem ftalátů jsou antropogenní aktivity, jako je výroba, transport, spotřeba a vypouštění ftalátů.

3.4.1 Výskyt ftalátů v atmosféře

Ftaláty se v atmosféře nacházejí ve dvou fázích: v plynné a pevné, v závislosti na délce alkylového řetězce. Vzhledem k jejich schopnosti adsorbovat na částice, se vysokomolekulární ftaláty vyskytují především v aerosolu. Naopak nízkomolekulární ftaláty lze nalézt spíše v plynné fázi. Nejčastěji se vyskytujícími ftaláty v atmosféře jsou di(2-ethylhexyl)-ftalát (DEHP) a di-*n*-butyl-ftalát (DnBP) (Tran et al. 2022).

Stejně jako u jiných znečišťujících látek vytvořených lidskou činností i u ftalátů převažuje výskyt v městských oblastech. Chování ftalátů se liší ve venkovním a vnitřním prostředí. Dle Tran et al. (2022) je životnost ftalátů ve vnitřním prostředí vyšší než v prostředí venkovním, a to díky schopnosti ftalátů adsorbovat na povrchy, například na prachové částice, vybavení domácností, na kůži a podobně. Ve vnitřním prostředí je navíc obvykle konstantně vyšší teplota (kolem 20–25 °C).

Protože se ftaláty kovalentně neváží na polymerní matici, snadno se uvolňují do okolního prostředí (Li et al. 2023).

Koncentraci ftalátů ve vnitřním prostředí, především v obytných budovách, se zabývalo několik studií, výsledky některých z nich jsou shrnuty v tabulce 3. Zjištěné hodnoty ukazují na mnohonásobné překročení hodnot naměřených v neobydlených a izolovaných oblastech.

Tabulka 3 – Koncentrace vybraných ftalátů ve vnitřním prostředí zjištěné v různých studiích [$\text{ng}\cdot\text{m}^{-3}$] (Upraveno dle Tran et al. 2022)

Stát	Prostředí	DEHP	DEP	DMP	DnBP	Zdroj
Francie	Vnitřní	-	157,0	8,2	82,9	Blanchard et al. 2014
Německo	Vnitřní	156,0	643,0	436,0	1083,0	Fromme et al. 2004
Norsko	Vnitřní	-	496,0	69,0	233,0	Sakhi et al. 2019
USA	Vnitřní	110,0	330,0	-	140,0	Rudel et al. 2010
Čína	Vnitřní	9028,8	321,3	2560,3	7286,5	Huang et al. 2020
Japonsko	Vnitřní (ložnice)	323,0	74,0	42,0	257,0	Yoshida et al. 2020
Vietnam	Vnitřní	14,2	66,5	26,5	84,3	Anh et al. 2021
Saúdská Arábie	Vnitřní (obývací pokoj)	520,0	17,0	-	-	Ali et al. 2021

Pro zkoumání působení ftalátů na lidský organismus je nutné pochopit mechanismus přenosu a chování ftalátů ve vnitřním prostředí. Li et al. (2023) navrhli model transportu ftalátů ve vnitřním prostředí. Vycházeli z dřívějších studií, například Yamasaki et al. (1982) navrhli rozdělovací koeficient částice-plynná fáze (K_P), což je důležitý ukazatel pro stanovení koncentrace ftalátů nejenom ve vnitřním, ale i ve venkovním prostředí.

Li et al. (2023) zjistili, že koncentraci ftalátů ve vnitřním prostředí ovlivňuje velikost částic, na které ftalát adsorbuje. Čím větší částice, tím vyšší je koncentrace ftalátu. Množství ftalátů lze dle zjištění Li et al. (2023) významně snížit (až o 99,19 %) pravidelným úklidem a odstraňováním prachu. Podle autorů lze jimi vytvořený model v budoucnu využít k předpovědi přenosu podobných znečišťujících látek.

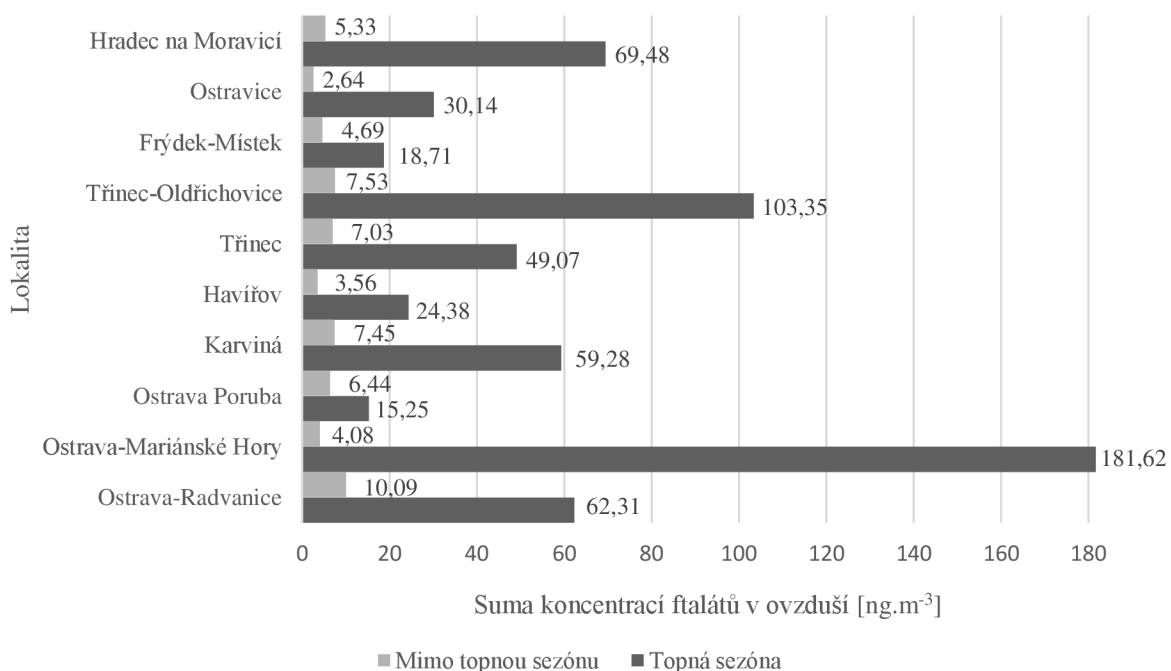
Ve venkovním prostředí působí dle Tran et al. (2022) na estery kyseliny ftalové fotochemické reakce a rozdělovací koeficient částice-plynná fáze (K_P). Obecně platí, že mechanismy chování ftalátů v atmosféře jsou složité (Růžičková et al. 2016). Degradace ftalátů v atmosféře neprobíhá přímou fotolýzou, ale může k ní dojít prostřednictvím nepřímé fotolýzy reakcí s volným radikálem. Vyšší teplota průběh reakce zrychluje.

Han et al. (2014) zkoumali mechanismus degradace dimethyl-ftalátu (DMP) hydroxylovým radikálem. Výskyt hydroxylového radikálu je v atmosféře zásadní. V troposféře, tedy nejnižší vrstvě atmosféry, je primárním oxidačním činidlem přírodních i antropogenních uhlovodíků (Avallone 2003). Han et al. (2014) zkoumali dva typy reakcí: adici -OH do DMP a abstrakci vodíku z -OH do DMP. Výsledkem bylo zjištění, že v případě degradace ftalátů se častěji objevuje abstrakce než adice. Zároveň bylo stanoveno, že poločas rozpadu dimethyl-ftalátu (DMP) s ohledem na degradaci hydroxylovým radikálem je 6,8 dne. Tato studie přispěla k pochopení mechanismu degradace ftalátů v atmosféře.

V České republice byla realizována studie zabývající se koncentrací ftalátů v částicích PM_{2,5} v Moravskoslezském kraji. Proběhlo kvalitativní a kvantitativní stanovení ftalátů v částicích PM_{2,5}. Tyto částice by měly kumulovat především vysokomolekulární ftaláty. Studie se zaměřila na stanovení di(2-ethylhexyl)-ftalátu (DEHP), diethyl-ftalátu (DEP), di-*n*-butyl-ftalátu (DnBP) a diisononyl-ftalátu (DiNP) v různých ročních obdobích (zima 2013, léto 2014, přechodné období 2014 a zima 2014). Ke srovnání koncentrací s neobydlenou oblastí byly vybrány dvě izolované oblasti: atol Enewetak (nad atolem je koncentrace DEHP 1,4 ng.m⁻³ a DnBP 0,9 ng.m⁻³) a Arktida (koncentrace DEHP 0,543 ng.m⁻³, DnBP 0,139 ng.m⁻³ a DEP 0,020 ng.m⁻³).

Z přílohy 2a a 2b vyplývá, že nejvyšší koncentrace byly téměř na všech místech naměřeny v zimním období 2013/2014, s výjimkou koncentrace DiNP v lokalitách Havířov a Frýdek-Místek, kde byla nejvyšší koncentrace naměřena v přechodném období. Na všech lokalitách byl zjištěn DEHP, jeho zastoupení je také sumárně nejvyšší: přibližně 50 %. Druhý nejvyšší podíl ftalátů měl DiNP (cca 20 %).

Studie také porovnávala změny v koncentracích ftalátů v topné a mimo topnou sezónu v ovzduší. Lokalita Ostrava-Mariánské Hory zaznamenala 44násobné zvýšení koncentrace ftalátů v topné sezóně oproti sezóně mimo topnou, což je vyznačeno v grafu 1. Dle autorů ale koncentrace mohou být v této lokalitě ovlivněny spalovnou nebezpečných odpadů, která na místě stojí. V největším počtu lokalit došlo k 5 až 10násobnému nárůstu koncentrace ftalátů v topném období. Důvodem vyšší koncentrace v topném období je lokální spalování plastů a nižší intenzita fotochemické přeměny (Růžičková et al. 2016).



Graf 1 – Suma koncentrací všech zkoumaných ftalátů mimo a během topné sezóny v ovzduší v ng.m⁻³ (Upraveno dle Růžičková et al. 2016)

Obecně platí, že období s méně srážkami umožňuje větší akumulaci ftalátů v atmosféře, protože déšť odstraňuje jemné částice obsahující DEHP z atmosféry (Kaupp & McLachlan 1998).

Koncentrace naměřené v Moravskoslezském kraji odpovídají koncentracím naměřeným v jiných evropských městech, např. v Paříži či v Soluni (Růžičková et al. 2016).

3.4.2 Výskyt ftalátů v půdě

Dle Tran et al. (2022) se estery kyseliny ftalové dostávají do půdy především zemědělskou činností, jako je například mulčování plastovými fóliemi a dále z hnojiv, insekticidů a pesticidů. Obvykle je nejvyšší koncentrace v ornici a se zvyšující se hloubkou koncentrace ftalátů klesá.

Nejčastěji se vyskytujícími ftaláty v půdě jsou di(2-ethylhexyl)-ftalát (DEHP), diethyl-ftalát (DEP) a dimethyl-ftalát (DMP) (Tran et al. 2022).

Je známo, že ftaláty s delším alkylovým řetězcem jsou více perzistentní v prostředí než ftaláty s kratším řetězcem. Je to způsobeno vyšší hydrofobností vysokomolekulárních ftalátů, což má za následek silnější vazbu půdní organické hmoty. To snižuje biologickou dostupnost ftalátů. Biodegradace navíc u větších a složitějších molekul nastává pomaleji (Kanaly & Harayama 2000). Dle Billings et al. (2021) složitý vysokomolekulární DEHP nebyl v půdě zcela degradován ani po 65 dnech při teplotě 20 °C, nízkomolekulární DEP měl za stejných podmínek poločas rozpadu 0,75 dne.

Degradace ftalátů v půdě závisí také na teplotě, platí, že se zvyšující se teplotou stoupá mikrobiální aktivita. Billings et al. (2021) uvedli několik studií, které toto potvrzují. Madsen et al. (1999) například zjistili, že s rostoucí teplotou klesá poločas rozpadu di(2-ethylhexyl)-ftalátu (při teplotě 5 °C 158 dní, při 10 °C 86 dní a při teplotě 20 °C byl poločas rozpadu DEHP 55 dní). Cheng et al. (2018) zjistili, že toto platí i pro di-*n*-butyl-ftalát (DnBP). Billings et al. (2021) na druhou stranu uvádějí i studii (Chang et al. 2009), která zjistila, že při vyšších teplotách začíná rychlost degradace ftalátů klesat. Billings et al. (2021) toto vysvětlují možnými rozdílnými koloniemi mikroorganismů v půdě a jejich vlastnostmi.

Celkově je poločas rozpadu ftalátů závislý na mnoha komplexních faktorech, jako je pH, typ půdy, počáteční koncentrace ftalátu a již zmíněná mikrobiální aktivita (Li et al. 2023).

Daňková et al. (2016) analyzovali mezi lety 2011 a 2013 přítomnost ftalátů v zemědělské půdě ve 12 krajích České republiky. Dospěli k závěru, že žádná ze zjištěných hodnot nepřekročila povolenou koncentraci stanovenou Ministerstvem životního prostředí ČR. Hodnoty se také držely na hranici bezpečné koncentrace v půdě obsahující 10 % organické hmoty stanovené van Wezel et al. (2000), kdy pro DEHP je hodnota 1,0 mg.kg⁻¹.

Vertikální distribuce ftalátů v půdě je dle Li et al. (2023) složitý proces, který je ovlivněn mnoha faktory. Liu et al. (2010) provedli studii, v níž zkoumali vertikální i horizontální distribuci ftalátů v půdě v letním a zimním období. Zjistili, že diethyl-ftalát se nachází bezprostředně na povrchu, prakticky ho nelze nalézt v hloubce pod 50 cm v létě a pod 30 cm v zimě. Di(2-ethylhexyl)-ftalát se v půdě také pohybuje jen pomalu (v závislosti na ročním období a typu půdy je to o 0,1–1,6 m za rok).

Půdní typ je důležitou složkou při vertikální distribuci ftalátů. Zásadité půdy a půdy s vysokým obsahem organické hmoty zachycují více dibutyl-ftalátu (DBP), jílovité půdy obecně jsou nejlepším sorbentem ftalátů ze všech typů půdy (Li et al. 2023).

Přítomnost ftalátů v půdě ovlivňuje půdní enzymy. Dle Fanin et al. (2022) představují půdní enzymy nepostradatelnou součást půdního ekosystému a hrají zásadní roli v koloběhu látek a energie. Jedněmi z ovlivněných enzymů jsou oxidoreduktázy. Oxidoreduktázy jsou enzymy katalyzující oxidačně-redukční procesy a zahrnují oxidázy, reduktázy, dehydrogenázy a oxygenázy (Velký lékařský slovník online 2023). Li et al. (2023) uvádějí, že přítomnost DEHP může inhibovat aktivitu dehydrogenázy, DBP inhibuje oxidázy a podobně.

Dalšími ovlivněnými enzymy jsou hydrolázy, což jsou enzymy hydrolyticky štěpící kovalentní vazby ve sloučeninách (Velký lékařský slovník online 2023). Za působení hydroláz vznikají v půdě makromolekulární látky hrající zásadní roli v koloběhu uhlíku a dusíku (Li et al. 2023). Například podle Wu et al. (2019) DEHP ovlivňuje působení fosfomonoesterázy, která se podílí na hydrolýze močoviny. To má vliv na metabolismus půdního dusíku.

Důsledky expozice ftalátů do půdy jsou velmi rozsáhlé. V první řadě ftaláty z půdy vstupují do rostlin. Mnohé studie prokázaly akumulaci ftalátů v rostlinách, včetně kulturních plodin. Ftaláty mohou do rostlin vstupovat buď přes kořenový systém z půdy, nebo absorpcí listů ze vzduchu (Li et al. 2023). Kořeny přijímají ftaláty buď difúzí plynné půdní fáze, nebo kapalnou půdní fáze. Podle Jarošové (2010) probíhá především pasivní difúze, tedy bez spotřeby energie po směru koncentračního spádu.

To, jak snadno bude ftalát do rostliny vstupovat a jakým způsobem, závisí především na rozdělovacím koeficientu oktanol-voda a rozdělovacím koeficientu voda-vzduch (Henryho konstanta). Čím vyšší je Henryho konstanta, tím spíše bude polutant vstupovat do rostliny plynnou fází. Např. di-*n*-oktyl-ftalát (DnOP) bude do rostliny vstupovat výhradně plynnou fází, zatímco dibutyl-ftalát (DBP) může vstupovat jak plynnou, tak kapalnou fází (Jarošová 2010).

Nízkomolekulární ftaláty mohou v rostlinách akumulovat snáze než vysokomolekulární, a to z důvodu vyšší hydrofobnosti a delších alkylových řetězců vysokomolekulárních ftalátů. Čím složitější molekula je, tím těžší pro ni bude být absorbována rostlinou, složitější je také její metabolismus a akumulace uvnitř rostliny (Li et al. 2023). Podle Sun et al. (2010) závisí také na kořenovém systému. Čím rozvinutější bude kořenový systém, tím více látek, včetně ftalátů, rostlina přijme.

Dle Zhao et al. (2015) jsou ftaláty vzhledem ke své hydrofobnosti v rostlinném těle transportovány spíše buněčnou stěnou než v buněčném roztoku, což snižuje rychlost transportu. Hůře se tak transportují do ostatních částí těla. Přesto byly metabolity ftalátů nalezeny ve všech pletivech, což znamená, že rostliny jsou schopné ftaláty metabolizovat (Li et al. 2023).

Li et al. (2023) uvádí několik studií, které se zabývají vlivem ftalátů nacházejících se v zemědělské půdě na růst a kvalitu plodin. Dibutyl-ftalát (DBP) podle Yin et al. (2003) snižuje syntézu vitamínu C a kapsaicinu u papriky seté (*Capsica annuum*), protože mění chloroplastovou strukturu, narušuje syntézu karotenoidů a snižuje příjem světla rostlinou. Ma et al. (2013) zjistili, že DnBP snižuje výnos brukve čínské (*Brassica chinensis*).

Ftaláty podle Li et al. (2023) působí na rostliny také na fyziologické a biochemické úrovni. Jedním z důsledků expozice ftalátů rostlinami je hromadění reaktivních forem kyslíku

(ROS), což jsou nestabilní molekuly, které snadno reagují s jinými molekulami v buňce. Hromaděním ROS může dojít k poškození nukleových kyselin a proteinů, zároveň se ROS podílejí na vzniku oxidačního stresu. Oxidační stres nastává, když je v organismu příliš mnoho ROS, a zároveň nedostatek antioxidantů (Národní zdravotnický informační portál 2023). Za nedostatek antioxidantů mohou také ftaláty. Dle Li et al. (2023) DEHP při výzkumu účinků na pšenici setou (*Triticum aestivum*) reguloval tři geny související s antioxidanty.

Kromě rostlin ovlivňuje přítomnost ftalátů v půdě také mikrobiální společenstva. Studie zabývající se vlivem ftalátů na mikroby uvádějí, že znečištění půdy ftaláty má nepříznivé účinky na bakterie i houby, snižuje jejich počet i aktivitu a mění strukturu společenstva (Li et al. 2023).

Cartwright et al. (2009) tvrdí, že ftaláty mohou narušovat fluiditu membrány, a tím inhibovat růst půdních mikroorganismů.

Kong et al. (2018) popsali reakci bakteriálního společenstva po expozici dibutyl-ftalátem (DBP). Zjistili, že po kontaminaci půdy dibutyl-ftalátem se významně změnila struktura původního mikrobiálního společenstva. S rostoucí koncentrací DBP klesaly počty bakterií z rodů *Pontibacter* sp., *Pedobacter* sp. a *Tumebacillus* sp. Naopak došlo ke zvýšení bakterií z rodů *Delftia* sp., *Rhodococcus* sp. a *Comamonas* sp., které jsou známy schopností degradovat DBP. Dále bylo zjištěno, že ačkoliv může celkový počet organismů stoupat, počet druhů může klesat. Změny v půdních společenstvech mohou významně ovlivnit vlastnosti půdy a také ovlivnit funkce půdního ekosystému.

Dle Li et al. (2023) existuje málo studií zabývajících se vlivem ftalátů na houby. Sun et al. (2010) se domnívá, že jsou houby citlivé na environmentální stres, způsobený ftaláty.

Kromě mikroorganismů ovlivňuje přítomnost ftalátů v půdě i bezobratlé organismy, například žížaly.

Song et al. (2019) vystavili žížaly hnojní (*Eisenia fetida*) různým koncentracím tří ftalátů: dimethyl-ftalátu (DMP), di-*n*-oktyl-ftalátu (DnOP) a butylbenzyl-ftalátu (BBP). Výsledky ukázaly, že po expozici všech tří ftalátů se zvýšily hodnoty ROS v tělech žížal. Nahromaděné ROS rozkládaly lipidy buněčných membrán, v důsledku čehož došlo k produkci malondialdehydu (MDA), což je jeden z markerů oxidačního stresu. Nadměrná akumulace MDA změnila strukturu a permeabilitu buněčných membrán, díky tomu mohly znečišťující látky pronikat do buněk a došlo také k poškození DNA. Poškození DNA ovlivnilo syntézu antioxidantních enzymů, následkem toho došlo k oxidačnímu stresu v tělech žížal. Dle Zhang et al. (2022) mohou ftaláty (v této studii konkrétně DiNP) také ovlivnit strukturu mikrobiálního společenstva ve střevě žížal.

3.4.3 Výskyt ftalátů ve vodním prostředí

Do vodního prostředí se ftaláty mohou dostávat nejrůznějšími cestami. Nejčastěji vypouštěním splaškové i průmyslové odpadní vody do vodního recipientu z čistíren odpadních vod (ČOV), často také z nemocničních čistíren odpadních vod, dále ze septiků, absorpčních vrtů, ze srážek a ze zemědělské činnosti (Abtahi et al. 2019). Komunální čistírny odpadních vod v České republice neobsahují konkrétní technologie zbavující odpadní vodu ftalátů.

Působení ftalátů ve vodním útvaru závisí na několika faktorech. Kromě koncentrace ftalátu ve vodě je to také proudění vody, a tedy i druh vodního útvaru. Rychlost proudění vody obecně ovlivňuje samočisticí schopnosti daného toku, rychlejší odtok zkracuje dobu samočištění vody. K samočištění přispívá i tvar vodního toku.

Zatím jen málo studií řeší působení ftalátů ve stojatých vodách. Rajput et al. (2023) provedli studii pro rybníky v severozápadní Indii. Zjistili, že koncentrace ftalátů ve studovaném rybníku se liší podle ročních období. K vyšším hodnotám přispívají srážky, pomocí nichž se ftaláty transportují z atmosféry na povrch, včetně do povrchových vod. Loraine & Pettigrove (2006) se domnívají, že vliv na vyšší koncentrace ftalátů v letním období má větší spotřeba kosmetických produktů než v období zimním.

Zatímco stojatým vodám zatím příliš pozornosti věnováno není, mnoho studií se zabývalo expozicí ftalátů do řek, jakožto častých vodních recipientů čistíren odpadních vod.

Tabulky 4a a 4b ukazují koncentrace vybraných ftalátů ve vodě naměřených během několika studií v různých zemích světa. Nejznámějším, a tedy takovým modelovým ftalátem bývá DEHP, pro který existuje nejvíce studií a měření. Hodnoty se u všech ftalátů velmi liší, někdy i řádově. Důvodů je několik. Zaprvé časové rozdíly mezi jednotlivými studiemi, v mnoha zemích došlo ke zpřísnění legislativy. Zadruhé rozdíly v osídlenosti lokalit a vyspělosti technologií čištění odpadní vody a zatřetí různá podnebná pásma a povětrnostní podmínky.

Podobné studie v České republice chybí, pro tuto bakalářskou práci nebylo možné žádnou takovou studii dohledat. Je však pravděpodobné, že výsledkem případného měření by byly podobné výsledky jako jinde v Evropě.

Tabulka 4a – Koncentrace vybraných ftalátů v povrchových vodách zjištěné v různých studiích [ng.l⁻¹] (Upraveno dle Tran et al. 2022)

Stát	DEHP	DEP	DMP	BBP	DnOP	DBP	DiBP	Zdroj
Německo	22,70	-	-	-	-	500,00	-	Fromme et al. 2002
Čína	328,74	-	224,20	-	188,88	144,36	76,87	Weizhen et al. 2020
Indie	514,00	241,00	21,30	39,00	28,80	250,00	-	Selvaraj et al. 2015
Jižní Korea	134,00	50,00	180,00	-	20,00	340,00	-	Lee et al. 2019
Malajsie	130,90	28,60	7,10	22,10	2,30	108,90	-	Santhi & Mustafa 2013
Nizozemsko	330,00	-	-	-	-	210,00	-	Peijnenburg & Struijs 2006

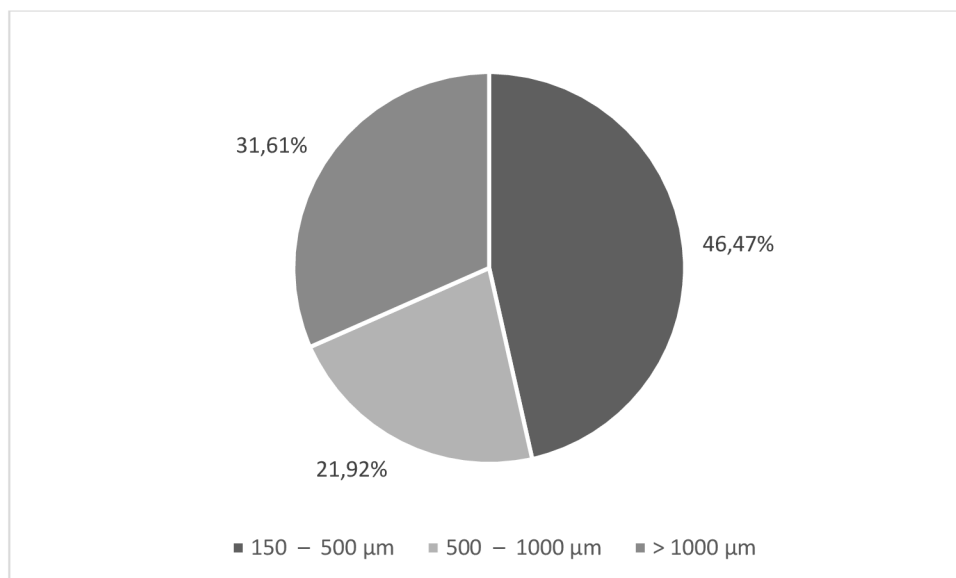
Tabulka 4b – Koncentrace vybraných ftalátů v odpadních vodách zjištěné v různých studiích [ng.l⁻¹] (Upraveno dle Tran et al. 2022)

Stát	DEHP	DEP	DMP	BBP	DnOP	DBP	Zdroj
Dánsko	71,89	-	1880,00	37,87	-	20,48	Roslev et al. 2007
Francie	63,00	9480,00	-	1600,00	-	-	Bergé et al. 2014
Jihoafrická republika	28,83	12,82	5740,00	33,71	12,71	195,14	Salaudeen et al. 2018
Saudská Arábie	468,00	182,00	228,00	388,00	195,00	748,00	Al-Saleh et al. 2017

Koncentrace jakékoliv nebezpečné látky v prostředí nejvíce ovlivňuje organismy v něm žijící. Jedním z hledisek posouzení látek je jejich biokoncentrace.

Biokoncentrace je proces, během kterého se v organismu hromadí toxická látka ve vyšší koncentraci než v okolním prostředí působením životního prostředí, ale bez vlivu příjmu látky z potravy. Pro měření biokoncentrace se používá biokoncentrační faktor (BCF), což je poměr koncentrace látky v organismu a koncentrace látky v prostředí. BCF se zvyšuje s rostoucí teplotou a sníženou tělesnou hmotností. Pro hydrofobnější ftaláty, například pro DEHP platí, že BCF se snižuje se zvyšující se koncentrací látky. (Staples et al. 1997).

Ftaláty ve vodních útvarech mají velký vliv na všechny stupně ekosystému. Schmidt et al. (2021) měřili hodnoty nebezpečných látek, včetně ftalátů, ve Středozezemním moři. Mimo vzorků vody byly odebrány i vzorky zooplanktonu. Nevyšší hodnoty byly naměřeny pro di(2-ethylhexyl)-ftalát (DEHP), přičemž jeho maximální koncentrace byla 43,0 ng.g⁻¹ sušiny. Podle Schmidt et al. (2021) souvisely hodnoty ftalátů s velikostí organismů. Nejvyšší koncentrace byly naměřeny u nejmenších organismů, následovaly největší organismy a překvapivě nejnižší koncentrace byly naměřeny u středně velkých organismů (500–1000 μm). Podle autorů jsou nejvyšší koncentrace u nejmenších organismů způsobeny pravděpodobně vyšším poměrem plocha-objem, což vede k rychlejšímu příjmu kontaminantů z okolního prostředí. Nebylo uspokojivě vysvětleno, proč je nejnižší koncentrace u středně velkých organismů. Procentuální poměr ftalátů v různých velikostních kategoriích je vyznačen v grafu 2.



Graf 2 – Procentuální poměr všech ftalátů naměřených v různých velikostních kategoriích zooplanktonu (Upraveno dle Schmidt et al. 2021)

Schmidt et al. (2021) pro stanovené tři velikostní skupiny zooplanktonních organismů vypočítali biokoncentrační potenciály BCF pro každý zkoumaný ftalát. Nejvyšší hodnoty byly zjištěny u di-*n*-oktyl-ftalátu (DnOP), nejnižší u diethyl-ftalátu (DEP) a diisobutyl-ftalátu (DiBP) jak lze vidět v příloze 3. Při porovnání vypočtených hodnot s kritérii BCF stanovenými Stockholmskou úmluvou autoři zjistili, že některé ftaláty (včetně DEHP a DnBP) mohou být považovány za bioakumulativní.

Jönander et al. (2022) podrobili zooplankton expozici dibutyl-ftalátu (DBP). Zkoumali akutní toxicitu látky na planktonním sladkovodním korýši hrotnatce (*Daphnia* sp.). Při expozici $1 \mu\text{mol.l}^{-1}$ byla pozorována snížená produkce vajíček, žádné jiné hodnocené koncové body ale ovlivněny nebyly. Autoři uvedli, že testované koncentrace jsou mnohokrát vyšší než koncentrace běžně naměřené v prostředí (studie probíhala ve Švédsku). Zároveň uvedli, že vzhledem ke krátké době trvání studie nebylo možné hodnotit chronickou toxicitu, a proto je potřeba vykonat více studií k objasnění dlouhodobých účinků na zooplankton.

Důsledky expozice ftalátů do zooplanktonu a jejich bioakumulace v zooplanktonu mohou být vzhledem k tomu, že zooplankton je nejnižším stupněm potravního řetězce, velmi závažné pro celý ekosystém.

Častým zdrojem ftalátů ve vodním prostředí jsou mikroplasty. Mikroplasty jsou obvykle definovány jako plastové částice menší než 5 mm. Nejčastěji pocházejí z degradace plastových produktů na menší částice (Frias & Nash 2019). Dle Jabeen et al. (2017) bylo požití mikroplastů zdokumentováno u více než 150 druhů ryb. Kumkar et al. (2022) vyhodnotili mikroplasty nalezené v indické řece Mula jako potenciální zdroj diethyl-ftalátu (DEP). Kumkar et al. (2022) popsali toxicitu DEP pro ryby žijící na dně, konkrétně čeleď sekavcovití (*Cobitidae*) a čeleď *Nemacheilidae*. Testované ryby pocházely z řeky Mula. Ryby byly vystaveny krátkodobé (jednodenní) nebo dlouhodobé (osmidenní) expozici (maximální koncentrace 300 mg.l^{-1}). U obou čeledí byla zkoumána játra jakožto indikátor expozice toxických látek a u obou druhů vedlo vystavení DEP k histopatologickým změnám na játrech, což potvrdilo výsledky dříve provedených studií. Byl prokázán i vliv DEP na antioxidační stav jater. Autoři se domnívají, že

existuje souvislost mezi vzestupem oxidačního poškození a stimulací antioxidačního systému (to znamená zvýšenou aktivitu antioxidačních enzymů) u obou čeledí ryb v závislosti na expozici DEP.

Toxické účinky na ryby byly řešeny v mnoha studiích. Cong et al. (2020) popsali účinky dimethyl-ftalátu (DMP) na dánío pruhované (*Danio rerio*). Stejně jako v předchozí studii na sekavcích, i zde byl zkoumán vliv na játra ryb a oxidační stres. Výsledky se shodují s předchozí studii. Autoři zkoumali také mortalitu dánía. Skupina vystavená 25 mg.l⁻¹ DMP po 96 hodin vykazovala mortalitu pouhých 20 %, nicméně u skupiny vystavené 100 mg.l⁻¹ DMP byla mortalita po 96 hodinách již 80 % a skupina vystavená 200 mg.l⁻¹ DMP vykazovala dokonce 100% mortalitu. LC₅₀ bylo stanoveno na 45,8 mg.l⁻¹.

3.5 Metody remediace ftalátů ze složek životního prostředí

Vzhledem k výše popsaným rizikům působení ftalátů v životním prostředí a v tělech organismů, včetně člověka, je potřeba tyto nebezpečné látky v životním prostředí eliminovat. Nejsnazší cestou je odstranění ftalátů před tím, než se do složek životního prostředí vůbec dostanou, tedy nejčastěji z odpadních vod.

Metody odstranění ftalátů z odpadních vod lze rozdělit na fyzikálně-chemické a biologické. Mezi nejslibnější fyzikálně-chemické se řadí adsorpce a poté pokročilé oxidační metody (ozonizace, foto-Fentonova reakce a polovodičová katalýza). Hlavní biologická metoda je membránový bioreaktor (Tran et al. 2022).

3.5.1 Adsorpce

Obecným principem adsorpce je navázání znečišťující látky pomocí fyzikálně-chemických sil na tzv. adsorbent (Tran et al. 2022).

Aby se mohl adsorbent znovu použít a snížily se tak náklady a minimalizoval odpad, je třeba po adsorbci sorbovanou látku z adsorbentu desorbovat.

Dle Julinové a Slavíka (2012) závisí adsorpce na velikosti sorbovaných molekul, na jejich chemické struktuře a polaritě, přičemž obvykle platí, že čím větší molekula, tím lepší sorpce. Chemická struktura ovlivňuje sorpci především prostřednictvím různých funkčních skupin, které procházejí nebo neprocházejí disociací. To je důvod, proč se mohou specificky sorbovat na různé povrchy v závislosti na hodnotě pH. Adhoum a Monser (2004) zjistili, že sorpční kapacita aktivního uhlí při sorpci ftalátů se mění v závislosti na změně pH. Zvýšení pH nad hodnotu 6 vedlo k výraznému snížení adsorpce, naopak nízké pH sorpční kapacitu zvyšovalo.

Polarita ftalátů se projevuje skrz rozdělovací koeficient oktanol-voda, přičemž platí, že čím vyšší Log K_{ow}, tím větší má látka tendenci adsorbovat půdu nebo se hromadit v biomase.

Pro predikci sorpční kapacity se využívá adsorpční izoterma, a to především dva modely: Freundlichova a Langmuirova izoterma (Saleh 2022).

Za základní adsorbent je považováno aktivní uhlí. Julinová a Slavík (2012) ve své práci na základě jiných provedených studií uvádějí, že samostatné aktivní uhlí není vzhledem k vysoké hydrofobnosti a nízké rozpustnosti ftalátů příliš účinné při jejich adsorpci. Účinnost lze zvýšit modifikací aktivního uhlí. Výrazné zvýšení sorpční kapacity bylo dosaženo impregnací aktivního uhlí mědí. Dle autorů došlo po impregnaci aktivního uhlí k odstranění až 98 % ftalátů ze zkoumané odpadní vody (Adhoum & Monser 2004).

Kromě aktivního uhlí existují další typy adsorbentů, například chitosan. Chitosan je aminopolysacharid vznikající deacetylací chitinu (Madduma-Bandarage et al. 2022). Při odstraňování ftalátů lze použít samostatně nebo v příměsi s dalšími složkami. Chen a Chung (2006) zkoumali použití chitosanu jako samostatného adsorbentu pro odstranění dimethyl-ftalátu (DMP), diethyl-ftalátu (DEP), di-*n*-propyl-ftalátu (DPP), di-*n*-butyl-ftalátu (DBP), diheptyl-ftalátu (DHpP) a di(2-ethylhexyl)-ftalátu (DEHP). Nejvyšší účinnost adsorpce byla prokázána u DHpP, nejmenší u DMP. Autoři zjistili souvislost mezi adsorpčními schopnostmi chitosanu a změnami teploty, pH a koncentrací Ca²⁺ iontů. Teploty nad 40 °C snižují účinnost chitosanu. Ke zvýšení účinnosti docházelo při pH 8–9. Ca²⁺ ionty ovlivňovaly adsorpci při koncentraci nad 400 ml.l⁻¹. Vliv salinity prokázán nebyl. Optimum pro adsorpci ftalátů na chitosan autoři stanovili na 15 °C a pH 8.

Ke zlepšení sorpční kapacity lze chitosan také modifikovat. Chen a Chung ve dvou následných studiích impregnovali chitosanové kuličky nejprve α -cyklodextrinem, později molybdenem. Jak lze vidět v tabulce 5, modifikovaný chitosan vykazoval lepší výsledky než nemodifikovaný. Vůbec nejlepší sorpční kapacita byla naměřena u DHpP při použití chitosanu s α -cyklodextrinem jako adsorbentem. Autoři doporučili využívat k odstraňování ftalátů adsorpci jako adsorbent obě formy modifikovaného chitosanu, naopak nemodifikovaný chitosan se ukázal jako nepříliš účinný (Chen & Chung 2006; Chen & Chung 2007; Chen et al 2007.).

Tabulka 5 – Sorpční kapacita a účinnost desorpce chitosanu u vybraných ftalátů (Upraveno dle Chen & Chung 2006; Chen & Chung 2007; Chen et al. 2007)

Látka	Nemodifikovaný chitosan		Chitosan/ α -CD		Chitosan/Mo	
	Sorpční kapacita [mg.g ⁻¹]	Účinnost desorpce [%]	Sorpční kapacita [mg.g ⁻¹]	Účinnost desorpce [%]	Sorpční kapacita [mg.g ⁻¹]	Účinnost desorpce [%]
DHpP	1,52	74,9	3,21	94,6	3,01	93,8
DBP	0,54	72,7	3,16	92,7	2,96	91,9
DEHP	0,49	71,5	3,09	91,5	2,86	91,1
DPP	0,38	70,4	2,87	89,6	2,73	90,5
DEP	0,19	68,7	2,82	87,5	2,64	89,3
DMP	0,16	64,2	2,76	86,2	2,32	87,8

Chitosan lze použít i ve spojení s méně kvalitním uhlím. Shaida et al. (2018) připravili směs uhlí s nízkým obsahem uhlíku a vysokým obsahem silikátů s chitosanem v různých poměrech a zkoumali sorpční kapacitu a vlastnosti adsorbentu. Autoři zjistili, že nejvyšší účinnost při odstraňování DEP z odpadní vody má při hmotnostním poměru uhlí:chitosan 9:1.

Dalšími zkoumanými adsorbenty jsou magnetický nanokompozit Zeolit/Fe₃O₄ (zeolit je krystalický hlinitokřemičitan), grafen, aktivovaný kal, mořské řasy a další (Tran et al. 2022). Účinnost některých z nich je shrnuta v příloze 4.

Yao et al. (2019) se pokusili využít odpad z rostlin, konkrétně pepřovou slámu. Odpad z rostlin by mohl být alternativním a velmi levným adsorbentem obzvláště v oblastech velké produkce kulturních plodin. Sláma z pepře byla pyrolyzována na biochar při teplotách 400, 500 a 600 °C a autoři zkoumali adsorpci DBP a DMP. Lepší výsledky vykazala sorpce DBP, nejvyšší sorpční kapacitu měly biouhly pyrolyzované při 500 °C.

3.5.2 Ozonizace

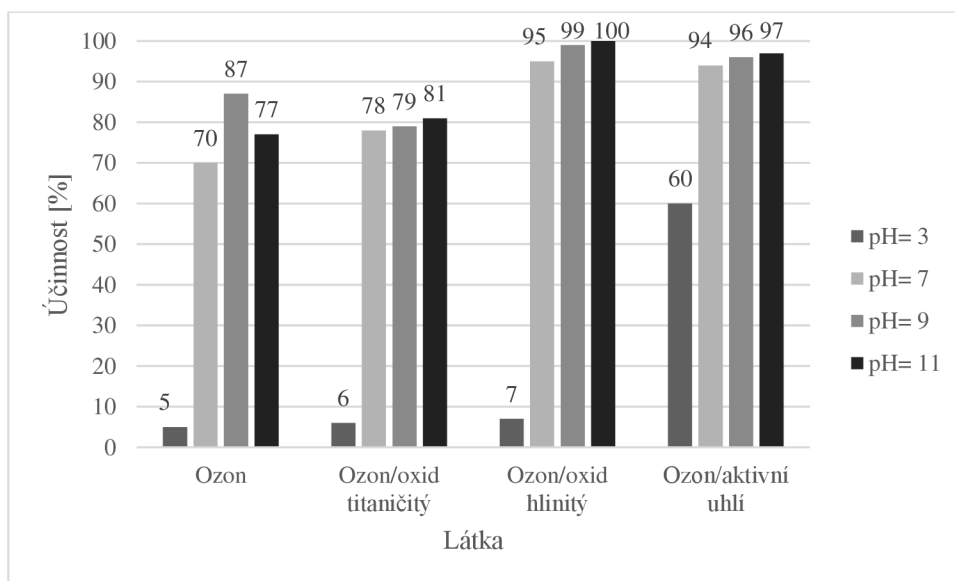
Konvenční metody odstraňování ftalátů z odpadních vod nemají na některé druhy ftalátů (např. diethyl-ftalát, DEP) potřebnou účinnost. Vědci proto zkoumají slibné pokročilé oxidační procesy. Tyto procesy přeměňují škodlivé látky na méně nebezpečné či je úplně mineralizují na CO₂, H₂O a soli. Přeměnu látek zajišťují hydroxylové radikály. Mezi pokročilé oxidační procesy patří ozonizace, foto-Fentonova reakce a polovodičová katalýza (Mansouri et al. 2019).

Ozonizace je mnoho let využívána například pro úpravu pitné vody a sterilizaci. Je to proces, při kterém dochází k oxidaci látek ozonem. Mansouri et al. (2019), kteří zkoumali pokročilé oxidační procesy při odstranění DEP, uvádějí, že ozonizace ftalátů je účinná především při vyšším pH (7–11). Ve své studii uvádějí, že při ozonizaci při pH 9 byla účinnost odstranění téměř 100% během 50 minut ozonizace, zatímco při pH 7 bylo ke 100% odstranění DEP potřeba 90 minut. Při nízkém pH měla ozonizace velmi malou účinnost (při pH 3 pouze 10 % za 1 hodinu). Vysokou účinnost ozonu při vyšším pH vysvětlují zvýšenou tvorbou hydroxylového radikálu při vysokém pH. Navíc se snižující se koncentrací DEP se jeho eliminace ozonem zvyšuje.

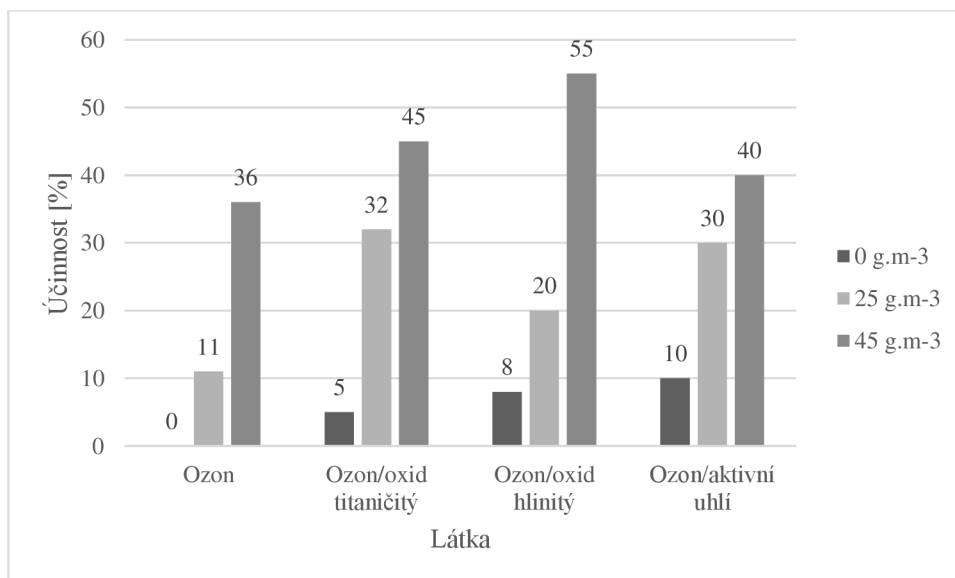
Ozonizaci lze použít samostatně nebo ji zkombinovat s heterogenními katalyzátory (oxid titaničitý TiO₂, aktivní uhlí, oxid hlinitý Al₂O₃), je to tedy kombinace ozonizace a polovodičové katalýzy. Vliv na heterogenní katalytickou ozonizaci má hodnota pH, koncentrace ozonu a katalyzátoru. Jak vyplývá z grafu 3, autoři zjistili, že ideální pH pro katalytickou ozonizaci je 9. Při pH 9 byla účinnost odstranění DEP za použití TiO₂ 79 %, za použití Al₂O₃ 99 % a při použití aktivního uhlí 96 %.

Autoři zkoumali také vliv koncentrace ozonu. Jak lze vidět v grafu 4, přidáním plynného ozonu se zvýšila účinnost odstranění DEP. Dle autorů je třeba pro každý katalyzátor pečlivě zvolit koncentraci ozonu, tak, aby použití katalyzátorů zvyšovalo účinnost ozonizace. Např. bylo zjištěno, že pokud se použije vysoká koncentrace ozonu (46 g.m⁻³) s aktivním uhlím, sníží se oxidační účinnost ozonu. Je to pravděpodobně způsobeno zvýšenou adsorpcí ozonu do pórů aktivního uhlí, kde se rozkládá na reaktivní hydroxylové radikály, které se rychle přeměňují na méně reaktivní H₂O₂ dřív, než stačí reagovat s DEP. Konečně byl

zkoumán i vliv koncentrace katalyzátoru. Mansouri et al. (2019) zjistili, že při příliš vysoké koncentraci se z katalyzátoru stává spíše inhibitor reakcí. Dávka katalyzátoru při určité koncentraci dosáhne svého maxima, po němž se výsledky již nezlepšují.



Graf 3 – Účinnost ozonizace při použití katalyzátorů při různém pH [%] (Upraveno dle Mansouri et al. 2019)



Graf 4 – Účinnost ozonizace při různých koncentracích ozonu [%] (Upraveno dle Mansouri et al. 2019)

Dle Mansouri et al. (2019) je nejúčinnější při ozonizaci použit ozon katalyzovaný oxidem hlinitým. Nejen že při dávce katalyzátoru 2 g.l^{-1} při pH 11 dosáhla ozonizace po 30 minutách 100% účinnosti, ale i při pH 9 byla účinnost téměř 100%, a dokonce i při pH 7 byla velice slušná. Navíc autoři vypočítali náklady na jednotlivé možnosti ozonizace a ozon s oxidem hlinitým jako katalyzátorem vyšel jako nejlevnější možnost (Mansouri et al. 2019).

3.5.3 Foto-Fentonova reakce

Foto-Fentonova reakce také patří mezi pokročilé oxidační metody. Jejím základem je Fentonova reakce, během které se za přítomnosti dvojmocného železa (Fe^{2+}) redukuje peroxid vodíku (H_2O_2) na hydroxylový radikál ($\text{OH}\cdot$). Degradaci ftalátů (i jiných znečišťujících látek) lze poté zrychlit působením UV záření (Zhao et al. 2004).

Zhao et al. (2004) zkoumali mezi prvními možnost degradace dimethyl-ftalátu (DMP) za pomoci foto-Fentonovy reakce. Výsledky ukázaly, že působením UV záření došlo ke značnému zrychlení degradace DMP s maximální účinností 81 % při pH 3. Při hodnotě pH vyšší než 4 se účinnost snižovala vlivem přeměny železa na hydroxid. Hodnota pH 2 zase snižovala rychlost degradace.

Procento účinnosti degradace pomocí foto-Fentonovy reakce se pokusili zvýšit Zhao et al. (2017). Pro tuto studii byl vyroben uhlíkový aerogel s příměsí železa a integrovanou elektrodou, na které může probíhat Fentonova reakce. Principem je nejprve ftalát adsorbovat na aerogel a poté degradovat pomocí Fentonovy reakce. Výsledkem byla 98% účinnost degradace během 150 minut (Zhao et al. 2017).

Mansouri et al. (2019) studovali degradaci ftalátů samotnou Fentonovou reakcí a samotným působením UV záření a zjistili, že účinnost těchto metod je samostatně velmi nízká. Proto mají cenu pouze, pokud se použijí společně nebo s jinou metodou. Například při kombinaci Fentonovy reakce s ozonizací došlo k výraznému zlepšení. Autoři se přesto přikláněli spíše k používání katalytické ozonizace s použitím Al_2O_3 .

Jiná studie z roku 2015 porovnávala degradaci DEP, BBP, DEHP, DiNP a DiDP (diisodecyl-ftalát) pomocí Fentonovy reakce a foto-Fentonovy reakce. Procesy byly ovlivněny koncentrací peroxidu vodíku a dvojmocného železa, pH a reakčním časem. Nejlepších výsledků bylo dosaženo při dávce $100 \text{ mg.l}^{-1} \text{ H}_2\text{O}_2$ a $10 \text{ mg.l}^{-1} \text{ Fe}^{2+}$ při pH 3 a době trvání 30 minut. Nejvyšší účinek Fentonovy reakce byl naměřen u degradace DiNP (90 %). V případě použití foto-Fentonovy reakce došlo k výraznému zlepšení účinnosti u BBP a DiDP, viz tabulka 6 (Beldean-Galea et al. 2015).

Tabulka 6 – Účinnost degradace ftalátů za pomoci Fentonovy reakce a foto-Fentonovy reakce [%] (Upraveno dle Beldean-Galea et al. 2015)

Ftalát	Účinnost [%]	
	Fentonova reakce	Foto-Fentonova reakce
DEP	19	22
BBP	50	71
DEHP	84	97
DiNP	90	97
DiDP	48	81

3.5.4 Polovodičová fotokatalýza

Třetí pokročilou oxidační metodou je polovodičová fotokatalýza. Fotokatalýza je proces chemického rozkladu látek za přítomnosti světla a za vzniku radikálů. Fotokatalýza vychází z fotolýzy, což je přirozený rozklad molekul za přítomnosti světla. Od fotolýzy se fotokatalýza liší přítomností katalyzátoru, který reakci urychluje (Pang et al. 2021).

Nejčastěji používaným fotokatalyzátorem je oxid titaničitý TiO_2 , neboli titanová běloba. Výhodami titanové běloby jsou chemická inertnost, nízké náklady a netoxicitata. Nevýhodou je nutnost použít UV záření k excitaci elektronů a nízká fotonická účinnost během degradace látky. Řešením je přidat k oxidu titaničitému kokatalyzátor, a to buď přidáním prvků do matrice katalyzátorů, nebo přidáním nanočástic na povrch. Jako kokatalyzátory byly úspěšně použity nikl, chlor, dusík, mangan a kobalt (Pang et al. 2021).

Kromě oxidu titaničitého se jako katalyzátory používají také jiné látky na bázi oxidů kovů. Jejich seznam a účinnost degradace je popsána v tabulce 7.

Tabulka 7 – Katalyzátory na bázi oxidů kovů a jejich účinnost v různých studiích (Upraveno dle Pang et al. 2021)

	DEP		DMP		DBP	BBP
Katalyzátor	TiO_2	ZnO	Hydrotermální (ht) a sol-gel (sg) TiO_2	TiO_2	Nanočástice $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$	TiO_2
Zdroj světla	Xenonová lampa; 254 nm	Hg lampa; 254 nm	UV lampa; 365 nm	Výbojka Xe; 320–410 nm	Vysokotlaká rtuťová výbojka	UV lampa; 350 nm
Počáteční koncentrace ftalátu [mg.l^{-1}]	20	50	10	5	13	1
Náplň katalyzátoru [g.l^{-1}]	0,2	1,0	1,0	100 [ml]	-	2,0
pH	4	-	5,5	1–10	6,5	-
Výsledky	Degradace DEP po 50 min	Poločas rozpadu DEP 30,3 min	Účinnost ht: 62,1 % Účinnost sg: 33,6 %	Degradace za méně než 3 h	Účinnost 94 %	Účinnost 80 % po 2 h
Zdroj	Huang & Chen 2010	Liao et al. 2010	Jing et al. 2011	Kaneco et al. 2006	Liu et al. 2018	Xu et al. 2009

Vzhledem k vysokým nákladům na potřebné záření je v posledních letech snaha zaměřit se na nízkoenergetické zdroje záření, například sluneční záření, u kterého je stále nevyřešeným problémem nízká účinnost či LED technologie. Akbari-Adergani et al. (2018) úspěšně odstranili dibutyl-ftalát (DBP) z vodního prostředí použitím železa a stříbra s oxidem zinečnatým jako kokatalyzátorem pod LED zářením. Optimálními podmínkami bylo pH 3, koncentrace fotokatalyzátoru 150 mg.l^{-1} a počáteční koncentrace DBP 15 mg.l^{-1} . Při těchto podmínkách byla účinnost degradace nad 90 %, maximální dosažená hodnota byla 95 %.

Výzkum se dále zabývá tvorbou nových kompozitů, kdy se kombinuje polovodič s materiály usnadňujícími sběr záření a separaci náboje. Mezi slibné materiály patří uhlíkové nanomateriály, uhlíkové aerogely či vícestěnné uhlíkové nanotrubičky ve spojení s oxidem titaničitým či dokonce ve spojení s více polovodiči (Pang et al. 2021).

Všechny pokročilé oxidační metody se potýkají s podobnými problémy: vysoké náklady a potenciálně rizikové látky pro životní prostředí. Proto jsou tyto metody stále ve fázi výzkumu, v praxi se ukazuje, že jsou dlouhodobě ekonomicky neudržitelné. Je však možné, že s dalšími modernizacemi těchto technologií bude jednou reálně využít je také v praxi.

3.5.5 Biologická degradace ftalátů

Vzhledem k současnému využívání mikroorganismů v procesech čištění odpadních vod (ČOV), se mnoho studií soustředí na biologickou degradaci ftalátů.

Abdel daiem et al. (2012) uvádějí, že mikrobiální aktivita je hlavním degradačním mechanismem ftalátů ve vodních i suchozemských systémech. Důležitost biodegradace potvrzuje pomalá hydrolýza a fotolýza těchto látek. Zároveň platí, že nízkomolekulární ftaláty jsou snadněji degradovány mikroorganismy než ftaláty vysokomolekulární.

Existují dvě cesty biologického rozkladu ftalátů: aerobní a anaerobní. Dle Yakameran a Aygün (2020) je aerobní rozklad účinnější než anaerobní.

V čistírnách odpadních vod jsou běžně používanými aerobními biologickými metodami čištění odpadní vody aktivační proces a biofilmové reaktory. Tan et al. (2007) zkoumali degradaci DEHP v australské ČOV a zjistili, že během klasického procesu čištění bylo odstraněno 74,2 % počáteční koncentrace DEHP aktivačním procesem, 22,1 % primárním čištěním a 3,7 % zůstalo ve vyčištěné odpadní vodě. Těmto výsledkům odpovídá podobná studie Rosleva et al. (2007), podle které bylo v ČOV odstraněno 96 % DEHP, z toho 81 % během sekundárního čištění.

Dle Abdel daiem et al. (2012) je jedním z problémů konvenční biodegradace v ČOV krátká doba působení, během které mikroorganismy nestačí ftaláty zcela rozložit. Například se ukázalo, že během studie v rakouských komunálních ČOV bylo pouze 17 % DEHP biotransformováno, zatímco 78–81 % bylo adsorbováno na kalu. Tato skutečnost by měla být brána v úvahu při dalším využití kalu (např. v zemědělství).

Při použití mikroorganismů k degradaci ftalátů je třeba zaměřit se na několik faktorů. Zaprvé je to výběr vhodných mikroorganismů. Některé studie hledaly čisté kultury degradující různé druhy ftalátů, seznam těch, které rozkládají DEHP a jejich účinnost v laboratorních podmínkách, se nachází v tabulce 8.

Tabulka 8 – Účinnost biodegradace DEHP čistými kulturami (Upraveno dle Zolfaghari et al. 2014)

Kultura	Inkubace	Počáteční koncentrace DEHP	Účinnost rozkladu [%]	Zdroj
<i>Fusarium oxysporum</i>	2,5 h	500 mg.l ⁻¹	70	Kim et al. 2003
<i>Bacillus subtilis</i>	5 dnů	5 mM	99	Quan et al. 2005
<i>Mycobacterium sp.</i>	21 h	1 mg.l ⁻¹	98	Nakamiya et al. 2005
<i>Rhodococcus erythropolis</i>	1 den	1,5–3 mg.l ⁻¹	98	Kurane 1997
	3 dny		100	
<i>Rhodococcus rhodochrous</i>	3 dny	100 mg.l ⁻¹	98,4	Chao & Cheng 2007
	5 dní		91,7	

Problémem biologického rozkladu je skutečnost, že v laboratorních podmínkách je účinnost degradace mnohem vyšší než v praxi, výsledky z laboratoří tak neodpovídají skutečnosti při potenciálním využívání mikroorganismů k degradaci ftalátů.

Druhým faktorem je správná volba technologie a stanovení optimálních podmínek. Příkladem nutnosti správné volby bioreaktoru je studie Kanaujiya a Pakshirajan (2022), která zkoumala potenciál tří bakteriálních kmenů: *Cellulosimicrobium sp.*, *Ochrobactrum sp.* a *Rhodococcus sp.* pro degradaci DMP a DEP v průtočném míchaném reaktoru (CSTR). Tyto kmeny byly vybrány pro svoji schopnost využívat odolné organické sloučeniny pro svůj metabolismus. Ke studii byl vybrán zástupce kmene *Cellulosimicrobium sp.*, *Cellulosimicrobium funkei*. Výsledky ukázaly, že účinnost degradace DMP byla vyšší než u DEP, což je způsobeno nižší molekulovou hmotností DMP. Dále byla prokázána účinnost biodegradace pomocí reaktoru CSTR. Účinnost degradace DMP se rovnala 97,9 % během 54 hodin při počáteční koncentraci DMP 3000 mg.l⁻¹ a 40,3 % během 66 hodin při počáteční koncentraci DMP 3500 mg.l⁻¹. Účinnost degradace DEP se rovnala 97,7 % během 40 hodin při počáteční koncentraci DEP 2000 mg.l⁻¹ a 56,8 % během 46 hodin při počáteční koncentraci 2500 mg.l⁻¹. Podmínkou úspěšné biodegradace byly řízené podmínky v reaktoru: hodnota pH, teplota, množství rozpuštěného kyslíku a míchání.

Byla také provedena analýza pro identifikaci meziproductů biodegradace. DEP byl nejprve degradován esterázou na monoethyl nebo monoethylmonomethyl-ftalát a dále na kyselinu ftalovou, u DMP byly hlavními metabolity monomethyl-ftalát a kyselina ftalová. Biodegradace kyseliny ftalové dále vedla ke vzniku kyseliny 3,4-dihydroxybenzoové (kyselina protokatechová), katecholu, kyseliny benzoové, kyseliny 4-hydroxyftalové, kyseliny 4,5-dihydroxyftalové a dalších kyselin, které byly dále rozkládány až na konečný produkt biodegradace: oxid uhličitý a vodu.

Autoři své výsledky porovnali s dřívějšími studiemi a zjistili následující: ve srovnání se studiemi Patil & Jena (2020) a Ahmadi et al. (2015), které zkoumaly účinnost rozkladu v bioreaktoru s vnitřní smyčkou, respektive v biofilmovém reaktoru, vykazuje reaktor CSTR lepší výsledky v biodegradaci ftalátů.

Ačkoliv je aerobní degradace účinnější variantou, zkoumá se také účinnost anaerobních reaktorů. Yousefzadeh et al. (2017) porovnávali dva druhy anaerobních reaktorů: s fixovaným a pohyblivým nosičem biomasy. Účinnost obou reaktorů byla kolem 90 %, autoři dospěli k závěru, že anaerobní reaktory mohou být používány jako forma předčištění, po které by ale měla následovat další technologie k dočištění odpadní vody od ftalátů.

Mikrobiální degradace ftalátů může být využívána také k sanaci půdy. Zhao et al. (2018) izolovali z aktivovaného kalu bakteriální druh *Rhodococcus pyridinivorans* XB, který je schopný využívat ftaláty, ale i jiné endokrinní disruptory jako jediný zdroj uhlíku a energie. Při optimálních podmínkách (pH 7,08, teplota 30,4 °C, počáteční koncentrace DEHP 200 mg.l⁻¹) došlo k 98% degradaci DEHP během 48 hodin.

Autoři uvádějí, že jde o první dokumentaci biodegradace ftalátu s dlouhým postranním řetězcem tímto druhem bakterie. Do té doby se vědci domnívali, že bakterie *Rhodococcus* sp. dokáže degradovat pouze bakterie s krátkým postranním řetězcem.

Dále autoři naočkovali kukuřici kmenem XB a zjistili, že degradace DEHP z půdy se poté zvýšila o 5,3–10,9 % oproti kukuřici nenačkované kmenem XB. Navíc se výrazně zvýšila biomasa kukuřice a koncentrace DEHP v kořenech a výhoncích kukuřice byla významně nižší. Tento kmen by mohl být ideálním pro sanaci půdy od nebezpečných ftalátů, nicméně je dle autorů třeba dalších studií, aby byl zjištěn vliv na původní půdní mikroflóru (Zhao et al. 2018).

3.5.6 Výhody a nevýhody jednotlivých metod

Adsorpce, pokročilé oxidační metody a biodegradace jsou jen některé z možností degradace ftalátů, nicméně jsou to ty nejzásadnější a nejúčinnější metody. Všechny tyto metody mají své výhody a nevýhody.

Výhodou adsorpce jsou především nízké náklady a netoxicity. Materiály používané jako adsorbenty jsou obvykle velmi snadno dostupné, často se jedná o odpadní materiály. Nevýhodou adsorpce je omezený povrch, na kterém k adsorpci dochází, a tedy i omezená účinnost degradace ftalátů.

Pokročilé oxidační metody jsou považovány za velmi účinné. Ve využití v praxi ale brání velmi vysoké náklady, a to především na energii potřebné k neustálému záření. Druhým rizikem je toxicita některých látek a vliv na životní prostředí. Jedna škodlivá látka se sice zlikviduje, ale vzniká jiná. Z pokročilých oxidačních metod je nejúčinnější ozonizace.

Biodegradace je metoda velmi snadno dostupná. Její výhodou je existence a využívání biodegradace v nynějších ČOV. Instalovat tuto technologii je tedy ze všech metod nejsnazší a také nejlevnější. Další výhodou je možné využívání bakteriálních kolonií nacházejících se v aktivovaném kalu a tedy velmi nízkonákladová možnost degradace. Optimální jsou i konečné produkty: oxid uhličitý a voda. Nevýhodou je především dlouhý čas potřebný k degradaci ftalátů či nízká účinnost v případě nedostatečné doby degradace.

Většina autorů doporučuje k dosažení maximální degradace kombinací těchto metod. Dobře se osvědčila kombinace ozonizace a polovodičové fotokatalýzy či adsorpce a biodegradace.

Čistírny odpadních vod nacházející se v České republice se cíleně nezaměřují na odstraňování takto nebezpečných látek. Tím spíše malé čistírny odpadních vod v malých obcích či čistírny domáčí. Vybrat optimální technologii, která bude využívána v praxi je třeba i s ohledem na tuto skutečnost. Malé čistírny odpadních vod budou jen těžko využívat složité a nákladné metody.

3.6 Legislativa

První omezení ftalátů bylo ve státech Evropské unie přijato v roce 1999, kdy bylo zakázáno uvádět na trh hračky a předměty pro péči o děti určené pro vkládání do úst dětmi do tří let obsahující alespoň jeden z těchto ftalátů: diisononyl-ftalát (DiNP), di(2-ethylhexyl)-ftalát (DEHP), dibutyl-ftalát (DBP), diisodecyl-ftalát (DiDP), di-*n*-oktyl-ftalát (DnOP) a butylbenzyl-ftalát (BBP). Jednalo se o takzvaný dočasný zákaz, který byl v roce 2007 nahrazen zákazem trvalým. V roce 2018 byl k těmto ftalátům přidán také diisobutyl-ftalát (DiBP) (Komise evropských společenství 1999; Evropský parlament a Rada EU 2018).

V roce 2008 zveřejnila Evropská agentura pro chemické látky (ECHA) Kandidátský seznam látek vzbuzující mimořádné obavy. Do tohoto seznamu bylo do dnešní doby zařazeno pět ftalátů: čtyři z nich jako endokrinní disruptory (DEHP, DiBP, DBP, BBP), jeden jako rizikový pro lidské zdraví: dicyklohexyl-ftalát (DCHP) a DEHP a DCHP také jako rizikové pro životní prostředí. Z tohoto seznamu vyplývá povinnost pro výrobce a dovozce produktů, které obsahují látku na seznamu: do šesti měsíců od doby, kdy byla látka na seznam zařazena, musejí oznámit agentuře ECHA, že jejich výrobek tuto látku obsahuje (European Chemical Agency 2023b).

Podle článku 56 nařízení REACH nesmí výrobce, dovozce či uživatel bez povolení uvést na trh látku uvedenou v autorizačním seznamu (příloha XIV nařízení REACH). V tomto seznamu se nachází celkem 14 ftalátů: například DEHP, BBP, DBP, DiBP, DMEP, DHxP, DiPP a další. Při žádosti o povolení se zkoumá, zda neexistují jiné vhodnější alternativy a jestli přínosy dalšího používání převyšují rizika (European Chemical Agency 2023a).

Ftaláty, které jsou klasifikovány jako narušující endokrinní systém (DEHP, DBP, BBP a DiBP) mají přísnější omezení. Týká se to použití v materiálech přicházejících do styku s potravinami, materiálech ve zdravotnických prostředcích a obalech léčiv.

Od roku 2020 jsou DEHP, DBP, BBP a DiBP omezeny například v dětských plaveckých pomůckách, podlahových krytinách, potahových látkách, v rekreačním vybavení, matracích, obuvi a v kancelářských potřebách.

Další ftaláty jsou pro svoji reprodukční toxicitu omezeny v oděvech nebo v souvisejících doplňcích a dále v jiných textiliích přicházejících do styku s pokožkou (Evropský parlament a Rada EU 2018).

Od roku 2019 nesmí být podle Směrnice o elektrických a elektronických zařízeních DEHP, BBP, DBP a DiNP ve většině elektronických a elektrických zařízeních, toto omezení se však vztahuje na výrobky uvedené na trh po 22. červenci 2021 (European Commission 2023).

V České republice jsou stanoveny limity v různých složkách životního prostředí pouze pro di(2-ethylhexyl)-ftalát: pro povrchovou vodu $1,3 \mu\text{g.l}^{-1}$, pro podzemní vodu $4,8 \mu\text{g.l}^{-1}$, pro půdu nacházející se v průmyslových plochách 120 mg.kg^{-1} sušiny a pro půdu na ostatních plochách 35 mg.kg^{-1} sušiny. Limity vycházejí z nařízení Evropské unie (Vláda ČR 2015; Ministerstvo životního prostředí 2013). Ostatní ftaláty nejsou v životním prostředí sledovány.

Legislativa EU omezující ftaláty je jednou z nejpřísnějších na světě. Přesto dále hrozí nebezpečí každodenního kontaktu s ftaláty v nejrůznějších produktech. Problematické jsou především starší výrobky, na které se omezení a zákazy nevztahují a dále produkty vyrobené z recyklovaných materiálů, na které se zákazy také nevztahují. Jedině další zpřísnování legislativy a tlak na povinnost odstraňovat ftaláty ze složek životního prostředí může vést ke zlepšení situace.

4 Závěr

- Ftaláty jsou široce používaná skupina organických látek, sloužící především jako změkčovadla syntetických polymerních materiálů (plastů), která zlepšila jejich vlastnosti (pružnost a elasticitu) a umožnila tak jejich rozšíření do mnoha odvětví po celém světě, mezi jinými do obalových materiálů, lékařských potřeb, textilního průmyslu, stavebnictví a produktů každodenního života, jako jsou hygienické potřeby a hračky pro děti.
- Další možnosti využití ftalátů jsou v kosmetice, léčivech, ale také v zemědělství jako insekticidy či pesticidy.
- Estery kyseliny ftalové jsou velice rizikové látky pro člověka i životní prostředí a organismy v něm žijící. Působení ftalátů jako endokrinních disruptorů může do budoucna znamenat velké problémy z hlediska fertility mužů i žen, a zároveň také z hlediska správného vývoje plodu. Je třeba dále zkoumat možnou karcinogenitu ftalátů u lidí a také další možné zdravotní problémy související s expozicí ftalátů.
- Působení ftalátů v životním prostředí je rovněž velký problém. Dochází k feminizaci některých populací, např. u ryb, dlouhodobé vystavování organismů ftalátům vede ke zdravotním problémům, např. k nádorům. Navíc se metabolity ftalátů posouvají přes potravní řetězec k vyšším formám organismů, to nakonec může být rizikovým i pro člověka, např. při konzumování ryb.
- Metody odstranění ftalátů ze složek životního prostředí, zvláště pak z odpadních vod, jsou předmětem zkoumání. Nejslibnější metody, jako je adsorpce, pokročilé oxidační procesy a biodegradace, je třeba zavést do praxe. Přitom se musejí brát v potaz možnosti čištění odpadních vod. Autoři nejrůznějších studií doporučují kombinaci několika metod k účinné degradaci.
- Legislativa EU zakazuje používání 14 vybraných ftalátů (např. DEHP, DiBP, DBP, BBP) bez povolení. Dále klasifikuje čtyři ftaláty působící jako endokrinní disruptory (DEHP, DiBP, DBP, BBP), dva jako škodlivé pro životní prostředí (DEHP, DCHP) a jeden jako rizikový pro lidské zdraví (DCHP). Ftaláty působící jako endokrinní disruptory se nesmějí používat v materiálech přicházejících do styku s potravinami, ve zdravotnických prostředcích a v obalech léčiv. Sedm ftalátů je zakázáno používat pro výrobu hraček a dalších produktů určených dětem.
- Ačkoliv legislativa EU v posledních letech výrazně omezuje uvádění na trh výrobků obsahujících vybrané ftaláty, zatím neřeší expozice ze starších produktů či z produktů vyrobených z recyklovaných materiálů. To může vést k závažným zdravotním rizikům.

- V České republice chybí dostatek studií zabývajících se ftaláty ve vodním prostředí a také zabývajících se zdravotními problémy v návaznosti na expozici ftalátů.

5 Literatura

- Abdel daiem MM, Rivera-Utrilla J, Ocampo-Pérez R, Méndez-Díaz JD, Sánchez-Polo M. 2012. Environmental impact of phthalic acid esters and their removal from water and sediments by different technologies- A review. *Journal of Environmental Management* **109**: 164–178.
- Abtahi M, Dobaradaran S, Torabbeigi M, Jorfi S, Gholamnia R, Koolivand A, Darabi H, Kavousi A, Saeedi R. 2019. Health risk of phthalates in water environment: Occurrence in water resources, bottled water, and burden of disease from exposure through drinking water in Tehran, Iran. *Environmental Research* **173**: 469–479.
- Adhoum N, Monser L. 2004. Removal of phthalate on modified activated carbon: application to the treatment of industrial wastewater. *Separation and Purification Technology* **38**: 233–239.
- Ahmadi E, Gholami M, Farzadkia M, Nabizadeh R, Azari A. 2015. Study of moving bed biofilm reactor in diethyl phthalate and diallyl phthalate removal from synthetic wastewater. *Bioresource Technology* **183**: 129–135.
- Akbari-Adergani B, Saghi MH, Eslami A, Mohseni-Bandpei A, Rabbani M. 2018. Removal of dibutyl phthalate from aqueous environments using a nanophotocatalytic Fe, Ag-ZnO/VIS-LED system: modeling and optimalization. *Environmental Technology* **39**: 1566–1576.
- Al-Saleh I, Elkhatib R, Al-Rajoudi T, Al-Qudaihi G. 2017. Assessing the concentration of phthalate esters (PAEs) and bisphenol A (BPA) and the genotoxic potential of treated wastewater (final effluent) in Saudi Arabia. *Science of The Total Environment* **578**: 440–451.
- Ali N, Alhakamy NA, Ismail IMI, Nazar E, Summan AS, Eqani SAMAS, Malarvannan G. 2021. Exposure to Phthalate and Organophosphate Esters via Indoor Dust and PM10 Is a Cause of Concern for the Exposed Saudi Population. *Internatiol Journal of Environmental Research and Public Health* **18**: 2125.
- Anh HQ, Nquyen HMN, Do TQ, Tran KQ, Minh TB, Tran TM. 2021. Air pollution caused by phthalates and cyclic siloxanes in Hanoi, Vietnam: Levels, distribution characteristics, and implications for inhalation exposure. *Science of The Total Environment* **760**: (143380) DOI: 10.1016/j.scitotenv.2020.143380.
- Avallone LM. 2003. Resonance Fluorescence. Pages 1484–1490 in Holton JR, editor. *Encyclopedia of Atmospheric Sciences*. Elsevier, Amsterdam.
- Bajracharya GB, Koju R, Ojha S, Nayak S, Subedi S, Sasai H. 2021. Plasticizers: Synthesis of phthalate esters via FeCl₃- catalyzed nucleophilic addition of alcohols to phthalic anhydride. *Results in Chemistry* **3**: (100190) DOI: 10.1016/j.rechem.2021.100190.
- Beldean-Galea MS, Cozma AM, Diodiu R. 2015. Simultaneous Degradation of some Phthalate Esters under Fenton and Photo-Fenton Oxidation Processes. *Aerul și Apa: Componente ale Mediului* **2015**: 156–163.

- Bellavia A et al. 2023. Association between chemical mixtures and female fertility in women undergoing assisted reproduction in Sweden and Estonia. *Environmental Research* **216**: (114447) DOI: 10.1016/j.envres.2022.114447.
- Bergé A, Gasperi J, Rocher V, Gras L, Coursimault A, Moilleron R. 2014. Phthalates and alkylphenols in industrial and domestic effluents: Case of Paris conurbation (France). *Science of The Total Environment* **488–489**: 26–35.
- Billings A, Jones KC, Pereira MG, Spurgeon DJ. 2021. Plasticisers in the terrestrial environment: sources, occurrence and fate. *Environmental Chemistry* **18**: 111–130.
- Blanchard O, Glorennec P, Mercier F, Bonvallot N, Chevrier C, Ramalho O, Mandin C, Le Bot B. 2014. Semivolatile Organic Compounds in Indoor Air and Settled Dust in 30 French Dwellings. *Environmental Science & Technology* **48**: 3959–3969.
- Carney Almroth B, Slunge D. 2022. Circular economy could expose children to hazardous phthalates and chlorinated paraffins via old toys and children articles. *Journal of Hazardous Materials Advances* **7**: (100107) DOI: 10.1016/j.hazadv.2022.100107.
- Cartwright CD, Thompson IP, Burns RG. 2009. Degradation and impact of phthalate plasticizers on soil microbial communities. *Environmental Toxicology and Chemistry* **19**: 1253–1261.
- Cong B, Liu C, Wang L, Chai Y. 2020. The Impact of Antioxidant Enzyme Activity and Related Gene Expression Following Adult Zebrafish (*Danio rerio*) Exposure to Dimethyl Phthalate. *Animals* **10**: (32325949) DOI: 10.3390/ani10040717.
- Cousins IT, Mackay D, Parkerton TF. 2003. Physical-Chemical Properties and Evaluative Fate Modelling of Phthalate Esters. *The Handbook of Environmental Chemistry* **3**: 57–84.
- Cumming H, Rücker C. 2017. Octanol-Water Partition Coefficient Measurement by a Simple ¹H NMR Method. *ACS Omega* **2**: 6244–6249.
- David RM, Moore MR, Finney DC, Guest D. 2000. Chronic toxicity of di(2-ethylhexyl)phthalate in rats. *Toxicological Sciences* **55**: (10828276) DOI: 10.1093/toxsci/55.2.433.
- Daňková R, Jarošová A, Poláková S. 2016. Analysis of Phthalate Presence in Agricultural Soils in the Czech Republic. *Polish Journal of Environmental Studies* **25**: 443–446.
- Den W, Liu HC, Chan SF, Kin KT, Huang C. 2006. Adsorption of phthalate esters with multiwalled carbon nanotubes and application **16**: 275–282.
- DEZA, a. s. 2023. Ftalanhydrid a estery. DEZA, a. s., Valašské Meziříčí. Available from: <http://www.deza.cz/ftalanhydrid-zmekcovadla-a-estery> (accessed 01/2023).
- Di Pietro G, Forcucci F, Chiarelli F. 2023. Endocrine Disruptor Chemicals and Children's Health. *International Journal of Molecular Sciences* **24**: (36768991) DOI: 10.3390/ijms24032671.
- Dubey PK, Ghouse Mohiuddin SM, Ramesh D. 1997. Reactions of Phthalic Anhydride with Alcohols. *Asian Journal of Chemistry* **9**: 379–387.

- Engel SM et al. 2018. Prenatal Phthalates, Maternal Thyroid Function, and Risk of Attention-Deficit Hyperactivity Disorder in the Norwegian Mother and Child Cohort. *Environmental Health Perspectives* **126**: (29790729) DOI: 10.1289/EHP2358.
- Evropský parlament a Rada EU. 2006. Nařízení EP a Rady (ES) č. 1907/2006 ze dne 18. prosince 2006 o registraci, hodnocení, povolování a omezování chemických látek, o zřízení Evropské agentury pro chemické látky, o změně směrnice 1999/45/ES a o zrušení nařízení Rady (EHS) č. 793/93, nařízení Komise (ES) č. 1488/94, směrnice Rady 76/769/EHS a směrnic Komise 91/155/EHS, 93/67/EHS, 93/105/ES a 2000/21/ES. Pages 107–109.
- Evropský parlament a Rada EU. 2018. Nařízení Komise (EU) 2018/2005 ze dne 17. prosince 2018, kterým se mění příloha XVII nařízení Evropského parlamentu a Rady (ES) č. 1907/2006 o registraci, hodnocení, povolování a omezování chemických látek, pokud jde o bis(2-ethylhexyl)-ftalát (DEHP), dibutyl-ftalát (DBP), benzyl-butyl-ftalát (BBP) a diisobutyl-ftalát (DIBP). Pages 14–19.
- European Commission. 2023. Restriction of Hazardous Substances in Electrical and Electronic Equipment (RoHS). European Union. Available from https://environment.ec.europa.eu/topics/waste-and-recycling/rohs-directive_en (accessed 03/23).
- European Chemical Agency. 2023a. Seznam látek podléhajících povolení. European Union. Available from <https://echa.europa.eu/cs/authorisation-list> (accessed 03/2023).
- European Chemical Agency. 2023b. Seznam látek vzbuzujících mimořádné obavy podléhající povolení. European Union. Available from <https://echa.europa.eu/cs/candidate-list-table> (accessed 03/2023).
- Fanin N et al. 2022. Soil enzymes in response to climate warning: Mechanisms and feedbacks. *Functional Ecology* **36**: 1378–1395.
- Frederiksen H, Skakkebaek NE, Andersson A-M. 2007. Metabolism of phthalates in human. *Molecular Nutrition Food Research* **51**: 899–911.
- Frias JPGL, Nash R. 2019. Microplastics: Finding a consensus on the definition. *Marine Pollution Bulletin* **138**: 145–147.
- Fromme H, Küchler T, Otto T, Pilz K, Müller J, Wenzel A. 2002. Occurrence of phthalates and bisphenol A and F in the environment. *Water Research* **36**: 1429–1438.
- Fromme H, Lahrz T, Piloty M, Gebhart H, Oddoy A, Rüden H. 2004. Occurrence of phthalates and musk fragrances in indoor air and dust from apartments and kindergartens in Berlin (Germany). *Indoor Air* **14**: 188–195.
- Graham PR. 1973. Phthalates Esters Plasticizers- Why and How They Are Used. *Environmental Health Perspectives* **3**: 3–12.
- Gray TJB, Beamand JA. 1984. Effect of some phthalate esters and other testicular toxins on primary cultures of testicular cells. *Food and Chemical Toxicology* **22**: 123–131.

- Hammarstrand S, Jakobsson K, Andersson E, Xu Y, Li Y, Olovsson M, Andersson EM. 2021. Perfluoralkyl substances (PFAS) in drinking water and risk for polycystic ovarian syndrome, uterine leiomyoma, and endometriosis: A Swedish cohort study. *Environmental International* **157**: (106819) DOI: 10.1016/j.envint.2021.106819.
- Han D, Li J, Cao H, He M, Hu J, Yao S. 2014. Theoretical investigation on the mechanisms and kinetics of OH-initiated photooxidation of dimethyl phthalate (DMP) in atmosphere. *Chemosphere* **95**: 50–57.
- Hauser R, Calafat AM. 2005. Phthalates and human health. *Occupational and Environmental Medicine* **62**: 806–818.
- Hoppin JA, Brock JW, Davis BJ, Baird DD. 2002. Reproducibility of urinary phthalate metabolites in first morning urine samples. *Environmental Health Perspectives* **110**: 515–518.
- Huang L, Qiao Y, Deng S, Zhou M, Zhao W, Yue Y. 2020. Airborne phthalates in indoor environment: Partition state and influential built environmental conditions. *Chemosphere* **254**: (126782) DOI: 10.1016/j.chemosphere.2020.126782.
- Huang W-B, Chen C-Y. 2010. Photocatalytic Degradation of Diethyl Phthalate (DEP) in Water Using TiO₂. *Water, Air and Soil Pollution* **207**: 349–355.
- Chang BV, Lu YS, Yuan SY, Tsao TM, Wang MK. 2009. Biodegradation of phthalate esters in compost-amended soil. *Chemosphere* **74**: 873–877.
- Chao WL, Cheng CY. 2007. Effect of introduces phthalate-degrading bacteria on the diversity of indigenous bacterial communities during di-(2-ethylhexyl) phthalate (DEHP) degradation in a soil microcosm. *Chemosphere* **67**: 482–488.
- Chen C-Y, Chen C-C, Chung Y-C. 2007. Removal of phthalate esters by α -cyclodextrin-linked chitosan bead. *Bioresource Technology* **98**: 2578 – 2583.
- Chen C-Y, Chung Y-C. 2006. Removal of Phthalate Esters from Aqueous Solutions by Chitosan Bead. *Journal of Environmental Science and Health* **41**: 235–248.
- Chen C-Y, Chung Y-C. 2007. Removal of Phthalate Esters from Aqueous Solution by Molybdate Impregnated Chitosan Beads. *Environmental Engineering Science* **24**: 834–841.
- Cheng J, Liu Y, Wan Q, Yuan L, Yu X. 2018. Degradation of dibutyl phthalate in two contrasting agricultural soils and its long-term effects on soil microbial community. *Science of The Total Environment* **640–641**: 821–829.
- International Agency for Research on Cancer. 2022. Agents Classified by the IARC Monographs, Volumes 1–132. World Health Organization, Lyon. Available from <https://monographs.iarc.who.int/agents-classified-by-the-iarc> (accessed 02/2023).
- International Labour Organization. 2018. International Chemical Safety Cards (ICSCs). United Nations, Genève. Available from <https://www.ilo.org/dyn/icsc/showcard.home> (accessed 11/2022).

- Jabeen K, Su L, Li J, Yang D, Tong C, Mu J, Shi H. 2017. Microplastics and mesoplastics in fish from coastal and fresh waters of China. *Environmental Pollution* **221**: 141–149.
- Jarošová A. 2010. Možné cesty vstupu ftalátů do rostlin. *Acta Universitatis Agriculturae et Silviculturae Mendellianae Brunensis* **58**: 299–302.
- Jensen TK et al. 2016. Prenatal Exposure to Phthalates and Anogenital Distance in Male Infants from a Low-Exposed Danish Cohort (2010–2012). *Environmental Health Perspectives* **124**: (26672060) DOI: 10.1289/ehp.1509870.
- Jing Y, Li L, Zhang Q, Lu P, Liu P, Lü X. 2011. Photocatalytic ozonation of dimethyl phthalate with TiO₂ prepared by a hydrothermal method. *Journal of Hazardous Materials* **189**: 40–47.
- Jönander C, Backhaus T, Dahllöf I. 2022. Single substance and mixture toxicity of dibutyl-phthalate and sodium dodecyl sulphate to marine zooplankton. *Ecotoxicology and Environmental Safety* **234**: (113406) DOI: 10.1016/j.ecoenv.2022.113406.
- Julinová M, Slavík R. 2012. Removal of phthalates from aqueous solution by different adsorbents: A short review. *Journal of Environmental Management* **94**: 13–24.
- Kanally RA, Harayama S. 2000. Biodegradation of High-Molecular-Weight Polycyclic Aromatic Hydrocarbons by Bacteria. *Journal of Bacteriology* **182**: 2059–2067.
- Kanaujiya DK, Pakshirajan K. 2022. Mass balance and kinetics of biodegradation of endocrine disrupting phthalates by *Cellulosimicrobium funkei* in a continuous stirred tank reactor system. *Bioresource Technology* **344**: (126172) DOI: doi.org/10.1016/j.biortech.2021.126172
- Kaneco S, Katsumata H, Suzuki T, Ohta K. 2006. Titanium dioxide mediated photocatalytic degradation of dibutyl phthalate in aqueous solution- kinetics, mineralization and reaction mechanism. *Chemical Engineering Journal* **125**: 59–66.
- Kaupp H, McLachlan MS. 1998. Atmospheric particle size distributions of polychlorinated dibenzo-*p*-dioxins and dibenzofurans (PCDD/Fs) and polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) and their implications for wet and dry deposition. *Atmospheric Environment* **33**: 85–95.
- Kim Y-H, Lee J, Moon S-H. 2003. Degradation of an endocrine disrupting chemical, DEHP [di-(2-ethylhexyl)-phthalate], by *Fusarium oxysporum* f. sp. pisi cutinase. *Applied Microbiology and Biotechnology* **63**: 75–80.
- Komise evropských společenství. 1999. Rozhodnutí Komise ze dne 7. prosince 1999, kterým se přijímají opatření, jimiž se zakazuje uvá dět na trh hračky a předměty pro péči o děti určené pro vkládání do úst dětmi do tří let a vyrobené z měkčeného PVC obsahujícího jednu nebo více látek diisononyl-ftalát (DINP), di(2-ethylhexyl)-ftalát (DEHP), dibutyl-ftalát (DBP), diisodecyl-ftalát (DIDP), di-n-oktyl-ftalát (DNOP) a butyl-benzyl-ftalát (BBP).

- Kong X, Jin D, Jin S, Wang Z, Yin H, Xu M, Deng Y. 2018. Responses of bacterial community to dibutyl phthalate pollution in a soil-vegetable ecosystem. *Journal of Hazardous Materials* **353**: 142–150.
- Koniecki D, Wang R, Moody RP. 2011. Phthalates in cosmetic and personal care products: Concentrations and possible dermal exposure. *Environmental Research* **111**: 329–336.
- Kumkar P, Pise M, Verma CR, Khare T, Petrtýl M, Kalous L. 2022. Micro-contaminant, but immense impact: Source and influence of diethyl phthalate plasticizer on bottom-dwelling fishes. *Chemosphere* **306**: (135563) DOI: 10.1016/j.chemosphere.2022.135563.
- Kurane R. 1997. Microbial Degradation and Treatment of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons and Plasticizers. *Annals of the New York Academy of Sciences* **829**: 118–134.
- Lee Y-M, Lee J-E, Choe W, Kim T, Lee J-Y, Kho Y, Choi K, Zoh K-D. 2019. Distribution of phthalate esters in air, water, sediments, and fish in the Asan Lake of Korea. *Environmental International* **126**: 635–643.
- Li N, Chen X, Zhou X, Zhang W, Yuan J, Feng J. 2015. The mechanism underlying dibutyl phthalate induced shortened anogenital distance and hypospadias in rats. *Journal of Pediatric Surgery* **50**: 2078–2083.
- Li R, Kang L, Wu S, Zhou X, Wang X. 2023. Effect of dust formation on the fate of indoor phthalates: Model analysis. *Building and Environment* **229**: (109957) DOI: 10.1016/j.buildenv.2022.109957.
- Li X, Wang Q, Jiang N, Lv H, Liang C, Yang H, Yao X, Wang J. 2023. Occurrence, source, ecological risk and mitigation of phthalates (PAEs) in agricultural soils and the environment: A review. *Environmental Research* **220**: (115196) DOI: 10.1016/j.envres.2022.115196.
- Liao W, Zheng T, Wang P, Tu S, Pan W. 2010. Efficient microwave-assisted photocatalytic degradation of endocrine disruptor dimethyl phthalate over composite catalyst ZrO_x/ZnO. *Journal of Environmental Sciences* **22**: 1800–1806.
- Liu H, Liang H, Liang Y, Zhang D, Wang C, Cai H, Shvartsev SL. 2010. Distribution of phthalate esters in alluvial sediment: A case study at JiangHan Plain, Central China. *Chemosphere* **78**: 382–388.
- Liu Y, Sun N, Hu J, Li S, Qin G. 2018. Photocatalytic degradation properties of α -Fe₂O₃ nanoparticles for dibutyl phthalate in aqueous solution system. *Royal Society Open Science* **5**: (20545703) DOI: 10.1098/rsos.172196.
- Lorraine GA, Pettigrove ME. 2006. Seasonal Variations in Concentrations of Pharmaceuticals and Personal Care Products in Drinking Water and Reclaimed Wastewater in Southern California. *Environmental Science & Technology* **40**: 687–695.
- Ma T, Christie P, Teng Y, Luo Y. 2013. Rape (*Brassica chinensis* L.) seed germination, seedling growth, and physiology in soil polluted with di-*n*-butyl phthalate and bis(2-ethylhexyl) phthalate. *Environmental Science and Pollution Research* **20**: 5289–5298.

- Madduma-Bandarage USK, Jayasinghe HG, Madihally SV. 2022. Chitosan: structure, properties, preparation, characterization, modifications, and importance in environmental cleanup. Pages 1–31 in Kumar S, Madihally SV, editors. *Role of Chitosan and Chitosan-Based Nanomaterials in Plant Sciences*. Elsevier, Amsterdam.
- Madsen PL, Thyme JB, Henriksen K, Møldrup P, Roslev P. 1999. Kinetics of Di-(2-ethylhexyl) phthalate Mineralization in Sludge-Amended Soil. *Environmental Science & Technology* **33**: 2601–2606.
- Mansouri L, Tizaoui C, Geissen S-U, Bousselmi L. 2019. A comparative study on ozone, hydrogen peroxide and UV based advanced oxidation processes for efficient removal of diethyl phthalate in water. *Journal of Hazardous Materials* **363**: 401–411.
- Mesdaghinia A, Azari A, Nodehi RN, Yaghmaeian K, Bharti AK, Agarwal S, Gupta VK, Sharafi K. 2017. Removal of phthalate esters (PAEs) by zeolite/Fe₃O₄: Investigation on the magnetic adsorption separation, catalytic degradation and toxicity bioassay. *Journal of Molecular Liquids* **233**: 378–390.
- Ministerstvo životního prostředí. 2013. Metodický pokyn MŽP Indikátory znečištění. Pages 106–121 in *Věstník Ministerstva životního prostředí, 2014, částka 1*. Česká republika.
- Mínguez-Alarcón L, Gaskins AJ. 2017. Female exposure to endocrine disrupting chemicals and fecundity: A review. *Current Opinion in Obstetrics and Gynecology* **29**: 202–211.
- Mulder K, Knot M. 2001. PVC plastic: a history of systems development and entrenchment. *Technology in Society* **23**: 265–286.
- Nakamiya K, Hashimoto S, Ito H, Edmonds JS, Yasuhara A, Morita M. 2005. Microbial treatment of bis(2-ethylhexyl) phthalate in polyvinyl chloride with isolated bacteria. *Journal of Bioscience and Bioengineering* **99**: 115–119.
- Národní zdravotnický informační portál. 2023. Rejstřík pojmů. Ministerstvo zdravotnictví ČR a Ústav zdravotnických informací a statistiky ČR, Praha. Available from <https://www.nzip.cz/rejstrik-pojmu> (accessed 01/2023).
- National Library of Medicine. 2023. PubChem. National Center for Biotechnology Information, Bethesda. Available from <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/> (accessed 11/2022).
- Pang X, Skillen N, Gunaratne N, Rooney DW, Robertson PKJ. 2021. Removal of phthalates from aqueous solution by semiconductor photocatalysis: A review. *Journal of Hazardous Materials* **402**: (123461) DOI: 10.1016/j.jhazmat.2020.123461.
- Patil SS, Jena HM. 2019. Biodegradation of diethyl phthalate from synthetic wastewater in a batch operated internal loop airlift bioreactor. *International Biodeterioration & Biodegradation*. **143**: (104728). DOI: 10.1016/j.ibiod.2019.104728.
- Peijnenburg WJGM, Struijs J. 2006. Occurrence of phthalate esters in the environment of the Netherlands. *Ecotoxicology and Environmental Safety* **63**: 204–215.

- Quan CS, Liu Q, Tian WJ, Kikuchi J, Fan SD. 2005. Biodegradation of an endocrine-disrupting chemical, di-2-ethylhexyl phthalate, by *Bacillus subtilis* No. 66. *Applied Microbiology and Biotechnology* **66**: 702–710.
- Rajput S, Kumari A, Sharma R, Rajput VD, Minkina T, Arora S, Kaur R. 2023. Seasonal fluctuations in phthalates' contamination in pond water: A case study. *Eurasian Journal of Soil Science* **12**: 19–27.
- Rashtian J, Chavkin DE, Merhi Z. 2019. Water and soil pollution as determinant of water and food quality/contamination and its impact on female fertility (Review). *Reproductive Biology and Endocrinology* **17**: (14777827) DOI: 10.1186/s12958-018-0448-5.
- Revelli A, Gennarelli G, BIASONI V, Chiadò A, Carosso A, Evangelista F, Paschero C, Filippini C, Benedetto C. 2020. The Ovarian Sensitivity Index (OSI) Significantly Correlates with Ovarian Reserve Biomarkers, Is More Predictive of Clinical Pregnancy than the Total Number of Oocytes, and Is Consistent in Consecutive IVF Cycles. *Journal of Clinical Medicine* **18**: (32570935) DOI: 10.3390/jcm9061914.
- Reynolds P, Urayama KY, Von Behren J, Feusner J. 2004. Birth Characteristics and Hepatoblastoma Risk in Young Children (Article). *Cancer* **100**: 1070–1076.
- Roslev P, Vorkamp K, Aurup J, Frederiksen K, Nielsen PH. 2007. Degradation of phthalate esters in an activated sludge wastewater treatment plant. *Water Research* **41**: 969–976.
- Rudel RA, Dodson RE, Perovich LJ, Morello-Frosch R, Camann DE, Zuniga MM, Yau AY, Just AC, Green Brody J. 2010. Semivolatile Endocrine-Disrupting Compounds in Paired Indoor and Outdoor Air in Two Northern California Communities. *Environmental Science & Technology* **44**: 6583–6590.
- Rusyn I, Corton JC. 2012. Mechanistic considerations for human relevance of cancer hazard of di(2-ethylhexyl) phthalate. *Mutation Research* **750**: 141–158.
- Růžičková J, Raclavská H, Raclavský K, Juchelková D. 2016. Phthalates in PM_{2.5} airborne particles in the Moravian-Silesian Region, Czech Republic. *Perspectives in Science* **7**: 178–183.
- Sakhi AK, Cequier E, Becher R, Kocbach Bølling A, Borgen AR, Schlabach M, Schmidbauer N, Becher G, Schwarze P, Thomsen C. 2019. Concentrations of selected chemicals in indoor air from Norwegian homes and schools. *Science of The Total Environment* **674**: 1–8.
- Salaudeen T, Okoh O, Agunbiade F, Okoh A. 2018. Fate and impact of phthalates in activated sludge treated municipal wastewater on the water bodies in the Eastern Cape, South Africa. *Chemosphere* **203**: 336–344.
- Saleh TA. 2022. Isotherm models of adsorption processes on adsorbents and nanoadsorbents. Pages 99–126 in Hubbard AT, editor. *Interface Science and Technology*. Elsevier, Amsterdam.

- Santhi VA, Mustafa AM. 2013. Assessment of organochlorine pesticides and plasticisers in the Selangor River basin and possible pollution sources. *Environmental Monitoring and Assessment* **185**: 1541–1554.
- Selvaraj KK, Sundaramoorthy G, Ravichandran PK, Girijan GK, Sampath S, Ramaswamy BR. 2015. Phthalate esters in water and sediments of the Kaveri River, India: environmental levels and ecotoxicological evaluations. *Environmental Geochemistry and Health* **37**: 83–96.
- Shaida MA, Dutta RK, Sen AK. 2018. Removal of diethyl phthalate via adsorption on mineral rich waste coal modified with chitosan. *Journal of Molecular Liquids* **261**: 271–282.
- Shi Q, Li A, Zhou Q, Shuang C, Li Y, Ma Y. 2014. Utilization of waste cation exchange resin to prepare carbon/iron composites for the adsorption of contaminants in water. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry* **20**: 4256–4260.
- Schmidt N, Castro-Jiménez J, Oursel B, Sempéré R. 2021. Phthalates and organophosphate esters in surface water, sediments and zooplankton of the NW Mediterranean Sea: Exploring links with microplastic abundance and accumulation in the marine food web. *Environmental Pollution* **272**: (115970) DOI: 10.1016/j.envpol.2020.115970.
- Song P, Gao J, Li X, Zhang C, Zhu L, Wang J, Wang J. 2019. Phthalate induced oxidative stress and DNA damage in earthworms (*Eisenia fetida*). *Environmental International* **129**: 10–17.
- Staples CA, Peterson DR, Parkerton TF, Adams WJ. 1997. The environmental fate of phthalate esters: A literature review. *Chemosphere* **35**: 667–749.
- Sun T-R, Cang L, Wang Q-Y, Zhou D-M, Cheng J-M, Xu H. 2010. Roles of abiotic losses, microbes, plant roots, and root exudates on phytoremediation of PAHs in a barren soil. *Journal of Hazardous Materials* **176**: 919–925.
- Swan SH et al. 2005. Decrease in Anogenital Distance among Male Infants with Prenatal Phthalate Exposure. *Environmental Health Perspectives* **113**: 1056–1061.
- Swan SH, Kristensen DM. 2018. Anogenital Distance: A Marker of Steroidal Endocrine Disruption. Pages 588–593 in Skinner MK, editor. *Encyclopedia of Reproduction*. Elsevier, Amsterdam.
- Tan BLL, Hawker DW, Müller JF, Leusch FDL, Tremblay LA, Chapman HF. 2007. Modelling of the fate of selected endocrine disruptors in municipal wastewater treatment plant in South East Queensland, Australia. *Chemosphere* **69**: 644–654.
- The Lowell Center for Sustainable Production. 2011. Phthalates and their Alternatives: Health and Environmental Concerns. University of Massachusetts Lowell, Lowell. Available from <https://www.sustainableproduction.org/downloads/PhthalateAlternatives-January2011.pdf> (accessed 12/2022).
- Thorat TS, Yadav VM, Yadav GD. 1992. Esterification of phthalic anhydride with 2-ethylhexanol by solid superacidic catalysts. *Applies Catalysis A: General* **90**: 73–96.

- Tran HT, Lin C, Bui X-T, Nguyen MK, Cao NDT, Mukhtar H, Hoang H-G, Varjani S, Ngo HH, Nghiem LD. 2022. Phthalates in the environment: characteristics, fate and transport, and advanced wastewater treatment technologies. *Bioresource Technology* **344**: (126249) DOI: 10.1016/j.biortech.2021.126249.
- Van Wezel AP, van Vlaardingen P, Posthumus R, Crommentuijn GH, Sijm DTHM. 2000. Environmental risk limits for two phthalates, with special emphasis on endocrine disruptive properties. *Exotoxicology and Environmental Safety* **46**: 305–321.
- Velký lékařský slovník online. 2023. Velký lékařský slovník online. Maxdorf, Praha. Available from <https://lekarske.slovniky.cz/> (accessed 01/2023).
- Vláda ČR. 2015. Nařízení vlády č. 401/2015 Sb., o ukazatelích a hodnotách přípustného znečištění povrchových vod a odpadních vod, náležitostech povolení k vypouštění odpadních vod do vod povrchových a do kanalizací a o citlivých oblastech. Praha.
- Wang Y, Qian H. 2021. Phthalates and Their Impacts on Human Health. *Healthcare* **9**: (34069956) DOI: 10.3390/healthcare9050603.
- Wang Y-X, Zhou B, Chen Y-J, Liu C, Huang L-L, Liao J-Q, Hu X-J, Lu W-Q, Zeng Q, Pan A. 2018. Thyroid function, phthalate exposure and semen quality: Exploring associations and mediation effects in reproductive-aged men. *Environmental International* **116**: 278–285.
- Weizhen Z, Xiaowei Z, Peng G, Ning W, Zini L, Jian H, Zheng Z. 2020. Distribution and risk assessment of phthalates in water and sediment of the Pearl River Delta. *Environmental Science and Pollution Research* **27**: 12550–12565.
- Wu K, Dumat C, Li H, Xia H, Li Z, Wu J. 2019. Responses of soil microbial community and enzymes during plant-assisted biodegradation of di-(2-ethylhexyl) phthalate and pyrene. *International Journal of Phytoremediation* **21**: 683–692.
- Xu X-R, Li S-X, Li X-Y, Gu J-D, Chen F, Li X-Z, Li H-B. 2009. Degradation of *n*-butyl benzyl phthalate using TiO₂/UV. *Journal of Hazardous Materials* **164**: 527–532.
- Yakameran E, Aygün A. 2020. Anaerobic/aerobic cycle effect on di(2-ethylhexyl) phthalate and pentachlorophenol removal from real textile wastewater in sequencing batch biofilm reactor. *Journal of Cleaner Production* **273**: (122975) DOI: 10.1016/j.jclepro.2020.122975.
- Yamasaki H, Kuwata K, Miyamoto H. 1982. Effects of ambient temperature on aspects of airborne polycyclic aromatic hydrocarbons. *Environmental Science & Technology* **16**: 189–194.
- Yao S, Li X, Cheng H, Zhang C, Bian Y, Jiang X, Song Y. 2019. Resource utilization of a typical vegetable waste as biochars in removing phthalate acid esters from water: A sorption case study. *Bioresource Technology* **293**: (122081) DOI: 10.1016/j.biortech.2019.122081.
- Yin L, Lin Y, Jia L. 2014. Graphene oxide functionalized magnetic nanoparticles as adsorbents for removal of phthalate esters. *Microchimica Acta* **181**: 957–965.

- Yin R, Lin XG, Wang SG, Zhang HY. 2003. Effect of DBP/DEHP in vegetable planted soil on the quality of capsicum fruit. *Chemosphere* **50**: 801–805.
- Yoshida T, Mimura M, Sakon N. 2020. Intakes of phthalates by Japanese children and the contribution of indoor air quality in their residences. *Environmental Science and Pollution Research* **27**: 19577–19591.
- Yousefzadeh S, Ahmadi E, Gholami M, Ghaffari HR, Azari A, Ansari M, Miri M, Sharafi K, Rezaei S. 2017. A comparative study of anaerobic fixed film baffled reactor and up-flow anaerobic fixed film bed reactor for biological removal of diethyl phthalate from wastewater: a performance, kinetic, biogas, and metabolic pathway study. *Biotechnology for Biofuels* **10**: 1–15.
- Zarean M, Keikha M, Feizi A, Kazemitabae M, Kelishadi R. 2019. The role of exposure to phthalates in variations of anogenital distance: A systematic review and meta-analysis. *Environmental Pollution* **247**: 172–179.
- Zhang Y, Yang Z, Li X, Song P, Wang J. 2022. Effects of diisonyl phthalate exposure on the oxidative stress and gut microorganisms in earthworms (*Eisenia fetida*). *Science of The Total Environment* **822**: (153563) DOI: 10.1016/j.scitotenv.2022.153563.
- Zhao H, Wang Q, Chen Y, Tian Q, Zhao G. 2017. Efficient removal of dimethyl phthalate with activated iron-doped carbon aerogel through an integrated adsorption and electro-Fenton oxidation process. *Carbon* **124**: 111–122.
- Zhao H-M, Du H, Xiang L, Chen Y-L, Lu L-A, Li Y-W, Li H, Cai Q-Y, Mo C-H. 2015. Variations in phthalate ester (PAE) accumulation and their formation mechanism in Chinese flowering cabbage (*Brassica parachinensis* L.) cultivars grown on PAE-contaminated soils. *Environmental Pollution* **206**: 95–103.
- Zhao H-M, Hu R-W, Chen X-X, Chen X-B, Lü H, Li Y-W, Li H, Mo C-H, Cai Q-Y, Wong M-H. 2018. Biodegradation pathway of di-(2-ethylhexyl) phthalate by a novel *Rhodococcus pyridinivorans* XB and its bioaugmentation for remediation of DEHP contaminated soil. *Science of The Total Environment* **640–641**: 1121–1131.
- Zhao X-K, Yang G-P, Wang Y-J, Gao X-C. 2004. Photochemical degradation of dimethyl phthalate by Fenton reagent. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* **161**: 215–220.
- Zolfaghari M, Drogui P, Seyhi B, Brar SK, Buelna G, Dubé R. 2014. Occurrence, fate and effects of Di(2-ethylhexyl) phthalate in wastewater treatment plants: A review. *Environmental Pollution* **194**: 281–293.

6 Seznam použitých zkratek a symbolů

- α -CD – α -cyklodextrin
- ADHD – hyperkinetický syndrom s poruchou pozornosti
- AGD – anogenitální vzdálenost
- AGI – anogenitální index
- BBP – butylbenzyl-ftalát
- BCF – biokoncentrační faktor
- CSTR – typ průtočného míchaného reaktoru
- ČOV – čistírna odpadních vod
- DBP – dibutyl-ftalát
- DCHP – dicyklohexyl-ftalát
- DEHP – di(2-ethylhexyl)-ftalát
- DEP – diethyl-ftalát
- DHP – diheptyl-ftalát
- DiBP – diisobutyl-ftalát
- DiNP – diisononyl-ftalát
- DMP – dimethyl-ftalát
- DnBP – di-*n*-butyl-ftalát
- DnOP – di-*n*-oktyl-ftalát
- DPHP – dipropylheptyl-ftalát
- EDC – endokrinní disruptory
- FT4 – volný sérový hormon tyroxin
- IARC – Mezinárodní agentura pro výzkum rakoviny
- MDA – malondialdehyd
- MECPP – mono(2-ethyl-5-karboxypentyl)-ftalát
- MEHHP – mono(2-ethyl-5-hydrohexyl)-ftalát
- MEHP – mono(2-ethylhexyl)-ftalát
- MEOHP – mono(2-ethyl-5-oxohexyl)-ftalát
- MEP – monoethyl-ftalát
- OH• – hydroxylový radikál
- OSI – index ovariální citlivosti
- PAE – estery kyseliny ftalové
- PVA – polyvinylacetát
- PVC – polyvinylchlorid
- REACH – nařízení č. 1907/2006 o registraci, hodnocení, povolování a omezování chemických látek a o zřízení Evropské agentury pro chemické látky
- ROH – alkohol
- ROS – reaktivní formy kyslíku
- TSH – tyreotropin

7 Seznamy tabulek, grafů a obrázků

7.1 Seznam tabulek

Tabulka 1 – Fyzikálně-chemické vlastnosti vybraných ftalátů

Tabulka 2 – Použití vybraných ftalátů

Tabulka 3 – Koncentrace vybraných ftalátů ve vnitřním prostředí zjištěné v různých studiích

Tabulka 4a – Koncentrace vybraných ftalátů v povrchových vodách zjištěné v různých studiích

Tabulka 4b – Koncentrace vybraných ftalátů v odpadních vodách zjištěné v různých studiích

Tabulka 5 – Sorpční kapacita a účinnost desorpce chitosanu u vybraných ftalátů

Tabulka 6 – Účinnost degradace ftalátů za pomoci Fentonovy reakce a foto-Fentonovy reakce

Tabulka 7 – Katalyzátory na bázi oxidů kovů a jejich účinnost v různých studiích

Tabulka 8 – Účinnost biodegradace DEHP čistými kulturami

7.2 Seznam grafů

Graf 1 – Suma koncentrací všech zkoumaných ftalátů mimo a během topné sezóny v ovzduší

Graf 2 – Procentuální poměr všech ftalátů naměřených v různých velikostních kategoriích zooplanktonu

Graf 3 – Účinnost ozonizace při použití katalyzátorů při různém pH

Graf 4 – Účinnost ozonizace při různých koncentracích ozonu

7.3 Seznam obrázků

Obrázek 1 – Schéma výroby esterů kyseliny ftalové reakcí ftalanhydridu a alkoholu (ROH) za přítomnosti katalyzátoru

Obrázek 2 – Schéma metabolismu ftalátů

8 Samostatné přílohy

8.1 Seznam příloh

Příloha 1 – Chemická struktura vybraných ftalátů

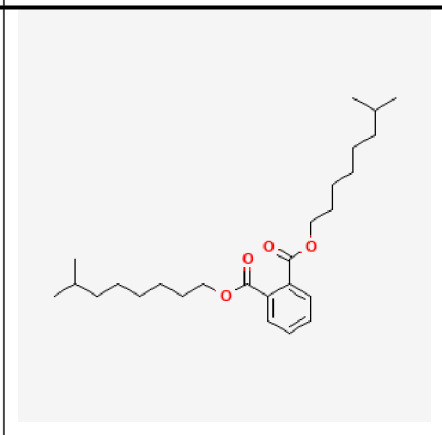
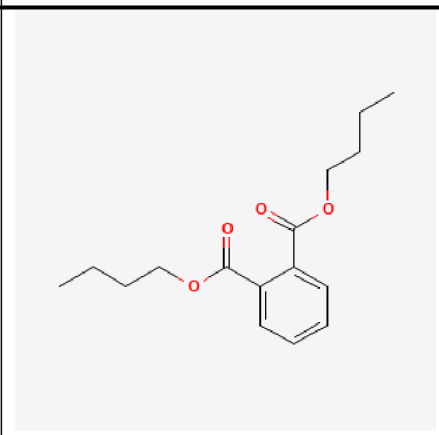
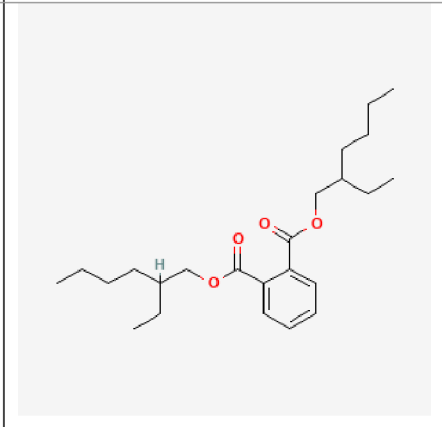
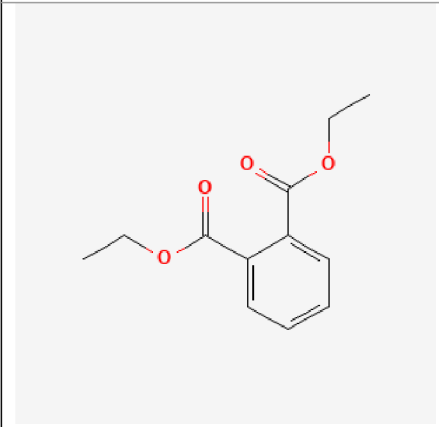
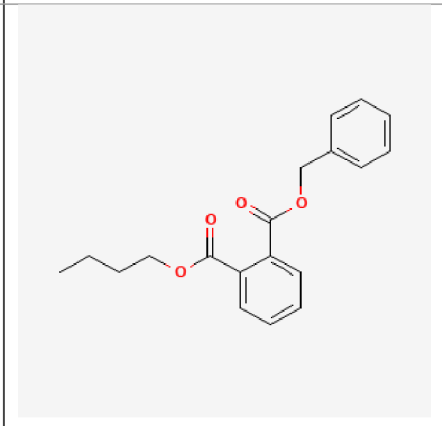
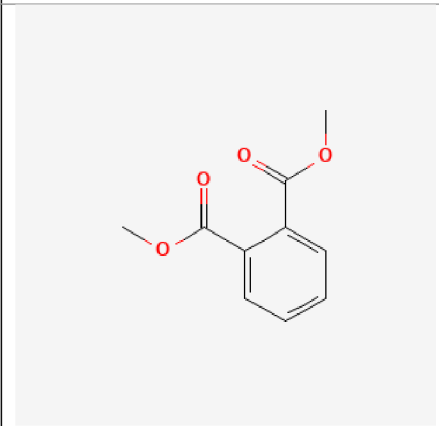
Příloha 2a – Naměřené hodnoty DEHP a DnBP v Moravskoslezském kraji

Příloha 2b – Naměřené hodnoty DiNP a DEP v Moravskoslezském kraji

Příloha 3 – Průměrný biokoncentrační faktor pro tři velikostní skupiny zooplanktonních organismů

Příloha 4 – Porovnání adsorbentů a jejich sorpční kapacity a doby vyrovnání

Příloha 1 – Chemická struktura vybraných ftalátů (Zdroj: National Library of Medicine 2023)

Název ftalátu	Struktura	Název ftalátu	Struktura
DiNP		DBP	
DEHP		DEP	
BBP		DMP	

Příloha 2a – Naměřené hodnoty DEHP a DnBP v Moravskoslezském kraji (Upraveno dle Růžičková et al. 2016)

Lokalita	DEHP [ng.m ⁻³]				DnBP [ng.m ⁻³]			
	Zima 2013	Léto 2014	Přechodné období	Zima 2014	Zima	Léto	Přechodné období	Zima 2014
Ostrava-Radvanice	0,20	3,57	1,26	5,74	8,76	4,57	0,47	0,95
Ostrava-Mariánské Hory	1,75	0,53	1,36	6,85	158,90	2,10	0,52	0,32
Ostrava-Poruba	0,20	4,00	0,20	0,20	1,92	0,91	0,73	0,40
Karviná	0,20	2,57	1,00	0,20	< 0,4	2,60	0,72	0,36
Havířov	0,20	1,86	0,20	2,15	< 0,4	< 0,4	0,20	0,40
Třinec	0,20	4,35	1,26	0,35	18,91	1,02	0,81	0,14
Třinec-Oldřichovice	0,20	5,64	1,63	0,08	88,74	0,44	< 0,4	0,48
Frýdek-Místek	0,20	2,58	0,20	1,43	< 0,4	0,67	< 0,4	0,40
Ostravice	0,20	1,52	1,14	0,21	< 0,4	< 0,4	< 0,4	0,28
Hradec nad Moravicí	0,20	1,83	0,19	9,72	0,44	2,35	< 0,4	0,56

Příloha 2b – Naměřené hodnoty DiNP a DEP v Moravskoslezském kraji (Upraveno dle Růžičková et al. 2016)

Lokalita	DiNP [ng.m ⁻³]				DEP [ng.m ⁻³]			
	Zima 2013	Léto 2014	Přechodné období	Zima 2014	Zima	Léto	Přechodné období	Zima 2014
Ostrava-Radvanice	1,30	1,30	1,30	36,08	0,15	0,65	5,94	0,15
Ostrava-Mariánské Hory	4,92	1,30	3,16	1,30	0,15	0,15	0,20	2,19
Ostrava-Poruba	1,39	1,30	1,30	1,38	5,71	0,23	1,75	0,15
Karviná	26,2	1,30	1,30	1,32	26,20	0,98	1,25	0,15
Havířov	1,30	1,30	10,59	1,98	0,15	0,17	0,35	6,46
Třinec	24,4	1,30	1,30	0,16	0,15	0,36	1,24	0,15
Třinec-Oldřichovice	9,27	1,30	0,46	0,31	0,15	0,15	1,36	0,28
Frýdek-Místek	1,30	1,30	8,20	0,53	0,15	0,41	0,51	4,99
Ostravice	22,02	0,30	1,30	1,30	1,64	0,15	1,10	0,15
Hradec nad Moravicí	1,30	1,00	1,57	1,30	50,26	0,15	0,15	3,43

Příloha 3 – Průměrný biokoncentrační faktor pro tři velikostní skupiny zooplanktonních organismů (Upraveno dle Schmidt et al. 2021)

Látka	Průměrný BCF pro velikost organismu:		
	150–500 μm	500–1000 μm	> 1000 μm
DMP	32 800	3 400	7 800
DEP	518	523	697
DnBP	5 400	3 800	5 700
DiBP	979	275	690
BzBP	30 500	29 400	26 700
DEHP	6 900	5 900	13 200
DnOP	55 700	47 100	100 000

Příloha 4 – Porovnání adsorbentů a jejich sorpční kapacity a doby vyrovnání (Upraveno dle Shaida et al. 2018)

Adsorbent	Sorpční kapacita [mg DEP.g⁻¹ adsorbentu]	Doba vyrovnání	Zdroj
Magnetický zeolit/Fe₃O₄	206,10	40 min	Mesdaghinia et al. 2017
Magnetický oxid grafenu	8,71	5 min	Yin et al. 2014
Chitosanová perlička	0,19	6 h	Chen & Chung 2006
Chitosan/Mo	2,64	6 h	Chen & Chung 2007
Chitosan/α-CD	2,82	6 h	Chen et al. 2007
Aktivní uhlí	-	2 h	Shaida et al. 2018
Odpadní uhlík na bázi katexové pryskyřice	568,18	-	Shi et al. 2014
Vícetěnné uhlíkové nanotrubičky	62,10	-	Den et al. 2006
Magnetický kompozit Fe-C	120,50	6 h	Shi et al. 2014
Kompozit uhlí/chitosan	42,67	4 h	Shaida et al. 2018