

PROBLEMA REZIDUURILOR DE FTALAȚI ÎN PRODUSE VINICOLE

Acad. *Gheorghe DUCA*,
Acad. *Boris GAINA*,
Prof., dr.hab. *Rodica STURZA*

THE PROBLEM OF PHTHALATES RESIDUES IN WINE PRODUCTS

The problem of population exposure to phthalates contamination is a major concern to international regulatory bodies, but also non-governmental organizations, environmentalists, etc. The rejection by Rospotrebnadzor of some Moldovan wine lots, under the pretext that it contains dibutyl phthalate, has caused not only material damage to Moldovan producers, but also enormous moral damage, with direct impact on the reputation of Moldovan wine industry.

The article examines the issue of phthalates in general, the regulation of the problem at the national and international levels, possible ways of contamination of foodstuffs and the possibility to reduce these factors

Introducere

Ftalații reprezintă o clasă de produse chimice, constituite dintr-un inel benzenic și două grupări carboxilice în poziția *orto*- (figura 1), care se utilizează extrem de larg, fiind în special folosiți drept plastificali – adaosuri la substanțele polimerice (mase plastice, cauciucuri, vopsele), menite să le imprime polimerilor (PVC) plasticitate, extensibilitate și rezistență la rupere. Acestea reprezintă 90 la sută din producția mondială de ftalați, ceea ce echivalează cu circa 3 mln tone/an. Alte 10 procente din producția mondială de ftalați se folosesc drept solvenți, denaturanți pentru alcool, în produsele cosmetice, de parfumerie, pesticide etc.

Ftalații nu sunt legați chimic în matricea polimerului. Prin urmare, ei pot să migreze în lichidul ce vine în contact cu acesta sau chiar să treacă în aer. Solubilitatea ftalaților în apă este foarte redusă. Pentru dibutilftalat (DBP), spre exemplu, solubilitatea în apă constituie doar 0,1 procente. Migrarea lor este accelerată în prezența grăsimilor și a alcoolului, acestea contribuind la o solubilizare mai importantă a ftalaților.

Expunerea la ftalați nu este întotdeauna

problematică, deoarece unii dintre ei nu sunt recunoscuți drept toxici (di-isodécyle DIDP, di-isononyle DINP) și se utilizează pe larg în diverse dispozitive medicale (figura 1).

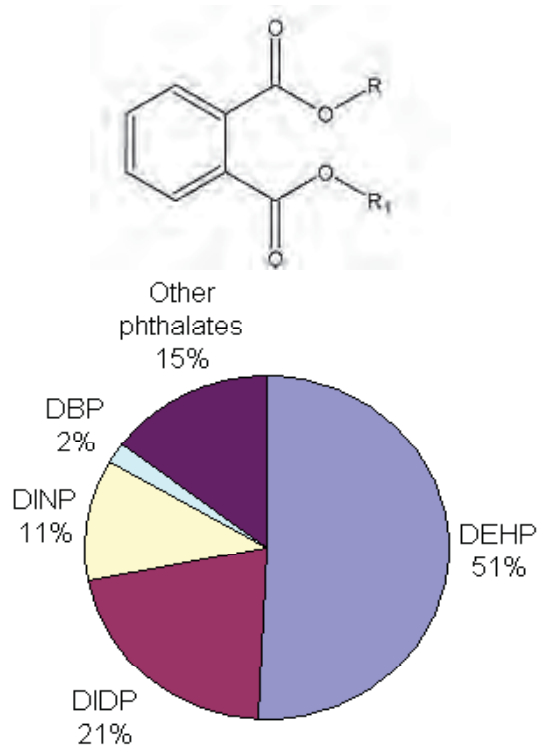


Figura 1. Utilizarea ftalaților ca plastificali

Producția anuală de dibutilftalat (DBP) în Europa este de 26 000 t, iar consumul – de 18 000 t¹. DBP se folosește preponderent în următoarele domenii:

- *Construcția mașinilor* (plastifiant și solvent pentru vopsele și lacuri pe bază de nitroceluloză);
- *Materiale de construcție* (mastică, agenți surfactanți, materiale pentru acoperirea suprafețelor interne și externe, fibre din sticlă etc.);
- *Industria textilă* (lubrificali pentru fibre textile, component al vopselelor pentru textile);
- *Liant pentru rășinile acetovinilice*;
- *Agent anti-spumant pentru insecticide*;
- *Adeziv pentru hârtie etc.*

Rata de expunere. Mulți cercetători atestă că rata de expunere la contaminare cu ftalați în majoritatea cazurilor este sub limita dozei zilnice tolerabile (DZT) [1-6]. Dar deoarece ftalații sunt omniprezenți, este destul de dificil de a determina cu exactitate doza expunerii. Potrivit unui studiu internațional [5], acest indice se situează în următoarele limite (tabelul 1). Femeile și copiii mici sunt cei mai expuși.

Tabelul 1

Doza zilnică de expunere la ftalați pentru diferite categorii de populație¹

| Categorია/ vârsta | Categoriile de vârstă | | | | |
|--|-----------------------|---------------|----------------|-----------------|-------------------|
| | Copii 0-1 | Copii 1- 3 | Copii 4- 10 | Femei 18- 20 | Bărbați 18- 80 |
| Doza zilnică, <i>μg /kg GC</i> | 55- 380 | 20- 183 | 5- 54 | 8- 124 | 8- 92 |

¹GC – greutate corporală,

Căile de contaminare. Căile principale de contaminare cu DBP sunt:

- prin inhalare;
- prin ingestie, în formă de alimente și apă contaminate;
- prin folosirea produselor de igienă, cosmetice, parfumuri etc.;
- prin folosirea obiectelor din PVC (jucării, mânuși, recipiente din PVC etc.);
- prin diverse dispozitive medicinale (medicamente în capsule, aparate de perfuzie, dispozitive de transfuzie a sângelui etc).

În opinia experților, contaminarea prin inhalare și prin ingestie deține un rol primordial. Cercetătorii olandezi arată că în apa de ploaie conținutul de DBP variază între 0,280-0,880 $\mu\text{g/l}$ [14]. În Suedia se estimează că circa 75 la sută din cele 200 t de DBP, utilizate anual, sunt eliminate în atmosferă (lacuri și vopsele, în special). Ulterior o bună parte poate fi inhalată, iar alta, după ploaie, nimerește în lanțul alimentar. Conținutul de DBP, bunăoară, în apa râului Sena (în regiunea or. Paris, Franța) după ploaie depășește de 5-7 ori conținutul de DBP, înregistrat pe timp secetos [8].

Riscul de contaminare cu ftalați prin ingestie.

Pentru că sunt liposolubili, ftalații au tendința de a se concentra în alimentele bogate în grăsimi, precum untul, laptele, brânzeturile. Acestea reprezintă calea cea mai probabilă de contaminare alimentară a populației cu reziduuri de ftalați. Un studiu american a demonstrat că materialele de ambalaj pierd anual 1 procent din conținutul total de ftalați când sunt în contact cu alimentele și cca 0,1 procente când sunt în contact cu aerul [14]. Pentru DBP, cercetătorii din Canada (IPCS și Health Canada) au stabilit, că doza zilnică ingerată variază între 1,9 și 7,0 $\mu\text{g/kg GC/ zi}$ (greutate corporală pe zi), acestea provenind aproape în exclusivitate din alimentele cu un conținut sporit de grăsimi [12].

Efectul fiziologic și metabolismul ftalaților.

Ftalații sunt considerați substanțe nocive de gradul 3 (moderat toxice) care pot produce următoarele

efecte (pe termen scurt): alergii, astm etc. Expunerea pe termen lung poate să conducă la perturbări ale sistemului nervos și endocrin, sporirea riscului de cancer, anomalii ale dezvoltării la copii etc. [6-10]. Ftalații sunt considerați bioacumulabili, fiind limitați prin biodegradare, de aceea pot să se acumuleze în sol, apă și în plante, sporind riscul contaminării prin lanțul alimentar [11-12].

Ftalații sunt produse liposolubile de o stabilitate înaltă care se absorb ușor pe cale orală și respiratorie, mai puțin pe cale cutanată. În organism se distribuie rapid în țesutul adipos, în plămâni și ficat. Cercetările efectuate pe animale de laborator au arătat că eliminarea ftalaților din organism se produce printr-un mod bi-compartimental, a doua fază de eliminare fiind destul de îndelungată, ceea ce se explică prin existența unui ciclu entero-hepatic [13-15]. Diftalații sunt supuși unei etape de hidroliză enzimatică cu formarea metabolitului monosubstituit, a unui alcool primar și a hexanolului cu substituent în poziția 2. Spre exemplu: DEHP generează MEHP mono(ethylhexyl) ftalat, 3-octanol și 2-ethylhexanol (2-EH), care ulterior se oxidează în acid 2-ethylhexanoic (2-EHA). 2-EHA prezintă, la rândul său, un metabolit toxic foarte activ. Activitatea hidrolitică este asigurată de lipaze și esteraze (enzime pancreatice și plasmatic).

Doze de referință și clasificare

Pentru mediu. Diferite țări au adoptat, pentru o categorie de ftalați, dispoziții legale și recomandări referitoare la nivelul maxim tolerabil de expunere la acțiunea lor (tabelul 2).

Tabelul 2.

Reglementarea expunerii la acțiunea unor ftalați și clasificarea lor

| Compuși | Valori limită de expunere ¹ | Clasificare ² |
|------------------------|---|---|
| DMP-dimetil ftalat | 5 $\text{mg}\cdot\text{m}^{-3}$ (USA, Franța) | |
| DEP-dietil ftalat | 5 $\text{mg}\cdot\text{m}^{-3}$ (USA, Franța) | |
| DBP-dibutil ftalat | 5 $\text{mg}\cdot\text{m}^{-3}$ (USA, Franța) 5 $\text{mg}\cdot\text{m}^{-3}$ (Irlanda, Anglia) 3 $\text{mg}\cdot\text{m}^{-3}$ (Suedia, Danemarca) | N; R50 T; Repr. Cat.2; R61 Repr. Cat.3; R62 28e ATP (2001) |
| BBP-benzilbutil ftalat | 5 $\text{mg}\cdot\text{m}^{-3}$ (Suedia, Danemarca) 5 $\text{mg}\cdot\text{m}^{-3}$ (USA, Franța) | N; R50-53 T; Repr. Cat.2; R61 Repr. Cat.3; R62 29e ATP (2004) |
| DEHP-etilhexil ftalat | 5 $\text{mg}\cdot\text{m}^{-3}$ (USA, Franța) 10 $\text{mg}\cdot\text{m}^{-3}$ (Germania) 10 $\text{mg}\cdot\text{m}^{-3}$ (STEL3 USA) | 5 $\text{mg}\cdot\text{m}^{-3}$ (USA, Franța); 10 $\text{mg}\cdot\text{m}^{-3}$ (Germania) 10 $\text{mg}\cdot\text{m}^{-3}$ (STEL3 USA) |

1. VME: TLV-TWA (Threshold Limit Value-Time Weight Average). Reprezintă valorile medii calculate pentru 8 h pe zi și 40 h pe săptămână.

2. Clasificarea din anexa Directivei europene 67/548/CEE – N: toxic pentru mediul ambiant; R50-53: foarte toxic pentru mediul acvatic; R50: foarte toxic pentru organisme acvatice; T: toxique. Repr. Cat.2; R60: poate afecta fertilitatea; Repr. Cat.2; R61: riscuri în timpul sarcinii; Repr. Cat.3; R62: riscuri posibile pentru fertilitate; Xn: nociv pentru specia umană; R22: nociv în cazul ingestiei.

3. STEL: Short-Term Exposure Limit ou valeurs limites d'exposition de courte durée. Reprezintă concentrațiile medii la care poate fi expusă persoana nu mai mult de 15 min. pe zi.

La 16 decembrie 2008, a fost stabilită limita maximă tolerabilă de 1,3 µg/L DEHP pentru toate apele de suprafață (directiva 2008/105/CE). Alți doi ftalați – DBP și BBP figurează pe lista prioritară a Agenției Europene de Produse Chimice (ECHA) privind stabilirea LMT.

Conform ГН 2.1.5.1315-03 și modificării ГН 2.1.5.2280-07 «ПДК химических веществ в воде водных объектов питьевого и культурно-бытового водопользования», pentru apa potabilă în Federația Rusă limita pentru DBP este stabilită de 0,2 mg/l.

Pentru alimente: Autoritatea europeană de securitate a alimentelor (EFSA) a fixat doza zilnică tolerabilă (DZT) pentru următorii esteri ai acidului ftalic :

10 µg/kg GC/ zi pentru DBP (EFSA Journal 2005, 242),

500 µg/kg GC/ zi pentru BBP (EFSA Journal 2005, 241),

50 µg/kg GC/ zi pentru le DEHP (EFSA Journal 2005, 243).

Pentru alți ftalați, precum DEP, DMP și DOP doza zilnică tolerabilă nu a putut fi stabilită de către EFSA.

Pentru obiectele, destinate contactului cu produsele alimentare. BBP și DBP nu sunt autorizate pentru compoziția vopselelor și a lacurilor aplicate peliculelor de celuloză regenerată, care pot veni în contact cu alimentele (*Directiva 2004/14/CE din 29 ianuarie 2004*).

Utilizarea DBP, BBP și DEHP în materiale din plastic și alți polimeri destinați contactului cu produsele alimentare este reglementată conform directivei europene 2007/19/CE din 02 aprilie 2007 de modificare a Directivei 2002/72/CE

privind materialele și obiectele din material plastic destinate să vină în contact cu produsele alimentare și a Directivei 85/572/CEE a Consiliului de stabilire a listei de simulanți utilizați pentru testarea migrării constituenților materialelor și obiectelor din material plastic care vin în contact cu produsele alimentare.

Reglementare Federația Rusă. Conținutul de DBP este reglementat în Federația Rusă prin documentul normativ ГН 2.3.3.972-00 «ПДК химических веществ, выделяющихся из материалов, контактирующих с пищевыми продуктами», limita de admisibilitate fiind <0,01 mg/kg.

Reglementare Republica Moldova. În țara noastră conținutul de DBP (sau alți ftalați) nu se reglementează în produse alimentare nici la momentul actual, nici în perspectivă (HG nr. 520 din 22.06.2010 *Cu privire la aprobarea Regulamentului sanitar privind contaminanții din produse alimentare*).

Reglementarea conținutului de DBP nemijlocit în produsele alimentare. Nu este stabilită nicio limită, deoarece acesta este un contaminant, care *apriori* nu ar trebui să fie prezent în alimente. Dar pe baza informațiilor noi legate de evaluarea riscurilor substanțelor evaluate și de nevoia de adaptare la progresele tehnice și la normele actuale de calculare a migrării, a fost aprobată Directiva 2007/19/CE, care implică verificarea respectării limitelor de migrare specifice (LMS) ale simulantului D pentru aditivii autorizați și facilitatori ai polimerizării (PPA).

Se introduce conceptul barierei funcționale din plastic, și anume prezența unei bariere în materialele sau obiectele din plastic care previne sau reduce migrarea din spatele barierei respective în alimente. Numai sticla și anumite metale pot să asigure o blocare completă a migrării. Plasticul reprezintă o barieră parțial funcțională cu proprietăți și o eficiență care trebuie evaluate și care pot să faciliteze reducerea migrării substanțelor sub anumite LMS sau sub o limită de detecție. Ținând seama de dificultățile tipului de analiză afectat de o toleranță analitică mare, trebuie să se stabilească **un nivel maxim de 0,01 mg/kg dintr-o substanță neautorizată printr-o barieră funcțională din plastic, pentru alimente sau simulanți de alimente.**

Migrarea substanțelor prevăzute în alimente sau în simulanți nu poate să depășească 0,01 mg/kg, măsurate cu siguranță statistică printr-o

metodă de analiză, în conformitate cu articolul 11 din Regulamentul (CE) 882/2004.

Limita de migrare specifică (LMS) se exprimă întotdeauna ca o concentrație în alimente sau simulanți. Aceasta se aplică unui grup de compuși, în cazul în care compușii sunt înrudiți structural sau toxicologic, în special izomeri sau compuși din același grup funcțional, și include transferul posibil de compensare.

Totuși, pentru esterul dibutilftalat, se stabilește **LMS = 0,3 mg DBP/kg de simulant de aliment.** În cazul vinului drept simulant de alimente servește soluția de 15 procente de etanol.

Recomandări OIV. Nu există pentru moment. Au fost desfășurate mai multe proiecte și ante-proiecte, dar recomandări nu au fost formulate, la fel ca și pentru reziduurile de pesticide:

Projets de résolution concernant les LIMITES de certains produits, en ETAPE 6

10.1. Résidus de produits phytosanitaires

OENO/SCMA/01/203 FR

OENO/SCMA/01/203 add.1

12. Avant-Projets de résolution concernant les LIMITES de certains produits, en ETAPE 2

12.1. Limites en Phtalates dans les vins.

Căile posibile de contaminare a produselor alimentare cu ftalați. Căile posibile de contaminare, în ordinea descreșterii probabilității de contaminare a alimentelor, sunt:

- în procesul de producere, și anume în urma contactului:

a) cu materialele din cauciuc (nedestinate contactului cu produsele alimentare)

b) cu materiale plastice (nedestinate contactului cu produsele alimentare)

c) cu suprafețe vopsite

d) cu unele materiale adjuvante:

- la îmbuteliere/ambalare, în special la cald;

- din materia primă, dacă:

- mediul este contaminat;

- DBP intră în componența pesticidului utilizat;

- materia primă a fost în contact cu recipientele din plastic.

Această listă poate fi continuată, deoarece lista obiectelor ce conțin ftalați este imensă.

Proveniența ftalaților poate să difere de la un lot de produs la altul.

Diminuarea riscurilor de contaminare a produselor alimentare, inclusiv a celor viticole, cu ftalați. Potrivit regulamentelor sanitare nr.

03.3.3.51 din 21.08.2003 *Normative tehnice de migrare a elementelor toxice din confecțiile care contactează cu produsele alimentare și metodele de determinare* și nr. 06.10.3.67 din 22.12.2004 *Reguli și norme sanitaro-epidemiologice pentru materialele folosite în sectorul alimentar*, utilizarea dibutilftalatului în materialele și obiectele destinate să vină în contact cu produsele alimentare este interzisă. Nu se admite nici migrația dibutilftalatului din astfel de materiale.

Actualmente se află în examinare proiectul HG *Regulament sanitar privind materialele și obiectele destinate să vină în contact cu produsele alimentare*, care transpune prevederile Regulamentului CE nr.1935/2004 din 27 octombrie 2004 privind materialele și obiectele destinate să vină în contact cu produsele alimentare. Acesta prevede, că *Ministerul Sănătății, în perioada 2011-2012, va elabora și aproba, în modul stabilit, Regulamente sanitare vizând cerințele specifice pentru materiale și obiectele active și inteligente destinate să vină în contact cu produsele alimentare.*

Directiva nr. 2007/19/CE *Impact asupra materialelor din plastic (PVC) care pot veni în contact cu produsele alimentare*, intrată în vigoare în UE din 1 iulie 2008, este una specifică, prevăzută de către Regulamentul CE nr.1935/2004 din 27 octombrie 2004. Ea interzice fabricarea și importul produselor PVC destinate contactului cu produsele alimentare, în componența cărora intră ftalați, stabilește limitele globale și specifice de migrare și modul de testare a acestora.

Astfel, aderarea la Directiva nr. 2007/19/CE, care transpune prevederile Regulamentului CE nr.1935/2004 din 27 octombrie 2004 privind materialele și obiectele destinate să vină în contact cu produsele alimentare, ar permite diminuarea gradului de contaminare a produselor alimentare cu reziduuri de ftalați.

Dar aceasta este doar o parte a problemei, care ține de autorități.

Cum responsabilitatea majoră pentru inofensivitatea produsului ține de producător, este necesar ca acesta să-și analizeze fluxul tehnologic, toate elementele care ar putea să conducă la contaminarea produsului, și să le excludă. Este timpul ca sistemele managementului calității, care sunt implementate în majoritatea întreprinderilor din sectorul agroalimentar, inclusiv cele viticole, să devină funcționale și să-și justifice aplicarea, deoarece în cazul contaminanților, precum sunt ftalații, sursa contaminării va fi întotdeauna diferită de la un caz la altul.

Bibliografie

1. CE: The Scientific Committee on Medicinal Products and Medical Devices: Opinion on Medical Devices Containing DEHP Plasticized PVC. EU RA DBP 2004.
2. Communication 2006/C 90/04 du 13 avril 2006 de la commission européenne.
3. CEJRC Institute of health and Consumer protection Toxicology and chemical substance. Phthalates Risk assessment report – 2008.
4. CEHRH. Center for the Evaluation of Risks to Human Reproduction. NTPCERHR expert panel.
5. CSTEE. Scientific Committee on Toxicity, Ecotoxicity and the Environment. Opinion on the results of a second risk assessment of phthalates in human health part. Brussels: European Commission; 2004.
6. T. Lovekamp-Swan, B.J. Davis, Environ. Health Perspect. 111 (2003) 139.
7. Caroline Sablayrolles, Mireille Montréjaud-Vignoles, David Benanou, Lucie Patria, Michel Treilhou . Development and validation of methods for the trace determination of phthalates in sludge and vegetables. Journal of Chromatography A, 1072 (2005) 233–242.
8. Barnabé S, Beauchesne I, Cooper DG, Nicell JA. Plasticizers and their degradation products in the process streams of a large urban physicochemical sewage treatment plant. Water Res 2008, 42: 153- 162.
9. Becker K, Seiwert M, Angerer J, Heger W, Koch HM, Nagorka R, Roßkamp E, Schlüter C, Seifert B, Ullrich D. Phthalate in urine of children and in house dust. Int J Hyg Environ Health 2004, 207: 409 - 417.
10. Berman T, Hochner-Celnikier D, Calafat AM, Needham LL, Amitai Y, Wormser U, Richter E. Phthalate exposure among pregnant women in Jerusalem, Israel: results of a pilot study. Environ Int 2009, 35 : 353 - 357.
11. Montuori P, Jover E, Morgantini M, Bayona JM, Triassi M. Assessing human exposure to phthalic acid and phthalate esters from mineral water stored in polyethylene terephthalate and glass bottles. Food Addit Contam Part A 2007, 25: 511 - 518.
12. Meeker JD, Calafat AM, Hauser R. Di(2-ethylhexyl) Phthalate Metabolites May Alter Thyroid Hormone Levels in Men. Environ Health Perspect 2007, 115: 1029 - 1034.
13. Peakall DB. Phthalate esters: occurrence and biological effects. Residue Rev 1975, 54: 1 - 41.
14. Peijnenburg WJGM, Struijs J. Occurrence of phthalate esters in the environment of the Netherlands. Ecotoxicol Environ Safe 2006, 63: 204 - 215.



Elizabeth Ivanovsky. *Schiță din natură*, aa 1920