

TĚŽKÉ KOVY A FTALÁTY VE VÝROBCÍCH PRO DĚTI — MEZERY V LEGISLATIVĚ



©Arnika – Toxické látky a odpady

prosinec 2016



Těžké kovy a ftaláty ve výrobcích pro děti

-

mezery v legislativě

Ing. Petr Válek



Tato studie vznikla za finanční podpory Ministerstva životního prostředí a hlavního města Prahy. Obsah studie nemusí vyjadřovat stanoviska dárců.


Ministerstvo životního prostředí



Úvod

Arnika dlouhodobě sleduje kvalitu výrobků prodávaných na českém, potažmo evropském trhu z hlediska obsahu řady problematických látek. V případě nutnosti upozorňuje na nevhodnou legislativu, která dostatečně nereflektuje současný stav poznání, a snaží se kompetentní autority přesvědčit o její nápravě. Nedílnou součástí tohoto snažení je i zvýšení informovanosti spotřebitelů, jako hlavních hybatelů možných změn.

Vyvíjející se dětský organizmus je v současném „syntetickém“ světě vystaven působení řady potenciálně nebezpečných látek. Těžké kovy olovo (Pb) a kadmium (Cd), stejně tak jako ftaláty, nepatří sice mezi jediné, ale zato velmi vážné hrozby.

Základem evropské legislativy na ochranu zdraví dětí mimo jiné i před nebezpečnými toxickými látkami je evropská směrnice 2009/48/ES o bezpečnosti hraček. Tato norma nahrazuje směrnicí Evropského společenství 88/378/EEC z května 1988, která poprvé sjednotila a stanovila základní požadavky na dětské hračky prodávané na území tehdejších členských států, charakterizované dnes již známým označením CE. Směrnice z roku 1988 za hračku považovala jakýkoliv výrobek nebo materiál přímo určený ke hře dětí mladších 14 let a upravovala řadu technických, fyzikálních i chemických parametrů takovýchto hraček. Z hlediska obsahu Pb a Cd zde byla stanovena maximální hladina biologické dostupnosti na dítě a den, kdy rozpustná forma těchto látek nesměla překročit 0,6 µg respektive 0,7 µg pro Cd a Pb.

V současnosti platná legislativa je při srovnání s předcházející normou daleko přísnější. Za hračku je považován jakýkoliv výrobek navržený nebo určený, výlučně či nevýlučně, ke hraní dětem mladším 14 let. Přístupné části hračky nesmí obsahovat tzv. CMR látky, tedy látky karcinogenní, mutagenní a reprotoxické, limitován je obsah 19 těžkých kovů včetně Pb a Cd, zakázáno je také 55 alergenních látek a 11 dalších musí být v případě přítomnosti uvedeno na obale.

Pro těžké kovy jsou stanoveny tzv. migrační limity, tedy množství kovu, které za normovaných podmínek přejde do zkušebního roztoku. Různé migrační limity jsou stanoveny u suchých nebo tekutých materiálů. Samostatnou kategorií je také migrace těžkých kovů ze seškrábnutých materiálů z povrchu hračky. Migrační limity těžkých kovů uváděné touto směrnicí se nevztahují na výrobky, u kterých je jasně vyloučeno jakékoli nebezpečí v důsledku sání, olizování, polykání nebo dlouhodobého styku s pokožkou.

Významným milníkem v obecné regulaci řady toxických látek na území Evropské unie je možné nazývat přijetí směrnice Evropského parlamentu a Rady (ES) 1907/2006 z 18. prosince 2006 o registraci, evaluaci a autorizaci chemických látek – tzv. REACH, jejímž cílem je do roku 2020 zajistit používání pouze známých chemických látek a to způsobem, který nepoškozuje životní prostředí a zdraví člověka. V příloze XVII jsou uvedeny zakázané látky, najdeme zde Pb, Cd i některé ftaláty.

Množství Cd je limitováno ve výrobcích z organických polymerů, v barvách a v několika dalších aplikacích jako součást slitin na úroveň 0,01 hm. %. K 1. 6. 2016 vešlo v účinnost nové legislativní opatření (EU) 2015/628 doplňující stávající restriktce použití Pb a jeho sloučenin v rámci nařízení REACH. Obsah Pb je nyní limitován ve špercích a ve výrobcích běžně dostupných široké veřejnosti, u kterých existuje pravděpodobnost, že mohou být jako celek, nebo jen část, vkládány dětmi do úst. Novelizace se opírá o návrh Švédska z roku 2012, který poukazuje na riziko uvolňování Pb z předmětů

běžné potřeby, kterému jsou díky svému chování (vkládání předmětů do úst) vystaveny zejména děti mladší 36 měsíců (Swedish Chemicals Agency, 2012).

Obecné povědomí o zdravotních rizicích ftalátů zvýšila jako jedna z prvních v mezinárodní kampani organizace Greenpeace již v roce 1997. Kampaň byla zaměřena na obsah ftalátů v hračkách z PVC a tehdy změřené hodnoty se běžně pohybovaly na úrovni 50 % hmotnosti výrobku. V roce 1999 byl rozhodnutím Komise ES 815/1999 přijat zákaz použití šesti ftalátů: diisononyl ftalát (DINP), di(2-ethylhexyl) ftalát (DEHP), dibutyl ftalát (DBP), diisodecyl ftalát (DIDP), di-n-oktyl ftalát (DNOP) a butylbenzyl ftalát (BBP) v hračkách a předmětech pro péči o děti určené pro vkládání do úst dětmi do 3 let vyrobené z měkčeného PVC obsahující jednu nebo více těchto látek.

V roce 2007 byl pak zákaz rozšířen a zapracován do nařízení REACH. Těchto 6 ftalátů je uvedeno na seznamu zakázaných látek přílohy XVII. Ftaláty DEHP, DBP a BBP nesmí být přítomny v jakýchkoliv hračkách a předmětech určených pro péči o dítě bez věkového omezení. Maximální povolené množství nesmí překročit 0,1 hm. %. Ftaláty DiNP, DiDP a DNOP pak nesmí být přítomny ve větším množství než 0,1 hm. % v hračkách a předmětech určených pro péči o děti, které mohou být dětmi vkládány do úst a to taktéž bez věkového omezení.

Již v roce 2011 navrhovalo Dánsko na území Evropské unie úplný zákaz čtyř nejrizikovějších ftalátů DEHP, BBP, DBP a DIBP. Zákaz se měl týkat většiny doposud neregulovaného zboží každodenní potřeby, které je hlavním zdrojem ftalátů pro širokou veřejnost. Tento návrh byl v roce 2012 Evropskou chemickou agenturou (ECHA) zamítnut jako neopodstatněný. Nový a přepracovaný návrh je v současnosti opět v přezkumném řízení ECHA. Regulace se má týkat všech výrobků pro použití ve vnitřním prostoru a všech výrobků pro použití ve venkovním prostoru, které přicházejí do kontaktu s kůží, nebo sliznicí (ECHA, 2016). Dánská strana předpokládá, že regulace vejde v účinnost v roce 2020.

Díky nařízení REACH a řadě dalších předpisů dochází k postupné eliminaci desítek rizikových látek ve výrobcích a materiálech každodenní potřeby. **Uvědomujeme si složitost procesu vedoucího k zprůsnění limitů nebo i zákazu určité látky, zejména obtížné vyjednávání s výrobci. Na druhou stranu, legislativa by měla reflektovat aktuální stav vědeckého poznání, nenechat se zviklat krátkodobými benefity a z dlouhodobé perspektivy upřednostňovat zdraví všech skupin obyvatel.**

První část: Těžké kovy v porcelánovém nádobí a skleničkách s potiskem

Olovo a kadmium se v přírodě vyskytují v zemské kůře, kde tvoří součást rud s řadou pro člověka využitelných vlastností. Na druhou stranu toxicita těchto těžkých kovů v mnoha případech převáží benefity a v moderních společnostech musí převládnout snaha o omezení používání, či jejich úplné nahrazení ve většině oborů lidské činnosti.

V sedmdesátých letech minulého století započala snaha o snižování úniků těžkých kovů do životního prostředí a jejich přítomnosti v předmětech denní potřeby. I přes četné výjimky dochází v Evropě k postupnému omezování použití Pb a Cd v nejrůznějších aplikacích. Významným milníkem byl nepochybně zákaz používání olovnatého benzinu nařízením 98/70/EC (EFSA, 2012a, b).

V Evropském hospodářském prostoru je v současnosti použití těchto kovů upraveno směrnicí 94/62/ES o obalech a obalových odpadech, nařízením ES 1935/2004 o materiálech a předmětech určených pro styk s potravinami, směrnicí 2009/48/ES o bezpečnosti hraček a směrnicí 2011/65/EU o omezení používání některých nebezpečných látek v elektrických a elektronických zařízeních.

V neposlední řadě jsou pak Cd i Pb zařazeny do přílohy XVII nařízení REACH (ES 1907/2006) o registraci, hodnocení, povolování a omezování chemických látek, která zavádí následující omezení. Celkové množství Cd je upravováno v plastech, barvách, svářečském materiálu, špercích a v kovových součástech podrobně specifikovaných výrobků. **Maximálně přípustný obsah Cd se dle předmětu pohybuje v rozmezí 0,01–0,1 hm. %. Maximální celkový obsah Pb byl donedávna zaveden pouze u šperků, od 1. 6. 2016 ale došlo k rozšíření jeho platnosti také na běžně dostupné předměty, u kterých existuje pravděpodobnost, že i přes normální a rozumné používání mohou být dětmi vloženy do úst. Jedná se o předměty, nebo jejich části, jejichž velikost nepřesahuje 5 cm. Celkový obsah Pb nesmí v obou případech překročit 0,05 hm. %.**

Olovo

Mezi hlavní antropogenní zdroje Pb v prostředí je možné zařadit těžbu, spalování fosilních paliv, slévárenský, strojírenský a zbrojařský průmysl, výrobu baterií, pigmentů, pesticidů a hnojiv, ale také spalování tuhého komunálního odpadu (Flora et al., 2012; Trebichavský et al., 1998). Mezi významné zdroje Pb v prostředí patří také v minulosti běžné používání olovených trubek na rozvody pitné vody (ATSDR, 2007).

Pb má vysokou schopnost bioakumulace (Spehar et al., 1978). **Není známa žádná hranice, kdy by jeho příjem byl pro člověka bezpečný** (Flora et al., 2012). Má **negativní vliv primárně na centrální nervovou soustavu**. Především u dětí byl i při nízkých dávkách zaznamenán **častější výskyt poruch chování a pokles intelektu** (EPA, 2014). Dále může vést expozice Pb **k poškození jater, ledvin a krvetvorby** (Kalia & Flora, 2005). Akutní otrava je poměrně vzácná a bývá nejčastěji spojována s toxickým pracovním prostředím. **Chronická otrava Pb je mnohem častější a projevuje se zvracením, průjmami, bolestmi hlavy či břicha. Při těžké intoxikaci dochází k poškození kostní dřeně, obrně periferních nervů a k mozkovým poruchám, které mohou vyústit až v kóma** (Pearce, 2007).

Běžná evropská populace je Pb vystavena především skrze pitnou vodu a potraviny. Obiloviny patří mezi nejproblémovější komoditu. V menší míře pak Pb proniká do organismu ze vzduchu, prachu, či půdy. Toto ale nemusí platit u dětí, u kterých, vzhledem k potřebě věci nejen osahávat či očichávat, ale i chutnat, bývá jejich organismus více vystaven působení Pb právě z prachu, písku nebo půdy než ten dospělý. (EPA, 2014; EFSA CONTAM, 2010).

U dospělého Evropana se střední hodnota příjmu Pb potravou pohybuje v rozmezí 0,40–0,59 µg/kg tělesné hmotnosti za den. V České Republice byla u dospělých osob zaznamenána druhá nejvyšší střední hodnota denního příjmu Pb, a to 0,58 µg/kg tělesné hmotnosti za den. U evropských batolat se střední hodnota zátěže Pb z potravy pohybuje v rozmezí od 1,00–1,54 µg/kg tělesné hmotnosti za den, u starších dětí pak v intervalu 0,73–1,27 µg/kg tělesné hmotnosti za den. Na základě sebraných dat odhadl Evropský úřad pro bezpečnost potravin průměrný celoživotní příjem Pb potravou na 0,68 µg/kg tělesné hmotnosti za den (EFSA, 2012a).

Limitní expoziční hodnota v podobě PTWI (Provisional Tolerable Weekly Intake) byla původně stanovena Společnou komisí odborníků FAO a WHO (JECFA) na 0,025 mg/kg tělesné hmotnosti za týden (WHO, 1993). V roce 2010 však JECFA tento limit přehodnotila a prohlásila, že PTWI ve výši 0,025 mg/kg tělesné hmotnosti za týden je spojeno s poklesem IQ u dětí nejméně o 3 body a u dospělých osob se zvýšením systolického tlaku přibližně o 3 mmHg (0,4 kPa) (WHO, 2010). Evropský úřad pro bezpečnost potravin (EFSA) následně uvedl, že hodnota PTWI není vhodná k hodnocení vystavení Pb skrze potravu, vzhledem k tomu, že nejsou k dispozici důkazy o existenci prahových dávek, po jejichž překročení vzniká řada účinků Pb na organismus. Hodnota PTWI byla zrušena a nahrazena tzv. mírou expozice (MOE - Margins of Exposure). EFSA určil jako kritické účinky Pb pro hodnocení zdravotního rizika vývojovou neurotoxicitu u dětí a nefrotoxicitu a vliv na systolický tlak u dospělých osob (EFSA CONTAM, 2010). Pro stanovení MOE byly odvozeny následující limitní hodnoty referenční dávky (Benchmark Dose Lower Confidence Limit - BMDL): pro účinky na kardiovaskulární systém u dospělé populace BMDL₀₁ ve výši 1,5 µg/kg tělesné hmotnosti za den, z hlediska nefrotoxicity bylo pro dospělou populaci stanoveno BMDL₀₁ ve výši 0,63 µg/kg tělesné hmotnosti za den a pro hodnocení neurotoxicity u dětí byla BMDL₀₁ stanovena na úrovni 0,5 µg/kg tělesné hmotnosti za den.

Kadmium

Mezi přirozené zdroje Cd patří vulkanická činnost, eroze hornin a lesní požáry. Petrochemický, strojírenský průmysl, zemědělství a spalování fosilních paliv včetně odpadu jsou nejvýznamnějšími zdroji antropogenního Cd v životním prostředí. Cd kontaminuje vzduch, vodu a půdu, má významnou schopnost bioakumulace a pohybu v rámci potravních řetězců (EFSA, 2012b; Scheifler et al., 2002).

Běžná populace je Cd vystavena kouřením, kontaminovanou potravou (u nekuřáků především), v menší míře pak vzduchem a pitnou vodou (Olsson et al., 2002; Vahter et al., 1991). Mezi nejrizikovější skupiny potravin patří mořské řasy, koryši a měkkýši, houby, výrobky z kakaových bobů, zvířecí vnitřnosti a listová zelenina (EFSA, 2012b). Otrava Cd nepatří mezi běžné, ale i přes to existují zdokumentované případy otravy na pracovišti nebo u populace žijící v silně znečištěných oblastech. Typickým příkladem chronické intoxikace Cd je onemocnění Itai-Itai (Kawada & Suzuki, 1998).

Kadmium **poškozuje zejména ledviny, játra, kostní tkáň a plíce**. Podle Mezinárodní agentury pro výzkum rakoviny (IARC, 2012) je **Cd řazeno do kategorie 1, tedy mezi pro člověka karcinogenní látky**. Cd má vysokou schopnost **bioakumulace v ledvinové tkáni**. U novorozenců bývá obsah Cd v ledvinách na úrovni 1 % obsahu tohoto kovu v ledvinách dospělého člověka Friberg et al., 1974). (Biologický eliminační poločas Cd se pohybuje v rozmezí 10–30 let. (Kippler et al., 2010; Reeves & Chaney, 2008).

Akutní otrava Cd potravou se projevuje zvracením, pálením a křečovitými bolestmi žaludku, sliněním, průjmy, závratěmi až bezvědomím. Při expozicích 30–40 mg Cd končí otrava rychlou smrtí. Vdechování Cd vyvolává dráždivý kašel, bolesti hlavy a edém plic. **Cd přijímané z tabákového kouře je 60x toxičtější než z potravy** (Trebichavský et al, 1998). **Chronická otrava** má pestrý a neurčitý obraz. Postižení **hubnou, trpí nespavostí, zažívacími potížemi, lehkou chudokrevností, zlatým zabarvením zubů a pleti**. Cílovým orgánem chronické expozice Cd jsou ledviny a kostní tkáň (ATSDR, 2012).

Evropský úřad pro potravinovou bezpečnost (EFSA, 2012) odhadl celoživotní průměrný příjem Cd na 2,04 µg/kg tělesné hmotnosti za týden. V rámci stejné zprávy byl EFSA revidován tolerovaný týdenní příjem (TWI) Cd Společnou komisí odborníků WHO a FAO (FAO JECFA, 2010) stanovený původně na 25 µg/kg tělesné hmotnosti za měsíc na nových 2,5 µg/kg tělesné hmotnosti za týden. **Ve své zprávě z roku 2012 EFSA uvedl, že množství Cd, které je organizmem přijato s potravou, se blíží hodnotě TWI, přičemž u některých skupin populace, jako jsou batolata a děti, bývá TWI dokonce překračován**. Průměrný příjem Cd potravou se u batolat pohybuje v rozmezí 3,84–6,77 µg/kg tělesné hmotnosti za týden. U starších dětí se hodnota průměrného příjmu Cd potravou pohybuje v intervalu 3,13–5,03 µg/kg tělesné hmotnosti na týden, u dospělých Evropanů pak 1,50–2,23 µg/kg tělesné hmotnosti na týden.

Státní zdravotní ústav, ve spolupráci s dalšími institucemi v ČR při analýze dat týkajících se obvyklého příjmu Cd potravou zjistil, že v období 2012–2013 byla u více než 50 % dětí ve věku 4–6 roků týdenní zátěž Cd vyšší (227 % hodnoty TWI), než je doporučená tolerovatelná dávka definovaná v roce 2012 Evropským úřadem pro bezpečnost potravin. U dospělých osob byla expozice Cd potravou srovnatelná s ostatními zeměmi EU. Mezi potraviny s nejvyšším obsahem Cd patřily bramborové lupínky, kakao, špenát, nebo například práškové polévky (SZU, 2014).

Limity olova a kadmia ve skle a keramice

Olovo i kadmium jsou po tisíciletí běžnou součástí glazur a jiných barevných pigmentů. Otrava Pb z keramiky se objevuje již od Starověku (Lessler, 1988). Po smíchání s dalšími prvky tvoří Pb a Cd odolné barvy v odstínech světle žluté, červené, zelené a modré.

Obsah olova a kadmia je pro keramické předměty určené ke styku s potravinami v EU regulován směrnici Rady 84/500/EEC z roku 1984, která je v českém právu implementována vyhláškou Ministerstva zdravotnictví o hygienických požadavcích na výrobky určené pro styk s potravinami a pokrmy č. 83/2001 Sb. Tato vyhláška rozšiřuje evropské limity pro keramické předměty také na předměty ze skla, sklokeramiky, porcelánu a předmětů se smaltovaným povrchem (souhrnně tzv. výrobky ze silikátových materiálů).

Evropská směrnice ani česká vyhláška č.83/2001 Sb. nestanovuje absolutní limity olova a kadmia v testovaném předmětu, ale zavádí tzv. migrační limity. Tyto limity představují množství těžkého kovu, které z testovaného předmětu za přesně daných podmínek (teplota $22 \pm 2^\circ\text{C}$ po dobu $24 \pm 0,5$ hodiny) přejde do zkušební kapaliny, kterou je 4% roztok kyseliny octové.

Limity migrace Pb a Cd ve výluzích z výrobků ze skla, sklokeramiky, keramiky, porcelánu a předmětů se smaltovaným povrchem specifikuje vyhláška č.83/2001 Sb. v příloze 9, oddílu 1 takto:

Tabulka 1: Limity migrace Pb a Cd dle vyhlášky č. 83/2001 Sb.

kategorie	olovo (Pb)	kadmium (Cd)
kategorie 1	0,8 mg/dm ²	0,07 mg/dm ²
kategorie 2	4,0 mg/l	0,3 mg/l
kategorie 3	1,5 mg/l	0,1 mg/l
okraj pro pití	2,0 mg/předmět	0,20 mg/předmět

Do kategorie 1 patří výrobky, které nemohou být naplněny, nebo výrobky, které mohou být naplněny, ale jejichž vnitřní hloubka měřená od nejhlubšího bodu k horizontální rovině, která prochází horním okrajem, nepřesahuje 25 mm. V kategorii 2 nalezneme všechny výrobky, které mohou být naplněny. V kategorii 3 pak jsou výrobky, které jsou určeny k ohřevu při přípravě jídel a nápojů a obalové a skladovací nádoby, jejichž vnitřní objem je větší než 3 litry.

Migraci jako takovou můžeme charakterizovat čistě jako acido-bazickou reakci kyseliny s povrchem glazury, při které dochází k uvolnění kovových kationtů ze struktury glazury a jejich nahrazení vodíkovými ionty, jejímž limitem je reakce samotná (Eppler, 1992).

Již v roce 2005 navrhoval německý Spolkový úřad pro hodnocení rizik (Bundesinstitut für Risikobewertung, 2005) zpřísnění migračních limitů Pb a Cd z keramického nádobí. Evropská komise se případnou revizí směrnice 84/500/EEC zabývá od roku 2013. Předmětem revize by mělo být zpřísnění migračních limitů pro Cd a Pb a zavedení migračních limitů také pro jiné rizikové látky (chrom, kobalt, nikl, měď apod.). Také by mělo dojít k rozšíření platnosti směrnice i na jiné typy produktů.

Cílem této studie bylo orientační zjištění celkového množství Pb a Cd v na českém trhu běžně dostupných silikátových výrobcích, u kterých je předpoklad, že budou plnit jak evropské, tak české zákonné normy. Naší snahou bylo jednoduchým a rychlým screeningovým měřením poukázat na nedostatky a rizika současné legislativy přijaté již v roce 1984.

Metodika

Od března do září 2016 probíhalo pomocí ručního rentgenového spektrometru Niton XL3t (Thermo fisher Scientific, USA) orientační testování celkového počtu 57 kusů porcelánového nádobí a 24 kusů sklenic s potiskem na přítomnost Pb a Cd. Většina vzorků byla zakoupena v kamenných prodejnách na různých místech České Republiky.

Rentgenový spektrometr pracuje na principu energiově disperzní fluorescence (zkráceně ED-XRF). Rentgenový paprsek vycházející z přístroje dopadá na testovaný materiál, ionizuje atomární částice

a vyráží z jejich orbitalů fotony. Takto vyzářena energie je charakteristická pro daný prvek a intenzita záření je úměrná koncentraci prvku ve vzorku.

Jelikož výrobce nespecifikuje žádné speciální podmínky na prostředí pro použití svého spektrometru, probíhalo samotné měření jednotlivých výrobků v prostorách kanceláře neziskové organizace Arnika (Praha, Česká Republika) a v prostorách 2 prodejen umístěných v Praze.

Výsledné hodnoty jsou uvedeny v jednotkách ppm. Na základě konzultace s prodejcem, společností Hukos s. r. o. (Ostrava, Česká Republika), byla stanovena hranice významného obsahu pro Cd na úrovni 1 000 ppm, pro Pb pak 5 000 ppm.

Mez detekce (LOD) odpovídá koncentraci, pro kterou je analytický signál statisticky významně odlišný od šumu.

Výsledky a diskuze

Souhrnné výsledky obsahu Cd a Pb v keramickém nádobí jsou uvedeny v tabulce 2. Z celkového počtu 57 testovaných kusů porcelánového nádobí byla překročena hranice 5 000 ppm Pb u 40 vzorků, tedy u 70,17%. Ze 120 provedených měření pak tuto hranici překročilo 60 měření. Nejvyšší zjištěná hodnota Pb byla 120 641 ppm na potisku porcelánového hrnku (vzorek H6).

U stejného porcelánového nádobí (57 kusů) byla hranice 1 000 ppm Cd překročena u 6 kusů nádobí, tedy u 10,5 % testovaných vzorků. Ze 120 provedených měření překročilo hranici 1 000 ppm Cd 9 měření. Nejvyšší obsah Cd, a to 1 654,20 ppm, byl zjištěn u vzorku H2. Tento skleněný půllitr „superman“ obsahoval také druhé nejvyšší naměřené hodnoty Pb (82 299,77 ppm).

Tabulka 2: koncentrace Cd a Pb v porcelánových výrobcích.

Číslo měření	Kód vzorku	Popis výrobku	Barva	Cd (ppm)	Pb (ppm)
1	H1	keramický půllitr s kresbou kapra v rybníce		436,90	35 358,30
2	H2	skleněný půllitr "superman"		1 654,20	82 290,77
3	H3	Aromalampa „Provence“		598,55	<LOD
4	H4	hrneček „padesátka“		1 260,62	24 325,85
5	H5	hrneček žlutý s květinami - vnitřek, glazura		451,60	<LOD
5	H5	hrneček žlutý s květinami - vnější, potisk		571,91	38 503,18
6	H6	hrnek „ruční“ oranžový se psem – vnější okraj		467,27	781,88
6	H6	hrnek „ruční“ oranžový se psem – vnitřek povrch		480,46	863,20
6	H6	hrnek „ruční“ oranžový se psem – potisk	hnědá	1 390,93	12 0641,00

6	H6	hrnek „ruční“ oranžový se psem - potisk	šedá	769,63	52 616,84
7	H7	hrnek „ruční“ oranžový s kočkou - potisk		313,03	20 749,27
8	H8	hrnek „podnikání“ – potisk		596,53	<LOD
8	H9	hrnek „podnikání“ - glazura		506,46	8 110,50
9	H10	hrnek s citátem		403,00	2 775,39
10	H11	hrnek s fotkou dalmatina	zelená	<LOD	59 987,88
11	H12	hrnek s potiskem pod glazurou „kočky v křoví“		304,37	42 575,64
12	H13	hrnek s potiskem pod glazurou „kočky modré“		605,90	33 375,58
13	H14	hrnek s malinami „dědeček“		880,23	10 955,66
13	H15	hrnek s malinami „dědeček“ - vnitřní povrch	oranžová	482,24	855,19
14	H16	hranatý hrnek levandule		369,26	36 827,92
15	H17	hrnek „smile happy every day“		576,30	14 831,58
16	H18	hrnek „kočky“		486,81	24 903,69
17	H19	hrnek „hranaté kočky“		419,17	20 176,77
18	H20	hrnek „golf!“		404,62	28 409,53
19	H21	hrnek „slon“		423,65	32 003,39
20	H22	květináč „berušky“		676,43	5 495,27
21	H23	květináč „konvička!“		260,31	<LOD
22	H24	hrnek sova - nálepka pod glazurou		655,81	996,93
23	H25	hrnek „paví oka“		420,83	<LOD
23	H26	hrnek „paví oka“		512,23	<LOD
24	H27	fialový hrnek		350,53	23 442,25
25	H28	hrnek „liška“	hnědá	<LOD	27 790,32
26	H29	hrnek „koníci a oslíci“		686,54	30 133,74
27	H30	hrnek „hvězdy“	šedá	484,29	3 546,31
28	H31	hrnek „hvězdy“	růžová	455,30	3 246,04

29	H32	hrnek s proužky a kotvou	modrá	400,24	24 156,17
30	H33	hrnek „hortenzie“	růžová	345,45	33 069,02
31	H34	hrnek „srdce“	růžová	662,62	28 939,63
32	H35	hrnek „ruční“	bílá	458,84	4 024,62
33	THU-01	hrnek „Čtyřlístek“	červená	646,58	5 700,85
33	THU-01	hrnek „Čtyřlístek“	žlutá	450,25	3 786,22
34	THU-02	miska „Krtek“ vnější okraj	červená	726,55	4 881,08
34	THU-02	miska „Krtek“ vnitřní povrch	černá	423,51	1 924,90
34	THU-02	miska „Krtek“ vnitřní povrch	zelená	442,48	979,89
35	THU-03	hrnek „Krtek“	červená	801,74	9 636,53
35	THU-03	hrnek „Krtek“	hnědá	682,24	13 339,21
36	TSC-01	hrnek „květiny“	žlutá	684,08	14 550,33
36	TSC-01	hrnek „květiny“	zelená	780,61	17 211,57
37	TSC-02	hrnek „milk“	modrá	452,17	17 152,47
38	TSC-03	hrnek „fruits“	oranžová	669,46	13 894,95
39	DUB-01	hrnek „zelenina“	žlutá	492,17	6 274,14
39	DUB-01	hrnek „zelenina“	červená	671,17	9 699,13
39	DUB-01	hrnek „zelenina“	zelená	455,30	13 210,67
40	DUB-02	hrnek „srdíčka“	modrá	468,95	11 657,09
41	DUB-03	hrnek „fialky“	fialová	615,83	51 436,83
41	DUB-03	hrnek „fialky“	zelená	560,42	15 975,88
42	THUNKRT01	talíř „Krtek“, šmelcová glaz. 800°C	červená	238,02	11 059,23
42	THUNKRT01	talíř „Krtek“, šmelcová glaz. 800°C	hnědá	839,35	23 384,29
42	THUNKRT01	talíř „Krtek“, šmelcová glaz. 800°C	oranžová	770,26	18 121,33
42	THUNKRT01	talíř „Krtek“, šmelcová glaz. 800°C	modrá	866,85	23 131,55
43	THUNKRT02	talíř „Krtek“, vtavná glaz. 1200°C	červená	774,03	808,28

43	THUNKRT02	talíř „Krtek“, vtavná glaz. 1200°C	hnědá	865,08	1 990,25
43	THUNKRT02	talíř „Krtek“, vtavná glaz. 1200°C	oranžová	1 064,48	3 252,15
43	THUNKRT02	talíř „Krtek“, vtavná glaz. 1200°C	modrá	1 123,04	2 888,51
44	THUNKRT03	talíř „Krtek“, vtavná glaz. 1200°C	hnědá	50,63	1 038,53
44	THUNKRT03	talíř „Krtek“, vtavná glaz. 1200°C		155,19	1 848,00
44	THUNKRT03	talíř „Krtek“, vtavná glaz. 1200°C	modrá	753,72	766,18
45	THUNKRT04	talíř „Krtek“, vtavná glaz. 1200°C	hnědá	765,48	1 941,74
45	THUNKRT04	talíř „Krtek“, vtavná glaz. 1200°C	modrá	819,80	923,05
45	THUNKRT04	talíř „Krtek“, vtavná glaz. 1200°C	oranžová	959,63	2 856,95
45	THUNKRT04	talíř „Krtek“, vtavná glaz. 1200°C	žlutá	868,02	2 231,93
46	THUNKRT05	talíř „Krtek“, vtavná glaz. 1200°C	černá	815,26	1 064,08
46	THUNKRT06	talíř „Krtek“, vtavná glaz. 1200°C	žlutá	868,23	1 328,82
46	THUNKRT07	talíř „Krtek“, vtavná glaz. 1200°C	červená	818,29	1 363,60
46	THUNKRT08	talíř „Krtek“, vtavná glaz. 1200°C	hnědá	1 095,65	2 389,92
47	FERR01	Hrneček, tisková barva 120°C	červená	791,57	<LOD
47	FERR01	Hrneček, tisková barva 120°C	červená	815,50	<LOD
47	FERR01	Hrneček, tisková barva 120°C	červená	802,66	1 080,65
48	DUB-01	hrnek „ zelenina“ číslo	žlutá	1 260,48	11 886,18
48	DUB-01	hrnek „ zelenina“ jablko		1 404,40	12 373,05
48	DUB-01	hrnek „ zelenina“ číslo	žlutá	1 312,93	9 294,20
49	T_02	talíř „červená Karkulka“	zelená	<LOD	15 460,0
49	T_02	talíř „červená Karkulka“	šedá	<LOD	13 170,0
49	T_02	talíř „červená Karkulka“	červená	290,0	11 850,0
50	T_01	talíř „krtek“	hnědá	30,0	8 390,0
50	T_01	talíř „krtek“	modrá	60,0	5 660,0
50	T_01	talíř „krtek“	šedá	<LOD	11 430,0

51	T_05	talíř „Fík“	oranžová	399,19	6 823,73
51	T_05	talíř „Fík“	červená	455,70	7 164,81
52	T_04	talíř „perníková chaloupka“	zelená	84,97	2 962,83
52	T_04	talíř „perníková chaloupka“	oranžová	474,46	8 559,18
53	HR_X3	hrnek Svoboda zvířat	šedá	<LOD	<LOD
54	HR_X4	hrnek „balónky“	zelená	<LOD	8 707,92
54	HR_X4	hrnek „balónky“	modrá	<LOD	7 573,92
54	HR_X4	hrnek „balónky“	bílá	<LOD	2 984,30
54	HR_X4	hrnek „balónky“	červená	677,71	6 835,27
55	HR_X2	hrnek „auto“	červená	712,53	<LOD
55	HR_X2	hrnek „auto“	černá	<LOD	<LOD
55	HR_X2	hrnek „auto“	šedá	<LOD	<LOD
56	HR_X1	hrnek „zvířata ZOO“	zelená	<LOD	12 436,26
56	HR_X1	hrnek „zvířata ZOO“	šedá	<LOD	9 465,17
56	HR_X1	hrnek „zvířata ZOO“	žlutá	430,38	9 756,53
57	TH-N	velký talíř „krtek“	šedá	<LOD	180,95
57	TH-N	velký talíř „krtek“	černá	<LOD	183,27
57	TH-N	velký talíř „krtek“	růžová	39,80	185,45
57	TH-N	velký talíř „krtek“	sv. červená	335,98	145,58
57	TH-N	velký talíř „krtek“	sytě červená	154,13	120,33
57	TH-N	velký talíř „krtek“	tlumeně červená	143,62	119,92
57	TH-N	velký talíř „krtek“	sytě zelená	297,64	156,77
57	TH-N	velký talíř „krtek“	žlutá	<LOD	136,87
57	TH-N	velký talíř „krtek“	zelená	88,12	156,22
57	TH-N	velký talíř „krtek“	sv. modrá	<LOD	162,02
57	TH-N	velký talíř „krtek“	tm. modrá	<LOD	157,03

57	TH-N	velký talíř „krtek“	hnědá	<LOD	180,08
57	TH-N	velký talíř „krtek“	tm. růžová	<LOD	86,34
57	TH-N	velký talíř „krtek“	žlutá	54,21	151,27

Výsledky měření obsahu Cd a Pb v potiscích sklenic jsou uvedeny v tabulce 3. Pokud bylo v potisku sklenice stanoveno Pb, jeho hodnota se až na jednu výjimku pohybovala nad určeným limitem 5 000 ppm. Toto neplatilo pro Cd, u kterého byly 6 krát změřeny hodnoty nad detekčním a zároveň pod námi určeným limitem 1 000 ppm, zbytek tento limit překračoval.

Z celkového počtu 24 sklenic byl limit 1 000 ppm Cd překročen u 63 % vzorků (15 sklenic). Stanovený limit 5 000 ppm Pb byl překročen u 58 % vzorků (14 sklenic). Z celkového počtu 73 měření bylo v případě Pb 62 % nadlimitních, u Cd bylo nadlimitních 53 % měření.

Obsah Cd se pohyboval v rozmezí 210 – 5 093 ppm. Druhá hodnota u žluté barvy potisku sklenice „Tropical Paradise“ (S_14). Množství Pb bylo při srovnání s Cd v potiscích přibližně o řád vyšší a pohybovalo se v rozmezí 11 280 – 97 400 ppm. Vyšší hodnota v červené barvě potisku taktéž sklenice „Tropical Paradise“ (S_14). U 9 testovaných skleniček (S_01, S_02, S_03, IK_01–03) byl obsah Cd a Pb v barevných potiscích pod detekčním limitem.

Tabulka 3: Obsah Cd a Pb v potiscích sklenic.

číslo vzorku	barva potisku	popis sklenice	Cd (ppm)	Pb (ppm)
S_01	žlutá	sklenička „Tweety“	<LOD	<LOD
S_01	oranžová	sklenička „Tweety“	<LOD	<LOD
S_01	modrá	sklenička „Tweety“	<LOD	<LOD
S_02	žlutá	sklenička „Tweety“	<LOD	<LOD
S_02	oranžová	sklenička „Tweety“	<LOD	<LOD
S_02	modrá	sklenička „Tweety“	<LOD	<LOD
S_03	hnědá	sklenička „Jerry“	<LOD	<LOD
S_03	bílá	sklenička „Jerry“	<LOD	<LOD
S_03	červená	sklenička „Jerry“	<LOD	<LOD
S_04	modrá	sklenička „víly“	740	27 200
S_04	oranžová	sklenička „víly“	3140	43740
S_04	hnědá	sklenička „víly“	1500	27 940
S_05	hnědá	sklenička „café“	1210	1 390
S_06	šedá	sklenička „Tom“	<LOD	<LOD
S_06	oranžová	sklenička „Tom“	<LOD	<LOD
S_06	bílá	sklenička „Tom“	<LOD	<LOD
S_07	hnědá	sklenička „café“ 2	1860	25 510
S_07	běžová	sklenička „café“ 2	730	19 870
S_08	fialová	sklenice na mléko - víčko	<LOD	<LOD
S_08	fialová	sklenice na mléko - brčko	<LOD	<LOD
S_08	modrá	sklenice na mléko	<LOD	<LOD
S_08	zelená	sklenice na mléko	<LOD	<LOD

S_08	růžová	sklenice na mléko	<LOD	<LOD
S_08	fialová	sklenice na mléko	<LOD	<LOD
S_09A	červená	sklenice „meloun“	1870	36 370
S_09A	zelená	sklenice „meloun“	280	14 870
S_09B	červená	sklenice „meloun“	1670	31 910
S_09B	zelená	sklenice „meloun“	950	39 980
S_10A	žlutá	sklenice „sovičky“	2130	54 960
S_10A	zelená	sklenice „sovičky“	1790	49 710
S_10A	bílá	sklenice „sovičky“	690	32 370
S_10A	růžová	sklenice „sovičky“	1390	52 750
S_10B	žlutá	sklenice „sovičky“	2060	54 100
S_10B	zelená	sklenice „sovičky“	1990	52 210
S_10B	bílá	sklenice „sovičky“	860	37 920
S_10B	růžová	sklenice „sovičky“	210	11 280
S_11A	žlutá	sklenička „Tweety“ 2	<LOD	<LOD
S_11B	žlutá	sklenička „Tweety“ 2	<LOD	<LOD
S_11C	žlutá	sklenička „Tweety“ 2	<LOD	<LOD
S_12A	červená	sklenice „ovoce“	1820	17 290
S_12A	oranžová	sklenice „ovoce“	1700	22 970
S_12A	žlutá	sklenice „ovoce“	2370	18 460
S_12B	červená	džbán „ovoce“	2290	39 540
S_12B	oranžová	džbán „ovoce“	3290	46 170
S_12B	žlutá	džbán „ovoce“	1760	32 060
S_13	červená	sklenice „ježek“	2 546	23 697
S_13	oranžová	sklenice „ježek“	2 491	24 988
S_14	hnědá	sklenice „medvěd a balonky“	1 499	10 445
S_14	modrá	sklenice „medvěd a balonky“	1 439	31 098
S_14	hnědá	sklenice „medvěd a balonky“	2 344	41 435
S_15	černá	sklenice „tučňák“	1 806	42 034
S_15	šedá	sklenice „slon“	2 638	51 874
S_15	hnědá	sklenice „kůň“	2 016	44 692
S_15		sklenice „květina“	2 542	47 969
OLS_01		sklenička „latté“	1 207	44 325
OLS_01		sklenička „latté“	1 132	43 747
OLS_02		sklenička „tea“	889	29 191
OLS_02		sklenička „tea“	1 266	33 901
OLS_02		sklenička „tea“	3 864	49 900
OLS_03		sklenička „sovičky“	3 211	46 679
OLS_03		sklenička „sovičky“	3 162	58 492
OLS_03		sklenička „sovičky“	2 082	30 929
IK_01	modrá	sklenička s modrými kolečky	<LOD	<LOD
IK_01	fialová	sklenička s modrými kolečky	<LOD	<LOD
IK_02	modrá	sklenička s barevným dekorem	<LOD	<LOD
IK_03	červená	sklenička s barevnými pruhy	<LOD	<LOD
IK_03	bílá	sklenička s barevnými pruhy	<LOD	<LOD
IK_03	oranžová	sklenička s barevnými pruhy	<LOD	<LOD
S_14	červená	sklenice „Tropical Paradise“ - květ	2886	79600
S_14	červená	sklenice „Tropical Paradise“ - plameňák	1255	18400

S_14	červená	sklenice „Tropical Paradise“ - plameňák	4028	97400
S_14	žlutá	sklenice „Tropical Paradise“ - květ	5093	97200
S_14	žlutá	sklenice „Tropical Paradise“ - tukan	1861	56500

Naše výsledky ukazují, že obsah Pb a Cd v barevných glazurách silikátového nádobí je stále aktuálním problémem, který za současné legislativní situace nemá příliš prostoru pro řešení.

V nedávné době vzniklo v evropském kontextu několik studií zaměřujících se na migraci těžkých kovů z keramického nebo skleněného nádobí (Pletzer et al., 2015a, b; Bolle et al., 2012; Demont et al., 2012). Společný cíl všech zmíněných studií je možné shrnout jako zhodnocení současné metodiky testování bezpečnosti silikátového nádobí z hlediska obsahu Pb a Cd, které zároveň zprostředkovává vzhled do reálného stavu nádobí dostupného na evropském trhu.

Keramické i skleněné nádobí musí z dlouhodobého hlediska obstát řadu těžkých zkoušek, náročnějších než celodenní louhování v 4% kyselině octové (AA). Nádobí pravidelně myjeme, drhneme, škrábeme příborem, dáváme do něj horké a mnohem kyselejší nápoje a pokrmy, používáme elektrické trouby, mikrovlnné trouby, grily a myčky.

Uvědomujeme si základní nedostatek našeho měření, tedy nemožnost prokázat, zda námi zjištěná množství celkového Pb a Cd jsou schopna migrovat do zkušebního roztoku, potažmo potraviny. Na druhou stranu se ale opíráme o již citované a níže detailněji popsané studie, které migraci Pb a v menší míře také Cd z glazur potvrzují.

Víme také, že ne všechna měření probíhala na vnitřní straně výrobku, nebo na jeho okraji pro pití, tedy v místech, která jsou v přímém styku s potravinou, nebo nápojem. V tomto případě musíme ale zohlednit, jak s nádobím, stejně tak jako s jinými předměty, zacházejí děti, pro které je často schopnost ochutnávat daleko důležitější než zrak, či hmat. A barevné potisky na nádobí k tomu přímo vybízejí. Je také dobré si připomenout základní chemické a fyzikální vlastnosti těžkých kovů a jejich chování v životním prostředí. I nádobí se samozřejmě jednou stane komunálním odpadem a rizika spojená se skládkováním, či spalováním těžkých kovů nejsou zanedbatelná (Amusan et al., 2005; Abanades et al., 2002).

Již v roce 2005 navrhuje německý Spolkový úřad pro hodnocení rizik (Bundesinstitut für Risikobewertung, 2005) zpřísnění migračních limitů Pb a Cd z keramického nádobí. Už před více jak deseti lety tento úřad podotýká, že současně stále platná legislativa neplní svůj účel a na evropský trh se mohou dostávat výrobky, které na jednu stranu sice splňují migrační limity, na druhou stranu ale mohou svým vysokým obsahem těžkých kovů ohrožovat některé části populace, a to zejména děti.

V roce 2012 byly krátce po sobě publikovány dvě belgické studie tamního Vědeckého institutu veřejného zdraví sledující migraci těžkých kovů ze silikátového nádobí zakoupeného na belgickém trhu. Autoři Demont et al. (2012) sledovali za různých podmínek migraci Pb, Cd a řady dalších těžkých kovů z 18 nejběžnějších pigmentů. Studie autorů Bolle et al. (2012) se pak zaměřila pouze na testování migrace Pb. Jako pro tuto problematiku stěžejní považujeme také dvě zprávy evropského Institutu pro ochranu zdraví a spotřebitelů z roku 2015 zadané k vypracování Evropskou komisí. Tyto práce mají sloužit k rozhodování při revizi směrnice Rady 84/500/EEC a kolektiv autorů Peltzer et al.

(2015a, 2015b) v nich za různých podmínek sleduje migraci těžkých kovů v na evropském trhu zakoupeném keramickém, skleněném a křišťálovém nádobí. První studie (Peltzer et al., 2015a) sledovala uvolňování některých těžkých kovů z okraje na pití 14 sklenic a porcelánových hrnků. Druhá studie, doposud jen předběžná zpráva (Pletzer et al., 2015b), se pak zaměřila na množství vyluhovaných těžkých kovů z 15 kusů křišťálového nádobí.

Pokud bychom měli jednoduše shrnout výsledky těchto čtyř studií, došli bychom k tvrzení, že ze silikátového nádobí dochází k významné migraci těžkých kovů (Pb, Cd, Cr, Ba, Co aj.), a že v současné legislativě zakotvená migrační zkouška nemusí vždy odpovídat reálným podmínkám, ve kterých je nádobí používáno, a v důsledku může podhodnocovat riziko, kterému je evropská populace vystavena.

Migrace těžkých kovů z povrchu silikátového nádobí je závislá na řadě proměnných, mezi které patří technologie výroby, použitá glazura, pH a povaha kyseliny, teplota a doba samotné reakce.

Některé anorganické glazury jako například ZrO, FeO, SnO, BaCrO a CrO uvolňují v kyselém prostředí při srovnání s jinými glazurami (BO, SbO a AlCr) až dvojnásobné množství Pb (Bolle et al., 2012). Zářivé a sytě barevné pigmenty obsahují také často více Pb a Cd. Pokud je barevný pigment přetřen ochranou bezbarvou glazurou, bývá extrahované množství těžkých kovů nižší. Problematické jsou pak povrchové či dokonce z povrchu vystupující glazury, jejichž odolnost vůči mechanickému a chemickému poškození je daleko nižší a s mírou jejich poškození roste i množství vyluhovaných těžkých kovů a tedy i riziko chronických otrav (Peltzer et al., 2015a).

Dalším faktorem zvýšené migrace Pb je také špatné složení výsledné glazury, či její nedokonalé vypálení za nižších a pro výrobu ekonomických teplot (Tunstall & Amarasiriwardena, 2002). Naše výsledky toto zjištění potvrzují. Tzv. vtavné glazury (vzorky THUNKRT02 až THUNKRT07) vypálené na 1200 °C obsahovaly řádově až 10krát méně Pb než tzv. šmelcové glazury (vzorek THUNKRT01), vypálené pouze na 800 °C. U Cd jsme tento trend nezaznamenali. Na druhou stranu při měření reklamního hrnku (vzorek FERR01), jehož červený potisk byl vytvořen tiskařskou barvou a následně vypálen pouze na 120 °C, dokonce žádné z měření nepřekročilo stanovené hranice 1 000 ppm Cd a 5 000 ppm Pb. U Pb se navíc dvě ze tří měření pohybovala pod detekčním limitem naší analytické metody. Nicméně tiskařské barvy bylo možné jednoduše seškrábnout nožem. A je zde otázka, zda složení tiskařské barvy neobsahuje jiné toxické látky, které by neměly vůbec přijít do styku s jídlem a být případně přijímány s nápojem vypitým z takto barevného hrnku.

Migrace je jako acido-bazická reakce ze své podstaty závislá na pH a teplotě. Mezi nárůstem migrace některých těžkých kovů a klesajícím pH testovacího roztoku existuje lineární vztah. Pokud se pH testovacího roztoku nachází v intervalu 2–3, může mít nárůst migrace až charakter exponenciální (Bolle et al., 2012; Demont et al., 2012).

Z hlediska pH je pak zásadní povaha ve zkoušce použité kyseliny či kyselost samotné potraviny. **Při testování standardně používané 4% kyseliny octové (AA) s jinými organickými kyselinami jako je kyselina jablečná (MA) a citrónová (CA) se jasně projevují nedostatky současné legislativy. Při hodnotách pH nižších než 3,5 je CA v extrakci Pb mnohem účinnější a kinetika její reakce je při srovnání s AA také mnohem výraznější. Podobné nebo i vyšší účinnosti dosahuje za standardních podmínek při srovnání s AA také MA.** Na druhou stranu při hodnotách pH nad 3,5 jsou rozdíly mezi jednotlivými kyselinami minimální (Bolle et al., 2012; Demont, et al. 2012, Pletzer et al., 2015a, b).

Jedním z možných vysvětlení může být dvojnásobný, respektive trojnásobný počet karboxylových skupin u MA a CA, poskytujících volné vodíkové kationty i vazebná místa pro kovové kationty z povrchu glazur (Perrin, 1979). Nutno podotknout, že CA i MA jsou při srovnání s AA v potravinách daleko běžnějšími kyselinami (Shui & Leong, 2002), tudíž existuje předpoklad, že daleko lépe popisují reálné podmínky při styku se silikátovým nádobím.

Pokud se zaměříme na teplotu reakce, ukazuje se opět, že průběh testu za standardních podmínek, tedy za pokojové teploty (22 ± 2 °C), neposkytuje vždy relevantní výsledky. Obecný vztah mezi teplotou a mírou migrace těžkých kovů je díky jeho složitosti obtížné definovat. Vždy záleží na konkrétním produktu a konkrétním prvku, jehož migraci chceme sledovat (Demont et al., 2012). Autoři Bolle et al., (2012) hovoří až o **exponenciálním růstu koncentrace Pb v testovacím roztoku spolu s jeho rostoucí teplotou. Při zvýšení teploty testovacího roztoku AA na 90 °C je již za 10 minut v tomto roztoku 40x více Pb než pokud jej ponecháme stejnou dobu při pokojové teplotě 20 °C.** A již po 2 hodinách je v 90 °C roztoku o 18 % více Pb, než v roztoku standardně probíhajícího testu za celých 24 hodin. Autoři dále uvažují, že pokud bychom použili jeden z jimi testovaných talířů na 30-ti minutové pečení stejně kyselého pokrmu jako je 4% AA při 90 °C, celkové množství uvolněného Pb by bylo 17,64 mg. Pro dítě by pak tato hodnota představovala příjem 94,1 µg/kg tělesné hmotnosti, pro dospělého pak 23 µg/kg tělesné hmotnosti, což už jsou hodnoty vysoko nad BMDL₀₁ pro hodnocení neurotoxicity a nefrotoxicity (EFSA CONTAM, 2010).

Zvýšení teploty extrakčního roztoku 0,5% CA na 70 °C vedlo k významnému nárůstu migrace Pb také z křišťálového skla. Koncentrace Pb překročila již za 2 hodiny hodnoty naměřené u dle normy probíhajícího testu až za 24 h (Pletzer et al., 2012b). V případě migrace těžkých kovů z okraje na pití nebyl souhrnný rozdíl mezi 70 °C 0,5% CA a standardním testem statisticky průkazný, i když u jednotlivých kovů jako bylo Pb a Cd se horká CA ukázala jako agresivnější a v extrakci účinnější činitel (Pletzer et al., 2012a).

Autoři Bolle et al., (2012) také upozorňují na nezanedbatelný vliv doby expozice. Do rajčatové šťávy, tady do nápoje s relativně vysokým pH 4,1 a nízkou agresivitou vůči glazuře, bylo za normálních podmínek (20 °C) extrahováno za 48 h o 20 % více Pb než za standardně požadovaných 24 h.

To, že během normovaného testu nezaznamenáme „dostatečné“ množství vyluhovaného Pb nebo Cd z vnitřního povrchu nebo okraje hrnku, nemusí znamenat, že k migraci těchto kovů za jiných podmínek nedochází. **Nejjednodušším řešením, jak se vyvarovat možné migraci těžkých kovů z nádobí, je tak přestat používat anorganické pigmenty jako jsou například oxid vanadičný, chroman barnatý, oxid mědnatý a uhličitán mědnatý a nahradit je již dostupnými barvivy bez těžkých kovů a se stejnou kvalitativní charakteristikou** (Demont et al., 2012, Stránská et al., 2012; Kara & Stevens, 2002). Také v případě křišťálového skla již existují zcela bezpečné a v kvalitě v ničem nezaostávající alternativy (Hynesa et al., 2004). To, že jsou pigmenty bez Pb a Cd dosažitelným cílem, deklarují výrobci jako IKEA (INGKA Holding B. V., Nizozemí), která již v roce 2006 začala používat bezolovnaté potisky. U třech námi testovaných skleniček (IK_01–IK_03) tohoto výrobce byly opravdu hodnoty Pb a Cd pod detekčním limitem. (Arnika, 2016₁). Také společnost Thun 1794 a. s. (Nová Role, Česká republika) nově uvádí na trh porcelán s barvami bez přidaného Pb a Cd. (Arnika, 2016₂). Naše výsledky měření potvrzují výrobcem deklarované informace. U žádného z 14 provedených měření nepřekročilo množství zjištěného Pb hodnotu 200 ppm. V případě Cd byl jeho obsah u poloviny měření pod detekčním limitem, u zbylých 7 měření se pak pohyboval v rozmezí 39,80 – 335,98 ppm.

Při srovnání s tradičně používanými glazurami touto společností můžeme u Pb hovořit o přibližně desetinásobném poklesu koncentrace, u Cd pak o poklesu přibližně čtvrtinovém.

K 1. 6. 2016 vešlo v účinnost **nové legislativní opatření (EU) 2015/628** doplňující stávající restrikce použití Pb a jeho sloučenin v rámci nařízení REACH. V současné době je množství Pb omezováno ve špercích a nově také ve výrobcích běžně dostupných široké veřejnosti, u kterých existuje pravděpodobnost, že mohou být jako celek, nebo jen část, vkládány dětmi do úst. Velikost takto regulovaných předmětů nebo jejich částí je omezena horní hranicí 5 cm. **Maximální obsah Pb je stanoven na 0,05 hm. %. Celkové Pb může být i vyšší, pokud bude prokázáno, že migrace Pb nepřekročí 0,05 $\mu\text{g} / \text{cm}^2$ za hodinu.** Dále musí být zaručeno, že tato hranice **nebude překročena ani po dvou letech normálního používání.** Novelizace se opírá o návrh Švédska z roku 2012, který poukazuje na riziko uvolňování Pb z předmětů běžné potřeby, kterému jsou díky svému chování (vkládání předmětů do úst) vystaveny zejména děti pod 36 měsíců věku (Swedish Chemicals Agency, 2012).

Jelikož je keramické nádobí regulováno vlastním právním předpisem, patří bohužel mezi mnohé výjimky, na které se tato nová úprava nevztahuje. Z našeho pohledu je ale nelogické, proč na základě prokázaných faktů o migraci Pb z předmětů běžné potřeby, u kterých je možnost, že budou dětmi vkládány do úst, existuje rozdílný přístup v případě nádobí. V této práci jsme se zaměřili především na nádobí s dětskými motivy, kde pravděpodobnost vkládání do úst je jistě nezanedbatelná.

I přesto jsme se pokusili srovnat „nesrovnatelné“. **Po přepočtu námi naměřených hodnot z ppm na hm. % se ukazuje, že limit 0,05 hm. % byl překročen u 51 měřených kusů nádobí. Obsahy Pb se pohybovaly v rozmezí 0,008 – 12 hm. %. V případě skleniček se námi naměřené hodnoty Pb pohybovaly v rozmezí 0,1 – 9,7 hm. % a nařízením REACH stanovený limit 0,05 hm % byl překročen u 63 % měření, tedy u 15 z 24 sklenic.**

Shrnutí

Naše výsledky poukazují na stále přetrvávající praxi v používání olovnatých pigmentů (anorganických pigmentů s těžkými kovy), přestože již existují srovnatelně kvalitní náhrady bez těžkých kovů.

Platná legislativa se svými příliš benevolentními limity nerespektuje současný stav poznání toxicity Pb a Cd a rezignuje na kontrolu obsahu všech ostatních neméně nebezpečných těžkých kovů.

Vyluhovací zkouška a stanovení množství takto vyluhovaného Pb a Cd není zcela reprezentativní, je náročná na čas i finance. Nádobí je vystaveno během svého životního cyklu často horším než normovaným podmínkám, jako je střídání teplot, pH, mechanické a chemické poškození, které mohou zvýšit míru migrace těžkých kovů z jeho povrchu do potravin.

Platná legislativa neřeší otázku následné kontaminace evropského životního prostředí těžkými kovy prostřednictvím komunálního odpadu.

Platná legislativa hazarduje se zdravím spotřebitelů. Pokud platí nová pravidla pro obsah Pb ve výrobcích běžně dostupných široké veřejnosti, u kterých je pravděpodobnost, že budou dětmi vkládány do úst, měla by se tato týkat i nádobí.

Navrhujeme stanovit pro materiály určené pro styk s potravinami absolutní limity těžkých kovů. Jejich stanovení, například ručními spektrometry přímo v místě prodeje, by bylo mnohem levnější, rychlejší a vyvarovali bychom se řadě interpretačních problémů.

Reference

Abanades S., Flamant G., Gagnepain B., Gauthier D. 2002. Fate of heavy metals during municipal solid waste incineration. *Waste management & research* 20(1): 55-68.

Amusan Age D. V., Olawale R. 2005. Characteristics of Soils and Crops' Uptake of Metals in Municipal Waste Dump Sites in Nigeria. *J. Hum. Ecol.* 17(3): 167-171.

Arnika, 2016₁. Lehké letní osvěžení ve skleničká s těžkými kovy, tisková zpráva [online]. Praha 10. 8. 2016. Dostupné na: <http://arnika.org/lehke-letni-osvezeni-ve-sklenickach-s-tezkymi-kovy>.

Arnika, 2016₂. Thun s Arnikou dokazují, že barvy na nádobí mohou být zcela bez jedů, tisková zpráva [online]. Nová Rokle/Karlovy Vary 9. 11. 2016. Dostupné na: <http://arnika.org/thun-s-arnikou-dokazuji-ze-barvy-na-nadobi-mohou-byt-zcela-bez-jedu>.

ATSDR (United States Agency for Toxic Substances and Disease Registry), 2007. Toxicological profile for lead. U.S. Department of Health and Human Services, pp 1-582.

ATSDR (United States Agency for Toxic Substances and Disease Registry). 2012. Toxicological profile for cadmium. U.S. Department of Health and Human Services pp 1-5487.

BfR (Das Bundesinstitut für Risikobewertung). 2005. Lead and Cadmium from Ceramics. Updated Expert Opinion No. 023/2005 of BfR from 26 March 2004. Dostupné na: http://www.bfr.bund.de/cm/349/lead_and_cadmium_from_ceramics.pdf

Bolle F., Fekete V., Demont M., Boutakhrit K., Petit D., Brian W, F., Van Loco J. 2012. Lead Migration from Ceramicware in Contact with Foodstuff: Effect of Glaze, Temperature, pH and Food Simulant. *Journal of Food Science and Engineering* 2: 301-313.

Demont M., Boutakhrit K., Fekete V., Bolle F., J. Van Loco J. 2012. Migration of 18 trace elements from ceramic food contact material: Influence of pigment, pH, nature of acid and temperature. *Food and Chemical Toxicology* 50: 734-743.

Demont M., Boutakhrit K., Fekete V., Bolle F., Van Loco J. 2012. Migration of 18 trace elements from ceramic food contact material: Influence of pigment, pH, nature of acid and temperature. *Food and Chemical Toxicology* 50: 734-743.

EFSA (European Food Safety Authority). 2012a. Lead dietary exposure in the European population. *EFSA Journal* 10(7): 2831 (pp 59). Dostupné na: www.efsa.europa.eu/efsajournal

EFSA (European Food Safety Authority). 2012b. Cadmium dietary exposure in the European population. *EFSA Journal* 10(1): 2551 (pp 37).

EFSA CONTAM (European Food Safety Authority, Panel on Contaminants in the Food Chain). 2010. Scientific Opinion on Lead in Food. *EFSA Journal* 8(4): 1570.

EFSA CONTAM (Panel on Contaminants in the Food Chain). 2010. Scientific Opinion on Lead in Food. *EFSA Journal* 8(4): 1570.

- EPA (Environmental Protection Agency). 2014. Risk management options analysis conclusion document for lead and lead compounds. Danish Ministry of the Environment.
- Eppler R. A. 1992. Corrosion of glazes and enamels. In: Clark, D.E., Zaitos, B.K. (Eds.), *Corrosion of Glass, Ceramics and Ceramic Superconductors*. Noyes Publications, New Jersey, pp. 372–393.
- FAO JECFA (Joint FAO/WHO Expert Committee on Food Additives). 2010. Compendium of food additive specifications. FAO JECFA Monographs 10.
- Flora G., Gupta D., Tiwari A. 2012. Toxicity of lead: A review with recent updates. *Interdiscip Toxicol.* 5(2): 47-58.
- Friberg L. 1974. *Cadmium in the environment*. 2nd ed. eds. by Friberg L., Piscator M., Nordberg G. F., Kjellstrom T. CRC Press, Cleveland, Ohio. pp 16-30.
- Gonzalez-Soto E., Gonzalez-Rodriguez V., Lopez-Suarez C., Castro-Romero J. M., Perez-Iglesias J., Fernandez-Solis J. M. 2000. Migration of lead and cadmium from ceramic materials used in food preparation. *Bull. Environ. Contam. Toxicol.* 65: 598-603.
- Hynesa M. J., Fordea F., Jonson, B. 2004. Element migration from glass compositions containing no added lead. *Science of The Total Environment* 319, (1-3): 39-52.
- IARC (International Agency for Research on Cancer). 2012. IARC monographs on the evaluation of carcinogenic risks to humans - A review of human carcinogens. Part C: Arsenic, metals, fibres, and dusts, Volume 100C.
- Kalia K., Flora S. J. 2005. Strategies for safe and effective therapeutic measures for chronic arsenic and lead poisoning. *J Occup Health.* 47: 1-21.
- Kara A., Stevens R. 2002. Interactions between an ABS type leadless glaze and a biscuit fired bone china body during glaze firing, Part II: Investigation of interactions. *Journal of the European Ceramic Society* 22: 1103-1112.
- Kawada T., Suzuki S. 1998. A review on cadmium content of rice, daily cadmium intake, and accumulation in the kidneys. *J Occup Health* 40: 264–269.
- Kippler M., Nermell B., Hamadani J., Tofail F., Moore S., Vahter M. 2010. Burden of cadmium in early childhood: longitudinal assessment of urinary cadmium in rural Bangladesh. *Toxicol Lett* 198: 20-5.
- Lessler M. A. 1988. Lead and lead poisoning from antiquity to modern times. *Ohio J. Sci.* 88(3): 78-84.
- Olsson I. M., Bensryd I., Lundh T., Ottosson H., Skerfving S., Oskarsson A. 2002. Cadmium in blood and urine--impact of sex, age, dietary intake, iron status, and former smoking-- association of renal effects. *Environ Health Perspect* 110(12):1185-1190.
- Pearce J. M. 2007. Burton's line in lead poisoning. *European neurology* 57: 118-9.
- Peltzer M. A., Beldi G., Jakubowska N., Simoneau C. 2015a. Release of Metals from the Rim Area of Decorated Articles. European Commission Joint Research Centre, Institute for Health and Consumer Protection. doi:10.2788/48445

Peltzer M. A., Beldi G., Jakubowska N., Simoneau C. 2015b. Release of Metals from Crystal Glass Articles. European Commission Joint Research Centre. Institute for Health and Consumer Protection. doi:10.2788/885263

Perrin D. D. 1979. Stability Constants of Metal–Ion Complexes. Part B. Organic Ligands. IUPAC Chemical Data Series No. 22, Pergamon Press, Oxford, UK. 1263 p.

Reeves P., Chaney R. 2008. Bioavailability as an issue in risk assessment and management of food cadmium: a review. *Science of The Total Environment* 398: 13-19.

Sheets R. W. 1999. Acid extraction of lead and cadmium from newly-purchased ceramic and melamine dinnerware. *Sci. Total Environ.* 234: 233-237.

Shui G., Leong L. P. 2002. Separation and determination of organic acids and phenolic compounds in fruit juices and drinks by high-performance liquid chromatography. *Journal of Chromatography A* 977: 89–96.

Scheifler R., Gomot-de Vaufleury A., Toussaint M. L., Badot P. M. 2002. Transfer and effects of cadmium in an experimental food chain involving the snail *Helix aspersa* and the predatory carabid beetle *Chrysocarabus splendens*. *Chemosphere* 48: 571-579.

Spehar R. L., Anderson R. L., Fiandt J. T. 1978. Toxicity and bioaccumulation of cadmium and lead in aquatic invertebrates. *Environmental Pollution* 15(3): 195-208.

Stránská L., Šulcová P., Mouchová. 2012. Study of ceramic pigments based on $\text{Er}_2\text{Ce}_{2-x}\text{Mo}_x\text{O}_7$. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry* 109 (2): 643-648.

Swedish Chemicals Agency. 2012. ANNEX XV RESTRICTION REPORT, PROPOSAL FOR A RESTRICTION LEAD AND ITS COMPOUNDS IN ARTICLES INTENDED FOR CONSUMER USE. Dostupné na <https://echa.europa.eu/documents/10162/80f7edca-b6c1-4433-8734-854594530db2>

Swedish Chemical Agency, 2012. ANNEX XV RESTRICTION REPORT PROPOSAL FOR A RESTRICTION LEAD AND ITS COMPOUNDS IN ARTICLES INTENDED FOR CONSUMER USE. Dostupné na: <https://echa.europa.eu/documents/10162/80f7edca-b6c1-4433-8734-854594530db2>

SZU (Státní zdravotní ústav). 2014. Zdravotní důsledky zátěže lidského organismu cizorodými látkami z potravinových řetězců v roce 2013: dietární expozice chemickým látkám z potravin ("Total Diet Study" – 2012/2013) a výskyt GMO na trhu potravin v ČR. On-line únor 2016. Dostupné na: <http://czvp.szu.cz/monitor/tds13c/tds13c.htm>

Trebichavský J., Havrdová D., Blohberger M. 1998. Škodliviny i toxické kovy. NSO. Expertizy a poradenství v oblasti odpadů a nerostných surovin.

Tunstall S., Amarasiriwardena D. 2002. Characterization of lead and lead leaching properties of lead glazed ceramics from the Solis Valley, Mexico, using inductively coupled plasma-mass spectrometry (ICP-MS) and diffuse reflectance infrared Fourier transform spectroscopy (DRIFT). *Micro. Chem. J.* 73: 335-347.

Vahter M, Berglund M, Lind B, Jorhem L, Slorach S, Friberg L. 1991. Personal monitoring of lead and cadmium exposure--a Swedish study with special reference to methodological aspects. *Scand J Work Environ Health* 17(1): 65-74.

WHO (World Health Organization). 1993. WHO Technical report series (TRS) 837.

WHO WHO (World Health Organization). 2010. WHO Technical report series (TRS) 960.

Druhá část: Ftaláty a dětská obuv

V minulosti bylo zatížení populace toxickými látkami většinou spojováno s průmyslovým znečištěním, v posledních letech se ale ukazuje, že zejména děti jsou vystaveny působení některých toxických látek také v domácnostech a dalších uzavřených prostorech, kde tráví podstatnou část svého života, jelikož řada toxických látek je běžnou součástí předmětů každodenní potřeby (ECHA, 2016; Dodson et al., 2012).

Ftaláty neboli estery kyseliny ftalové jsou skupinou přibližně 40 syntetických látek s do určité míry různými chemickými i toxikologickými vlastnostmi. Dle počtu uhlíků v základním alkoholovém řetězci je možné je dělit na dvě podskupiny. Mezi ftaláty s nízkým počtem uhlíků v řetězci patří zejména butyl benzyl ftalát (BBP), di(2-ethylhexyl)ftalát (DEHP), diisobutyl ftalát (DiBP) a di-n-butyl ftalát (DBP). Ftaláty s nízkým počtem uhlíků jsou již v řadě aplikací nahrazeny „bezpečnějšími“ ftaláty s počtem uhlíků větším než 6, mezi které patří zejména diisononyl ftalát (DiNP), diisodecyl ftalát (DiDP) a di(2-propylheptyl)ftalát (DPHP). Některé ftaláty jako DEHP jsou čistou látkou, jiné jako DiNP a DiDP jsou naopak směsí jednotlivých isomerů.

Ftaláty klíčové uplatnění nacházejí jako změkčující aditivum ve výrobcích z polyvinylchloridu (PVC), kterému propůjčují měkkost, pevnost, průhlednost, průsvitnost i odolnost. V nemalé míře se ftaláty používají také v kosmetických produktech a ve výrobcích pro osobní hygienu, jsou součástí barev, čisticích prostředků, lepidel, adheziv, lubrikantů, insekticidů, rozpouštědel, léků a zdravotnického materiálu.

PVC patří po desetiletí k nejvíce používanému plastickému materiálu. Roční spotřeba PVC se v roce 2013 pohybovala na úrovni 39,3 milionů tun a dle kvalifikovaných odhadů do roku 2021 poroste v průměru o 3,2 % ročně (Somheil, 2014). Většina produkce spadá na výrobu potrubí, stavebních profilů, obalových materiálů a řady spotřebního zboží. Z PVC se běžně vyrábějí také potřeby pro osobní hygienu, obuv, sportovní náčiní, hračky a jiné dětské zboží (Kamrin, 2009).

V surové podobě je PVC relativně tvrdým materiálem. Pro dosažení kýžených vlastností je tedy doslova „nadopováno“ různými aditivami, která mohou v souhrnu představovat až desítky procent hmotnosti finálního výrobku. Jako změkčovadlo může být použito široké spektrum látek, ftaláty patří ale mezi ty nejpoužívanější a díky neexistenci kovalentní vazby, ftaláty jsou spíše jakoby zapleteny do struktury PVC, dochází k jejich pozvolnému uvolňování během celého životního cyklu výrobku (Fasano et al., 2012).

Toxicita ftalátů

Ftaláty jsou látky s řadou toxických účinků (Lee & Koo, 2007). Ftaláty jako DEHP, DBP nebo DiBP řadíme mezi tzv. **endokrinní disruptory s reprotoxickým účinkem negativně ovlivňující syntézu mužského pohlavního hormonu testosteronu**. Expozice těmto ftalátům může u chlapců v prenatálním období vést k **špatnému vývoji pohlavních orgánů**, který v dospělosti ústí do podoby **snížené plodnosti a zvýšeného rizika rakoviny prostaty**. U dívek byl popsán vliv na **snížení gestačního věku a zvýšení potratovosti** (Castaño-Vinyals et al., 2012; Jurewicz & Hanke, 2011;

Mendiola et al., 2011; Swan et al., 2005). Ftaláty s nízkou molekulovou hmotností jsou spojovány s **poruchami rozvoje inteligence, chování a psychomotoriky**. Prenatální expozice ftalátům vede při dospívání **k horším kognitivním schopnostem, poruchám sociálního chování, u chlapců k méně mužskému chování tzv. feminizaci, expozice je dále spojována s poklesem IQ, poruchami pozornosti, včetně rozvoje syndromu ADHD - nedostatek pozornosti/hyperaktivita, (Jurewicz & Hanke, 2011; Froehlich et al., 2011; Engel et al., 2010; Kim et al., 2009)**. Některé z ftalátů se **podílejí na vzniku dětského astmatu, poškozují jaterní a ledvinovou tkáň, zvyšují riziko ekzémů a řady různých zánětlivých onemocnění** (Braun et al., 2013; Bornehag & Nanberg, 2010; Jaakkola & Knight, 2008). Současné epidemiologické studie poukazují na souvislost expozice ftaláty se **vznikem obezity**, popřípadě s **rozvojem diabetu 2. typu** (Kim & Park, 2014).

Běžná populace je těmito látkám vystavena zejména vdechováním ftaláty znečištěného vzduchu, prachem a potravou. Významný je také přenos kontaktem přes kůži nebo sliznici. Často bývá zmiňován přenos léky a zdravotnickým materiálem. Ftaláty a jejich metabolity jsou běžně zjišťovány v lidské krvi, mateřském mléce, nebo moči (Guerranti et al., 2013; Blount et al., 2000; Colon et al., 2000).

Nejvíce zatíženou skupinou jsou dlouhodobě děti (Braun et al., 2013; Frederiksen et al., 2013; Bornehag & Nanberg, 2010; Jaakkola & Knight, 2008;). Již v roce 1983 bylo prokázáno, že DEHP, který byl v té době běžnou součástí dětských hraček, je při simulovaném kožním nebo ústním kontaktu schopen významné migrace z daného předmětu. Ukázalo se sice, že neexistuje jasně definovaný vztah mezi množstvím DEHP v předmětu, dobou trvání experimentu a množstvím tohoto ftalátu uvolněného, na druhou stranu ale bylo dokázáno, že DEHP je schopen této migrace po značně dlouhou dobu a její míra úzce souvisí se silou zatížení daného předmětu (Hanson, 1983). Současné studie doplňují, že migrace ftalátů z PVC je přímo závislá na teplotě a tlaku, kterému je předmět vystaven, což lze jednoduše přirovnat k chůzi po podlaze z PVC, nebo ještě lépe ke kousání daného předmětu. Orální absorpce ftalátů DEHP, DBP, DiBP a BBP je dle závěrů Výboru pro posuzování rizik (RAC) ECHA na úrovni 100% u dospělé i dětské populace (ECHA 2012a, 2013b, c).

Díky výše popsaným toxickým vlastnostem je nezbytně nutné, aby ftalátům nebyl vystaven zejména vyvíjející se dětský organizmus. Regulace obsahu ftalátů by se proto měla týkat všech předmětů, nejen těch, které mohou děti vkládat do úst nebo s nimi mají přímý kontakt, jejich důležitým zdrojem je totiž také prach v místnostech, kde děti tráví většinu svého času a kam se ftaláty dostávají z ostatních výrobků jako je čalounění, matrace, obuv, elektronika aj. (Bekö et al., 2013; Fromme et al., 2013; Carlstedt et al., 2012; Dodson et al., 2012).

V Evropské unii je v současnosti obsah několika nejběžněji používaných ftalátů regulován řadou nařízení.

Nařízení ES 1907/2006 REACH o registraci, hodnocení, povolování a omezování chemických látek limituje obsah šesti nejběžnějších ftalátů **v hračkách a dětských potřebách**. Celkové množství DEHP, DBP a BBP **nesmí překročit maximální povolenou hodnotu 0,1 hmotnostních % ve všech dětských hračkách a výrobcích pro péči o děti**. Celkové množství ftalátů DINP, DIDP, DNOP pak nesmí překročit stejnou hranici 0,1 hmotnostních % v dětských hračkách a výrobcích pro péči o děti, které mohou být vloženy do úst. Od roku 2007 již není toto nařízení limitováno věkovou kategorií, pro

kteřou je hračka určena, a platí pro všechny na evropském trhu dostupné hračky. V České republice je nařízení REACH implementováno zákonem č. 350/2011 Sb. o chemických látkách.

V červnu 2015 byla přijata změna nařízení EU 65/2011 RoHS 2 o omezení používání některých **nebezpečných látek v elektrických a elektronických zařazeních, která nově do přílohy II zařazuje čtyři ftaláty: BBP, DEHP, DiBP a DBP**. Od června 2019 bude obsah těchto 4 ftalátů limitován ve většině elektrických a elektronických zařazení maximální povolenou hodnotou 0,1 hmotnostních %. Od června 2021 pak bude zákaz úplný a bude se vztahovat **i na medicínskou a diagnostickou techniku**.

Ftaláty jsou dále v evropském prostoru regulovány nařízením (ES) 1223/2009 o kosmetických přípravcích, kde na listině v kosmetice zakázaných látek figurují DBP, DEHP, bis(2-methoxyethyl) ftalát (BMEP), isopentylpentyl ftalát, DPP, DiPP a BBP.

Ftaláty jsou jako CMR látky dále **regulovány ve zdravotních a zdravotnických materiálech a zařazeních**. Jejich obsah regulují tyto směrnice: EC 726/2004, 2001/82/EC, 2001/83/EC, 90/385/EEC, 93/42/EEC a 98/79/EC.

Obsah některých ftalátů je limitován také **ve výrobcích určených pro styk s potravinami** a je definován v nařízení ES 1935/2004 o materiálech a předmětech určených pro styk s potravinami. V České republice tuto problematiku upravují vyhlášky ministerstva zdravotnictví č. 38/2001 Sb. o hygienických požadavcích na výrobky určené pro styk s potravinami a pokrmy a č. 54/2004 Sb. o potravinách určených pro zvláštní výživu a o způsobu jejich použití pak přeshňuje normy pro obaly pro kojeneckou a pokračující výživu.

Již v roce 2011 navrhovalo Dánsko na území Evropské unie úplný zákaz čtyř **z hlediska endokrinního systému** nejrizikovějších ftalátů DEHP, BBP, DBP a DIBP. Zákaz se měl týkat většiny doposud neregulovaného zboží každodenní potřeby, které je hlavním zdrojem ftalátů pro širokou veřejnost. Tento návrh byl v roce 2012 **agenturou ECHA zamítnut** jako neopodstatněný. Díky soustavnému tlaku dánské vlády se nakonec 1. 4. 2016 podařilo Dánskému království spolu s ECHA vytvořit a podat nový a předešlé výtky zpracovávající návrh regulace těchto 4 ftalátů, který je v současnosti opět v přezkumném řízení RAC a Výboru pro socioekonomickou analýzu (SEAC) organizace ECHA. Regulace se má týkat všech výrobků pro použití ve vnitřním prostoru a všech výrobků pro použití ve venkovním prostoru, které přicházejí do kontaktu s kůží, nebo sliznicí (ECHA, 2016). Dánská strana předpokládá, že regulace vejde v účinnost v roce 2020.

Nedávno publikované studie potvrzují, že díky přijaté regulační legislativě, došlo za posledních deset až patnáct let **k poklesu zatížení evropské populace ftaláty v řádově o desítky procent**, i přes to je z těchto prací ale zřejmé, **že zátěž dětské populace je při srovnání s dospělou stále neúměrně vysoká** (ECHA, 2016; Hartmann et al., 2015; Bekö et al., 2013; Frederiksen et al., 2013; Fromme et al., 2013; Frederiksen et al., 2011). Příčinou je **nižší hmotnost dítěte** a tedy i vyšší výsledná zátěž na kg hmotnosti, vzhledem k hmotnosti vyšší denní příjem potravy a samozřejmě rozdílné dětské chování. Pokud bychom se ale měli podívat na jádro problému, **na vině je zcela jistě neplatnost zákazu použití ftalátů ve všech výrobcích a materiálech, které nás dennodenně obklopují**. Cílem této práce bylo zjistit, které ftaláty a v jakém množství obsahuje na českém trhu běžně dostupná dětská obuv. Zaměřili jsme se na letní plastovou obuv, která s největší pravděpodobností přichází do dlouhodobého přímého kontaktu s dětskou pokožkou.

Materiál a metody

Celkem 8 vzorků letní obuvi (7 dětské obuvi a 1 dámské obuvi) bylo zakoupeno v různých kamenných obchodech na území České republiky v období od dubna do července 2016.

Všechny zakoupené vzorky byly v první fázi testování přeměřeny ručním rentgenovým spektrometrem Niton XL3t (Thermo fisher Scientific, USA) na přítomnost polyvinylchloridu (PVC) a těžkých kovů.

Části nakoupené obuvi z PVC byly následně odeslány na další analýzy. V Centrálních laboratořích Vysoké školy chemicko-technologické v Praze byl dle postupu CPSC-CH-C1001-09.3 Standard Operating Procedure for Determination of Phtalates vydaného U. S. Consumer Products Safety Commission stanoven obsah esterů kyseliny ftalové, tzv. ftalátů. Sledován byl zejména obsah těchto ftalátů: di-isononyl ftalát (DINP), di-isodecyl ftalát (DIDP), di-n-oktyl ftalát (DnOP), butyl benzyl ftalát (BBP), dibutyl ftalát (DnBP), bis-(2-ethylhexyl) ftalát (DEHP) a di-n-pentyl ftalát (DPP).

Postup CPSC-CH-C1001-09.3 je založen na extrahování části (cca 50 mg) analyzovaného vzorku dětské hračky/přípravku pro péči o děti s případným obsahem sledovaných látek do tetrahydrofuranu (THF), vysrážení rozpuštěného PVC hexanem a následné analýze vzniklého roztoku pomocí plynové chromatografie s hmotnostně-spektrometrickou detekcí (GC-MS).

Pro kalibraci odezvy hmotnostního spektrometru byl použit certifikovaný kapalný standard s označením EPA 506 Phtalate Mix (SUPELCO, dodavatel Sigma-Aldrich) s obsahem 6 ftalátů (BBP, DEHP, DnBP, DnOP, DEP a DMP) a jednoho adipátu (DEHA) v isooctanu o koncentraci jednotlivých komponent 1000 g.ml⁻¹, ze kterého byla připravena čtyřbodová kalibrační řada v cyklohexanu s přídavkem vnitřního standardu: n-butyl benzoát zaručující lineární odezvu hmotnostního spektrometru. Z důvodu nepřítomnosti v kalibračním mixu byl pro kvantifikaci DiBP použit odezvový faktor DnBP a pro tributyl citrát (TBC) odezvový faktor DEHA.

U 3 vzorků dětské letní obuvi, u kterých byl orientační zkouškou ručním spektrometrem stanoven vysoký obsah Pb, byla následně provedena přesnější analýza. V laboratořích Ústavu chemie ochrany prostředí Vysoké školy chemicko-technologické v Praze byl obsah Pb stanoven metodou atomové absorpční spektrometrie (AAS) na přístroji SensAA (GBC Scientific Equipment, Australia).

U jednoho vzorku dětských sandálů (vzorek 8) byla u koženkových částí provedena zkouška vyluhovatelnosti Pb v alkalickém a kyselém výluhu dle vyhlášky č. 84/2001 Sb. Ministerstva zdravotnictví o hygienických požadavcích na hračky a výrobky pro děti ve věku do 3 let, příloha č. 10 vyluhovací zkouška z textilií a netkaných textilií pro výrobky pro děti. Stanovení Pb ve výluhu proběhlo v laboratoři Ústavu chemie ochrany prostředí Vysoké školy chemicko-technologické v Praze metodou atomové absorpční spektrometrie (AAS) na přístroji SensAA, GBC Scientific Equipment (Australia).

Obsah stanovených ftalátů je uveden v hmotnostních procentech (hm. %). Chyba stanovení se pohybovala do 10 %. Obsah Pb v testovaných částech obuvi je uveden v mg/kg sušiny. Množství Pb ve výluhu je uvedeno v mg/kg výluhu. Vyhláška č. 84/2001 Sb. stanovuje limit pro vyluhování Pb z tohoto druhu výrobku na 0,2 mg/kg. Podrobný popis testovaných výrobků je uveden v tabulce 4.

Výsledky

Výsledky stanovení obsahů sledovaných esterů kyseliny ftalové jsou uvedeny v tabulce 4. Tabulka obsahuje pouze ty ftaláty, u kterých byl překročen detekční limit dané metody, který činil 0,05 hm. %. Jelikož byly ve vzorcích nalezeny i jiné estery kyseliny ftalové a dokonce jeden citrát (tributyl citrát, TBC), jsou také jejich zjištěné obsahy v tabulce 5 uvedeny. Z výsledků vyplývá, že pouze u vzorku č. 5 nebyl zjištěn obsah změkčovadla na bázi esterů kyseliny ftalové. V těchto chlapeckých žabkách byl jako změkčovadlo použit tributyl citrát (TBC).

Tabulka 4: Obsah změkčovadel ve vzorcích letní obuvi (hm. %).

Vzorek	Oblast testování	DiBP *	DnBP	DEHP	TBC ⁺
1	Ozdoby kytičky a medvídek	-	-	44,5	-
2	ozdoby broučci	-	-	43,5	-
3	koženka pod patou	-	4,7	13,7	-
4	pásek vedoucí přes nárt	37,3	-	-	-
5	pásek vedoucí přes nárt	-	-	-	35,8
6	pásek vedoucí přes nárt	8,2	25,3	12,8	-
7	pásek vedoucí přes nárt	16,7	9,5	19,0	-

[-] < 0,05 hm. %.

* vztaženo na odezvový faktor DnBP, ⁺ vztaženo na odezvový faktor DEHA

Nejčastěji zjištěným ftalátem byl DEHP. Významné množství DEHP bylo naměřeno u 5 ze 7 testovaných vzorků a jeho množství se pohybovalo v rozmezí 12,8–44,5 hm. %. U vzorků č. 1 a 2 tvořil ftalát DEHP téměř polovinu hmotnosti celé měřené části; v obou případech se jednalo o barevnou ozdobu na vnější straně nazouvací obuvi.

U 3 ze 7 testovaných vzorků byly stanoveny významné obsahy ftalátů DiBP a DBP. U vzorku č. 4, dívčí pantoflíčky, byl v pásku vedoucím přes nárt zjištěn pouze DiBP, jeho obsah se blížil 40 hm. %. U vzorků č. 6 a 7 byly v páscích vedoucích přes nárt změřeny významné hodnoty tří ftalátů (DiBP, DBP a DEHP). V součtu se jejich obsahy blížil 47, respektive 46 hm. %.

Obsah Pb se u vybraných vzorků 1, 3 a 8 pohyboval v rozmezí 170,5 – 9 923,6 mg/kg (Tabulka 5). U vzorku č. 8 byla v tmavé, tedy více obarvené, části vnitřní koženky naměřena hodnota blížící se 10 g/kg odpovídající 1 hm. %.

Na základě výsledků analýzy obsahu Pb byla u vzorku č. 8 provedena zkouška vyluhovatelnosti Pb ze světlé a tmavé části koženkové podešve odpovídající normě uvedené ve vyhlášce č. 84/2001 Sb. Výsledky jsou uvedeny v tabulce 6. Hodnoty vyluhovaného Pb se pohybovaly v rozmezí 10,8–14, 8 mg/kg výluhu. Limit pro vyluhovatelnost stanovený vyhláškou na 0, 2 mg/kg výluhu byl překročen ve všech čtyřech případech a to 73,5krát a 54krát pro kyselý a alkalický výluh světlé části koženky a 70krát a 74krát pro kyselý a alkalický výluh tmavé části koženky.

Tabulka 5: Obsah Pb ve vybraných vzorcích dětské obuvi.

Vzorek	Oblast testování	Pb (mg/kg sušiny)
1.	ozdoby medvídek	170,5
3.	okvětní lístky	6272,2
8.	vnitřní světlá koženka	4936,3
8.	vnitřní tmavá koženka	9923,6

Tabulka 6: Obsah Pb ve výluhu koženky dětské obuvi.

Vzorek	Oblast testování	Roztok modelující pot	Pb (mg/kg)
8.	světlá koženka	kyselý	14,7
8.	světlá koženka	alkalický	10,8
8.	tmavá koženka	kyselý	14,0
8.	tmavá koženka	alkalický	14,8

Diskuze

Ftaláty DEHP, DiBP i DnBP jsou dle nařízení ES 1272/2008 CLP o klasifikaci, označování a balení látek a směsí zařazeny do kategorie 1B jako látky toxické pro reprodukci a jsou také zařazeny na Seznam látek vzbuzujících mimořádné obavy podléhajících povolení nařízení REACH (ED/67/2008; ED/68/2009; ED/108/2014). Ftalát DEHP byl v roce 2012 Mezinárodní organizací pro výzkum rakoviny (IARC, 2012) znovu zařazen do kategorie 2B, látek pro člověka podezřelých z karcinogenity.

V hračkách nebo ve výrobcích určených pro péči o děti je regulován obsah všech tří námi stanovených ftalátů. Látky DEHP a DnBP jsou zakázány v rámci přílohy XVII nařízení REACH (ES 1907/2006); maximální povolené množství je 0,1 hm. %. Množství ftalátu DiBP v hračkách je omezeno pouze směrnici 2009/48/ES, která stanoví maximální obsah pro hračky pro děti pod 10 let na 5 hm. %.

Celkové množství ftalátů v dětské obuvi není doposud legislativně ošetřeno. Pokud se na dětskou obuv nedíváme jako na výrobek určený pro péči o dítě, měli bychom na ni nahlížet jako na výrobek běžné potřeby určený pro venkovní i vnitřní použití, který dlouhodobě přichází do přímého kontaktu s pokožkou, jak jej definuje nově navržená regulace ECHA (ECHA, 2016). **Za dlouhodobý kontakt s pokožkou** je v tomto návrhu považován takový, který trvá nepřetržitě alespoň 10 minut za den. Dovolujeme si zde tvrdit, že **tuto podmínku dětská letní obuv bezvýhradně naplňuje. Vstřebatelnost kůží** se u ftalátu DEHP pohybuje na úrovni 5 %, u ftalátů DiBP a DBP je to pak 10 % ECHA 2012a, 2013b, c).

Pokud srovnáme naše naměřené hodnoty s navrhovanou regulací ECHA (ECHA, 2016), překračuje množství námi stanovených ftalátů tuto hodnotu pro DEHP 128 – 445krát, pro DiBP 82 – 373krát a pro DnBP 47 – 253krát. Jestliže budeme o celkovém obsahu ftalátu DiBP uvažovat pouze v mezích současné platné legislativy o bezpečnosti hraček, kde je jeho maximální obsah stanoven na 5 hm. %, překročí námi zjištěné hodnoty u vzorků 4, 6 a 7 i tuto normu 7,5krát, 1,6krát a 3,3krát.

Dva nejvyšší obsahy DEHP byly stanoveny v barevných ozdobách na vnější straně obuvi. Za velmi rizikové z hlediska přenosu přes pokožku ale považujeme zejména výskyt ftalátů ve vzorcích 4 až 7, respektive v jejich částech v přímém kontaktu s dětskou pokožkou. **Pásky vedoucí přes nárt obsahovaly ftaláty v rozmezí 8,2 – 37,3 %.**

Obsah ftalátů a několika dalších skupin nebezpečných látek v dětském textilním zboží sledovala v roce 2013 vydaná zpráva organizace Greenpeace „The Little Story about Monsters In Your Closet“ (Brigden et al., 2013). Studie se zaměřila na dětské oblečení řady renomovaných značek pocházející z 25 zemí světa a sledovala spolu s ftaláty také obsah nonylfenol ethoxylátů, perfluorovodíků, aminů, organocínů a antimonu. Ftaláty byly zjištěny v 33 z 35 testovaných plastizolových textilních potiscích. Plastizolové barvy jsou vodou neředitelné, v textilním průmyslu běžně používané barvy na bázi PVC a rozpouštědla. Naměřená množství ftalátů se pohybovala v rozmezí 5,6 – 110 000 mg/kg testované látky a jen u dvou vzorků překročila hodnotu 100 mg/kg, tedy 0,01 hm. %. Nejvyšší koncentrace 110 000 mg/kg (11 hm. %) byla změřena pro ftalát DEHP. Druhá nejvyšší a zároveň druhá nadlimitní koncentrace 5 900 mg/kg (0,59 hm. %) byla změřena pro ftalát DiNP. U ostatních vzorků se naměřené hodnoty pohybovaly vždy pod hranicí 0,01 % a dle autorů zjištěné ftaláty nepocházely přímo z plastizolových barev, jelikož by v tomto množství neplnily svou funkci, ale jejich přítomnost jasně dokázala všudypřítomnost těchto látek a mohla pocházet jak ze samotných továren, tak z druhotné kontaminace při přepravě, nebo prodeji.

Určitý posun směrem k omezení používání ftalátů je možné vysledovat, pokud srovnáme výše zmíněnou studii Greenpeace z roku 2013 s podobnou prací stejné organizace z roku 2004 (Greenpeace, 2004). V ní se Greenpeace zaměřila, mimo jiné, na obsah ftalátů v potiscích dětského oblečení značky Disney. Potisky triček obsahovaly tyto ftaláty (sestupně dle četnosti): DEHP, DBP, BBP, DiNP, DHP, DiDP, DEP. Pokud zhodnotíme obsah ftalátů DEHP a DBP s návrhem nové regulace ECHA (ECHA, 2016), hranici 0,01 hm. % by překročilo 7, respektive 2 z 19 výrobků. Obsah DEHP se pohyboval v rozmezí 0,00014 – 17 hm. %.

Ze záznamů uvedených na webových stránkách Systému rychlého varování před nebezpečnými spotřebitelskými výrobky – RAPEX (RAPEX, 2016), je možné vysledovat, že i přes více jak 10 let platící omezení používání ftalátů DEHP, BBP, BBP, DiNP, DiDP, DNOP v dětských hračkách, existuje stále celá škála dětských výrobků obsahující až desítky hm. % těchto látek. Mezi nejčastěji stanovené ftaláty patří zejména DEHP (např. A12/0205/16; A12/0233/16). U oblečení záznamy ukazují záchyt dětské pláštěnky s obsahem ftalátu DEHP na úrovni 38 hm. % (0114/12) a dětské obuvi neznámého výrobce v designu „croc“, obsahující ftaláty DBP a DEHP v množství 0,24, respektive 0,32 hm. % (0441/12).

Další problematickou skupinou výrobků, se kterou přichází děti do častého kontaktu a kde se objevují ftaláty, jsou školní pomůcky. V roce 2007 na tuto skutečnost poprvé více upozornilo sdružení Arnika (Arnika, 2007). Přestože obsah ftalátů v této oblasti není jasně regulován, dochází v České republice k postupnému zlepšování a objevují se výrobci školních pomůcek, kteří od používání ftalátů ve svých výrobcích postupně upouští. (Arnika, 2010).

Ftaláty se častěji objevují v hračkách a výrobcích pro děti v zemích mimo Evropskou unii, kde je zákonná regulace ftalátů méně obsáhlá. Příkladem může být studie sdružení Arnika z Běloruska (Petrlík et al., 2014), kde ftaláty v množství větším než 0,1 % hmotnosti byly obsaženy v 41 případech z 59 provedených analýz různých vzorků hraček, výrobků péče o děti, dětského oblečení a tapet.

Zároveň více než polovina by z důvodu přítomnosti ftalátů nevyhovovala legislativním požadavkům EU (12 vzorků obsahovalo jako změkčovadlo isoftalát DOIP, který není v Evropské unii regulován). Jako nejčastější byl ve výrobcích obsažen ftalát DEHP, a to v rozmezí 0,2 – 56,2 % hmotnosti, DINP v rozmezí 3,6 – 23,88 % hmotnosti, DBP v rozmezí 16,7 – 23,2 % hmotnosti a DOIP v rozmezí 20,4 – 39,9 % hmotnosti.

V jednom nyní testovaném vzorku, chlapeckých žabkách (vzorek č. 5) byl jako změkčovadlo stanoven pouze TBC. Jeho obsah v pásku vedoucím přes nárt dosahoval 35,8 hm. %. Podle ECHA (ECHA, 2013) je TBC běžně používaným změkčovadlem patřícím do skupiny esterů kyseliny citronové. Na evropském trhu je TBC registrovanou látkou s povoleným ročním množstvím 1 000 až 10 000 tun. TBC je používán v kosmetice, čisticích prostředcích, automobilovém průmyslu, v barvách a tonerech, může být součástí plastových, textilních, kovových, keramických i dřevěných produktů každodenní potřeby, včetně kuchyňského nádobí a hraček. Z hlediska životního prostředí a lidského zdraví je TBC považován při srovnání s ftaláty za bezpečnou látku. V prostředí je rychle biodegradován a není řazen mezi těkavé organické látky (VOC). Studie zabývající se TBC nejsou časté; důkazy o jeho toxicitě doposud chybí (Finkelstein & Gold, 1958; Meyers et al., 1964). Nutno podotknout, že princip předběžné opatrnosti je i v případě TBC stále na místě. Snahy nahradit toxický ftalát jinou látkou, doposud častokrát díky nedokonalé míře jejího poznání považovanou za netoxickou, nemusejí vést ke kýženému cíli. V minulosti to dobře ilustruje případ nahrazení DEHP ftalátem DPP, u kterého byla následně po dlouhodobé studii prokázána ještě vyšší toxicita (Hannas et al., 2011).

Toxické vlastnosti olova jsou shrnuty v předcházející kapitole. Pro Pb neexistuje bezpečná dávka (Flora et al., 2012). Pb má negativní vliv primárně na centrální nervovou soustavu; především u dětí byl i při nízkých dávkách zaznamenán častější výskyt poruch chování a pokles intelektu (EPA, 2014).

Olovo je lidský organismus vystaven zejména orální cestou a inhalací. Kožní přenos Pb není typickou cestou expozice a Pb pokožkou proniká jen v omezené míře. Některé studie ale ukazují, že dlouhodobý kožní kontakt s výrobky s vysokým obsahem Pb (např. šperky) může být do určité míry rizikový. Organické sloučeniny Pb jsou v průniku pokožkou účinnější (ATSDR, 2007). V našem případě považujeme za významnější přenos Pb do úst prostřednictvím hry nebo čistě jen kontaktem s obuví a následnou kontaminací ústní dutiny.

Olovo patří mezi běžná aditiva PVC. Jako stabilizátor své uplatnění nachází v aplikacích PVC, u kterých je vyžadována dlouhá životnost a odolnost vůči zahřívání. V roce 2000 uzavřely obchodní subjekty sdružené v Evropské asociaci výrobců stabilizátorů dohodu o postupném nahrazení olovnatých stabilizátorů jejich bezpečnou alternativou na bázi vápníku. Tato dohoda byla naplněna koncem roku 2015 a od tohoto data zakazuje použití Pb při výrobě nového PVC (ESPA, 2000). Jelikož tento dobrovolný závazek se nevztahuje na importované a recyklované výrobky z PVC, je jeho dopad, zejména na sortiment obuvi s minimálním podílem výroby na evropském trhu, v tomto směru nevýznamný.

Olovo je v různé míře také běžnou součástí barevných pigmentů (Buxbaum, 1998). Při srovnání výsledků měření obsahu Pb metodou AAS je možné sledovat odlišnost mezi rozdílně barevnými vzorky. Obsah Pb v tmavší části vzorku 8 byl při srovnání se světlejší částí přibližně 2krát vyšší, obsah

Pb v tmavých okvětních lístcích na vzorku č. 3 byl při srovnání s měřením v žlutém medvídkovi na vzorku 1 dokonce 32krát vyšší.

Pokud srovnáme námi naměřené hodnoty Pb v 3 vzorcích obuvi s nově stanovenými limity v nařízení Evropské komise 2015/628 pro výrobky běžné potřeby, u kterých je pravděpodobnost, že budou dětmi vloženy do úst, bude limit 0,05 hm. % překročen více jak 10krát u 3 ze 4 měření.

V lednu 2016 započala Evropská komise diskuzi, která by měla v důsledku vést k omezení řady nebezpečných látek charakterizovaných jako karcinogenní, mutagenní a reprotoxické látky kategorie 1A a 1B, v textilním zboží včetně obuvi. Na základě široké diskuze bude vytipován seznam takovýchto látek běžných v textilním zboží a bude zjednodušeným řízením dle článku 68(2) nařízení REACH zařazen do přílohy XVII – zakázaných látek, stejného nařízení. Pro olovnaté pigmenty je zatím navržen limit 30 mg/kg (30 ppm). Tento limit by byl v námi naměřené obuvi překročen 5krát, 209krát, 164krát a 309krát pro vzorky 1, 3 a 8 světlá a 8 tmavá koženka.

Shrnutí

Ve světle výše prezentovaných zjištění navrhuje následující opatření, která mají potenciál snížit riziko zatížení dětského organismu ftaláty a těžkými kovy z výrobků, s nimiž děti běžně přicházejí každodenně do styku:

- Zavádět jiná než ftalátová změkčovadla, popřípadě v co nejvíce aplikacích nahradit PVC jinými materiály, a to zejména u výrobků běžné potřeby, které nás dennodenně obklopují.
- Rozšířit zákaz používání 6 nejrizikovějších ftalátů specifikovaný v příloze XVII nařízení REACH (1907/2006) na veškeré výrobky běžné potřeby.
- Přijmout společný návrh ECHA a Dánska na regulaci ftalátů DEHP, DBP, DiBP a BBP.
- Precizně označovat materiálové složení všech výrobků, které by umožnilo spotřebitelům preferovat výrobky bez PVC.
- Zavést absolutní limity Pb u textilního zboží.

Reference

0114/12 záznam systému RAPEX, dostupný na:

http://ec.europa.eu/consumers/consumers_safety/safety_products/rapex/alerts/main/index.cfm?event=main.notification&search_term=0114/12&exclude_search_term=0&search_year=2012

0441/12, záznam systému RAPEX, dostupný na:

http://ec.europa.eu/consumers/consumers_safety/safety_products/rapex/alerts/main/index.cfm?event=main.notification&search_term=0441/12&exclude_search_term=0&search_year=2012

A12/0205/16, záznam v systému RAPEX, dostupný na:

http://ec.europa.eu/consumers/consumers_safety/safety_products/rapex/alerts/main/index.cfm?event=main.notification&search_term=A12/0205/16&exclude_search_term=0&search_year=2016

A12/0233/16, záznam systému RAPEX, dostupný na:

http://ec.europa.eu/consumers/consumers_safety/safety_products/rapex/alerts/main/index.cfm?event=main.notification&search_term=A12/0233/16&exclude_search_term=0&search_year=2016

[Arnika, 2007. Pozor na školní pomůcky z PVC! Mohou obsahovat nebezpečné ftaláty, tisková zpráva \[online\]. Praha 23. 8. 2007. Dostupné na http://arnika.org/pozor-na-skolni-pomucky-z-pvc-mohou-obsahovat-nebezpecne-ftalaty.](http://arnika.org/pozor-na-skolni-pomucky-z-pvc-mohou-obsahovat-nebezpecne-ftalaty)

[Arnika, 2010. Školní potřeby nejsou prosty nebezpečných ftalátů, tisková zpráva \[online\]. Praha 31. 8. 2010. Dostupné na: http://arnika.org/skolni-potreby-nejsou-proste-nebezpecnych-ftalatu.](http://arnika.org/skolni-potreby-nejsou-proste-nebezpecnych-ftalatu)

ATSDR (Agency for Toxic Substances and Disease Registry) 2007. Toxicological profile for Lead. Atlanta, GA: U.S. Department of Health and Human Services, Public Health Service.

Buxbaum G. (ed.) 1998. Industrial inorganic pigments. 2., completely rev. ed. - Weinheim; New York; Chichester; Brisbane; Singapore; Toronto: Wiley-VCH, pp. 302.

Bekö G., Weschler C. J., Langer S., Callesen M., Toftum J., Clausen G. 2013. Children's Phthalate Intakes and Resultant Cumulative Exposures Estimated from Urine Compared with Estimates from Dust Ingestion, Inhalation and Dermal Absorption in Their Homes and Daycare Centers. PLoS ONE. 8(4): e62442.

Blount B. C., Silva M. J., Caudill S. P., Needham L. L., Pirkle J. L., Sampson E. J., Lucier G. W., Jackson R. J., Brock J. W. 2000. Levels of seven urinary phthalate metabolites in a human reference population. Environmental Health Perspectives 108(10): 979-982.

Bornehag C. G., Nanberg E. 2010. Phthalate exposure and asthma in children. Int. J. Androl. 33(2):333-345.

Braun J. M., Sathyanarayana S., Hauser R. 2013. Phthalate exposure and children's health. Current Opinion in Pediatrics 25(2):247-254.

Brigden K., Hetherington S., Wang M., Santillo D., Johnston P. 2013. Hazardous chemicals in branded textile products on sale in 25 countries/regions during 2013. Greenpeace Research Laboratories

Technical Report 06/2013. Dostupné na:

<http://www.greenpeace.org/eastasia/Global/eastasia/publications/reports/toxics/2013/A%20Little%20Story%20About%20the%20Monsters%20In%20Your%20Closet%20-%20Technical%20Report.pdf>

Carlstedt F., Jonsson B. A., Bornehag C. G. 2012. PVC flooring is related to human uptake of phthalates in infants. *Indoor Air*, 7(10): 1600-0668.

Castaño-Vinyals G., Carrasco E., Lorente J. A., Sabaté Y., Cirac-Claveras J., Pollán M., Kogevinas M. 2012. Anogenital distance and the risk of prostate cancer. *BJU Int.* 11 Pt B: E707-10.

Colon I., Caro D., Bourdony C. J., Rosario O. 2000. Identification of phthalate esters in the serum of young Puerto Rican girls with premature breast development. *Environmental Health Perspectives* 108(9): 895-900.

Dodson R. M., Nishioka M., Standley L. J., Perovich L. J., Brody J. G., Rudel R. A. 2012. Endocrine disruptors and asthma-associated chemicals in consumer products. *Environ. Health Perspect.* 120(7): 935-943.

ECHA (European Chemicals Agency). 2016. ANNEX XV RESTRICTION REPORT, PROPOSAL FOR A RESTRICTION, SUBSTANCE NAMES: FOUR PHTHALATES (DEHP, BBP, DBP, DIBP). Dostupné na: <https://echa.europa.eu/documents/10162/e06ddac2-5ff7-4863-83d5-2fb071a1ec13>

ECHA (European Chemicals Agency). 2012a. Committee for Risk Assessment (RAC) and Committee for Socio-economic Analysis (SEAC): Opinion on an Annex XV dossier proposing restrictions on four phthalates and the associated Background document. Dostupné na: <http://echa.europa.eu/documents/10162/58050be8-f7be-4b55-b106-76dda4989dd6>

ECHA (European Chemicals Agency). 2013b. RAC Opinion on the ECHA's draft review report on "Evaluation of new scientific evidence concerning DINP and DIDP in relation to entry 52 of Annex XVII to Regulation (EC) No 1907/2006 (REACH)" ECHA/RAC/A77-O-0000001412-86-10/F. Prijato 8. 3. 2013.

ECHA (European Chemicals Agency). 2013c. Authorisation, establishing reference DNELs for DEHP. Agenda Point: 7 a) i. DNEL setting (DEHP). 24th meeting of the committee for risk assessment RAC/24/2013/08 rev. 2). Dostupné na: http://echa.europa.eu/documents/10162/13579/rac_24_dnel_dehp_comments_en.pdf

ECHA, 2013. Registration Dossier. Dostupný na: <https://echa.europa.eu/registration-dossier/-/registered-dossier/5956/11>

Engel S. M., Miodovnik A., Canfield R. L., Zhu C., Silva M. J., Calafat A. M., Wolff M. S. 2010. Prenatal phthalate exposure is associated with childhood behavior and executive functioning. *Environmental health perspectives* 118(4): 565.

ESPA (European Stabilisers Producers Association). 2000. Voluntary commitments from the PVC industry. Dostupné na: <http://www.vinylplus.eu/resources/publications/voluntary-commitment-2>

European Commission (EC). 2015. Consultation on a possible restriction of hazardous substances (CMR 1A and 1B) in textile articles and clothing for consumer use. Dostupné na: http://ec.europa.eu/growth/tools-databases/newsroom/cf/itemdetail.cfm?item_id=8299

Fasano E., Bono-Blay F., Cirillo T., Montuori P., Lacorte S. 2012. Migration of phthalates, alkylphenols, bisphenol A and di(2-ethylhexyl)adipate from food packaging. *Food Control* 27(1): 132-138.

Finkelstein M., Gold H. 1958. Toxicology of the citric acid esters: tributyl citrate, acetyl tributyl citrate, triethyl citrate, and acetyl triethyl citrate. *Toxicol Appl Pharmacol.* 1(3): 283-298.

Frederiksen H., Aksglaede L., Sorensen K., Skakkebaek N. E., Juul A. a Andersson A. M. 2011. Urinary excretion of phthalate metabolites in 129 healthy Danish children and adolescents: estimation of daily phthalate intake. *Environ Res.* 111(5): 656-663.

Frederiksen H., Kranich S. K., Jørgensen N., Taboureau O., Petersen J. H., Andersson A. M. 2013. Temporal variability in urinary phthalate metabolite excretion based on spot, morning, and 24-h urine samples: considerations for epidemiological studies. *Environ Sci Technol.* 47(2): 958-967.

Froehlich T. E., Anixt J. S., Loe I. M., Chirdkiatgumchai V., Kuan L., Gilman R. C. 2011. Update on environmental risk factors for attention-deficit/hyperactivity disorder. *Curr. Psychiatry. Rep.* 13: 333-344.

Fromme H., Lahrz T., Kraft M., Fembacher L., Dietrich S., Sievering S., Burghardt R., Schuster R., Bolte G., Völkel W. 2013. Phthalates in German daycare centers: occurrence in air and dust and the excretion of their metabolites by children (LUPE 3). *Environ Int.* 61: 64-72.

Greenpeace (2004). Finding Chemo - Toxic Childrenswear by Disney. Greenpeace International pp18. Dostupné na: <http://www.greenpeace.org/international/en/publications/reports/finding-chemo-toxic-children/>

Guerranti C, Sbordoni I., Fanello E. L., Borghini F., Corsi I., Silvano F. 2013. Levels of phthalates in human milk samples from central Italy. *Microchemical Journal* 107: 178-181.

Hannas B. R., Furr J., Lambright C. S., Wilson V. S, Foster P. M., Gray L. E. 2011. Dipentyl phthalate dosing during sexual differentiation disrupts fetal testis function and postnatal development of the male Sprague-Dawley rat with greater relative potency than other phthalates. *Toxicol. Sci.* 120(1): 184-193.

Hanson R. L. 1983. Phthalate esters migration from polyvinyl chloride consumer products. Phase 1 final report. Report prepared for the US Consumer Product Safety Commission 51.

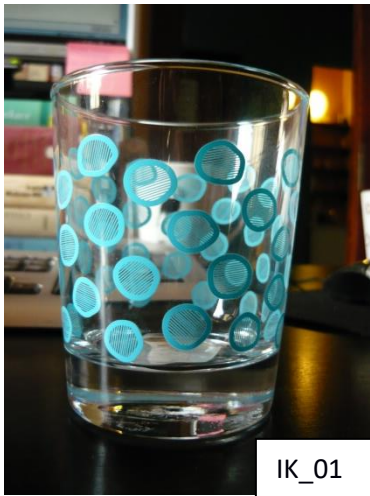
Hartmann C., Uhl M., Weiss S., Koch H. M., Scharf S., König J. 2015. Human biomonitoring of phthalate exposure in Austrian children and adults and cumulative risk assessment. *Int J Hyg Environ Health.* 218(5): 489-499.

Jaakkola J. J., Knight T. L. 2008. The role of exposure to phthalates from polyvinyl chloride products in the development of asthma and allergies: a systematic review and meta-analysis. *Environ. Health. Perspect.* 116(7):845-853.

- Jurewicz J., Hanke W. 2011. Exposure to phthalates: Reproductive outcome and children health. A review of epidemiological studies. *Int. J. Occup. Med. Environ. Health*. 24(2): 115-141.
- Kamrin M. A. 2009. PHTHALATE RISKS, PHTHALATE REGULATION, AND PUBLIC HEALTH: A REVIEW. *Journal of Toxicology and Environmental Health, Part B* 12: 157-174.
- Kim S. H., Park M. J. 2014. Phthalate exposure and childhood obesity. *Ann. Pediatr. Endocrinol. Metab.* 19(2): 69-75.
- Lee B. M., Koo H. J. 2007. Hershberger assay for antiandrogenic effects of phthalates. *J. Toxicol. Environ. Health A* 70:1365-1370.
- Mendiola J., Stahlhut R. W., Jørgensen N., Liu F., Swan S. H. 2011. Shorter anogenital distance predicts poorer semen quality in young men in Rochester, New York. *Environ Health Perspect* 119: 958-963.
- Meyers D. B. , Autian J., Guess W. L. 1964. Toxicity of plastics used in medical practice. II. Toxicity of citric acid esters used as plasticizers. *J Pharm Sci.* 53(7):774-777.
- Petrlik J., Strakova J., Krčmářová V. Toxic substances in Toys, Products for Children and Care of them in Belarus. 2014. Dostupné na http://english.arnika.org/files/documents/Belarus/Toxic_Substances_in_Toys.pdf
- Rapex (systém rychlého varování před spotřebitelsky nebezpečnými výrobky), citováno 16. 10. 2016. http://ec.europa.eu/consumers/consumers_safety/safety_products/rapex/alerts/main/index.cfm?event=main.search#searchResults
- Somheil T. 2014. Study: global PVC demand to grow 3.2% annually through 2021. *Resin Pricing, Building & Construction*. Citováno 12. 10. 2015, dostupné na <http://www.plasticstoday.com/articles/study-global-pvc-demand-grow-32-annually-through-2021-140825>.
- Swan S. H., Main K. M., Liu F., Stewart S. L., Kruse R. L., Calafat A. M., et al. 2005. Decrease in anogenital distance among male infants with prenatal phthalate exposure. *Environmental health perspectives* 113(8): 1056-1061.
- Thornton J., McCally M., Orris P., Weinberg J. 1996. Hospitals and plastics. Dioxin prevention and medical waste incinerators. *Public Health Rep.* 111 (4): 298-313.

Příloha 1:

Fotografie vzorkovaného nádobí:



Příloha 2:

Přehled dětské a dámské letní obuvi

