ANALYSE DE LA MIGRATION DES PHTALATES A PARTIR DE POLYMERE DANS LES PRODUITS VITIVINICOLES

ANALIZA MIGRAȚIEI FTALAȚILOR DIN POLIMER ÎN PRODUSELE VITIVINICOLE

STURZA Rodica[1], LAZAKOVICH D.[1]
e-mail: sturzar@yandex.ru

Abstrait: *La santé est une des préoccupations les plus importantes des organisations gouvernementales et non gouvernementales, des écologistes, etc. Un certain nombre d'études ont montré l'impact potentiel de phtalates sur la santé humaine en raison de leurs effets cancérigènes et perturbateurs endocriniens. Plus de 1300 analyses pour la détermination des restes de phtalates dans les boissons alcooliques ont été effectuées dans le laboratoire du Centre National de Contrôle de la Qualité des Vins (République de Moldova) en utilisant la méthode moderne d'analyse comme GC-MS.*
Mots-clés: *phtalates, vin, chromatographie en phase gazeuse, spectrométrie de masse, dibutyl phtalate.*

Abstract: *Una din preocupările cele mai importante ale organizațiilor guvernamentale şi non guvernamentale, precum şi a ecologiştilor, etc. este sănătatea populației. O serie întreagă de studii au demonstrat impactul ftalaților asupra sănătății umane ca urmare a efectului lor cancerigen şi a tulburărlor endocrine. Pentru a determina reziduurile de ftalați în băuturile alcoolice, au fost effectuate peste 1300 de analize în laboratorul Centrului Național de Verificare a Calității Producției Alcoolice (Republica Moldova) utilizîndu-se metoda modernă GC-MS.*
Cuvinte-cheie: *ftalați, vin, cromatografia în faza gazoasă, spectrometria de masă, dibutil ftalat.*

INTRODUCTION

Aujourd'hui les gens ne peuvent pas s'imaginer la vie sans les appareils ménagers, les systèmes de communication, les emballages en plastique, parfums et cosmétiques. La plupart de ceux-ci et beaucoup d'autres produits chimiques ont des propriétés spécifiques comme la résistance, la ductilité, la durabilité, l'incombustibilité, en raison d'un certain nombre de produits chimiques organiques synthétiques. Les phtalates sont parmi les membres de cette série. Phtalates (esters de l'acide phtalique) sont inclus dans les compositions de presque tous les types de plastiques, caoutchouc, peintures et vernis, leur imprimant l'élasticité et résistance. La plupart des phtalates produites sont utilisées exactement comme plastifiants, près de 90% (tableau 1). Aux parfums et produits cosmétiques phtalates agissent principalement comme solvants et fixateurs de saveur.

[1] Centre National de la Qualité des Vins Chişinău, République de Moldova

Tableau 1

La production annuelle et la consommation des phtalates largement répandues dans les pays de l'UE.

Le phtalate	Abréviation	La production annuelle	La consommation annuelle
Diméthylphtalate	DMP	-	10 000-20 000 [5]
Diéthylphtalate	DEP	-	10 000-20 000 [5]
Dibutylphthalate	DBP	26 000 [1]	18 000 [1]
Phtalate de butylbenzyle	BBP	45 000 [2]	19 500 [4]
Bis (2-éthylhexyle) phtalate	DEHP	595 000 [3]	476 000 [3]

[1] : EU RA DBP 2004; [2] : EU RA BBP 2004; [3] : EU RA DEHP 2001; [4] : EU RA BBP 2007; [5] : Harris et al., 1997

La production annuelle de phtalates a été estimée par l'Organisation Mondiale de la Santé (OMS) pour approcher 8 millions de tonnes (par des données de l'année 1992) (Sablayrolles et al., 2005), et 5 milliards de tonnes (par des données de Janvier 2011) (Center for the Evaluation of Risks to Human Reproduction). Environ 95% du phtalates entrent dans la production de matériaux polymères, dans certains d'entre eux le contenu de phtalates atteint 50% en poids du polymère. Les hommes sont toujours entourés de matériaux contenant des phtalates, tels que le linoléum, l'isolation des fils, des tuyaux, des boîtiers en plastique des appareils électroménagers, des jouets, des vernis et des peintures.

Tableau 2

La dose quotidienne de phtalates et ses effets sur les différentes catégories de la population

Catégorie / âge	Les catégories d'âge				
	Enfants 0-1	Enfants 1- 3	Enfants 4- 10	Femmes 18- 20	Hommes 18- 80
Doses quotidiennes, µg /kg PC	55- 380	20- 183	5- 54	8- 124	8- 92

(*PC – poids du corps*)

La plupart des chercheurs de différentes organisations suggèrent que dans la plupart des cas, l'influence des phtalates sur personne est inférieure aux doses quotidiennes tolérables (TDI) (Sablayrolles et al., 2005; CE, 2006; CE JRC, 2008). Mais il est difficile de déterminer avec précision la dose d'exposition comme la propagation des phtalates partout. Selon des études internationales exécutées par le Centre pour l'Evaluation des Risques pour la Reproduction Humaine (Peakall, 1975) ce facteur est dans les limites suivantes (tableau 2). Les femmes et les enfants sont plus sensibles aux phtalates.

Les phtalates sont accumulés dans le corps humain, ce qui affecte négativement les hormones, le foie et les reins, sont aussi responsables des allergies, de l'asthme et de cancer, provoquent des troubles neurologiques et des anomalies dans le développement des enfants (CE, 2004; Lovekamp-Swan and Davis, 2003). Les molécules de phtalates ne sont pas des éléments structuraux des chaînes polymères et sont facilement rejetées dans l'environnement, en pénétrant dans le corps humain à travers de la nourriture, la peau ou par inhalation.

Dans un certain nombre de vins-produits étudiés, libérés par les fournisseurs, il a été détectée la présence de phtalates. Une attention particulière a été accordée à la DBP.

MATÉRIAU ET MÉTHODES

Les méthodes et réactifs

En mesurant la concentration de phtalate de dibutyl en vin et vin de base sur la base de son élimination par extraction au chloroforme, la séparation chromatographique sur colonne capillaire, identifiez le temps de rétention et le spectre de masse, et déterminez la quantité de l'ion caractéristique m/z 149.

Mesurant la concentration de phtalate de dibutyl des boissons alcooliques comme la vodka, brandy, l'alcool de cognac, rectifié alcool éthylique a été basée sur la séparation chromatographique de l'échantillon sur une colonne capillaire en utilisant Aldrin avec une pureté supérieure à 99,3% et fourni par SUPELCO comme standard interne, l' identification a été faite par le temps de rétention et le spectre de masse, la quantification d'ions caractéristique m / z 149 pour le BDP, et 66, 261, 263, 265 pour Aldrin.

La solution de fond (vin synthétique) a été utilisée pour préparer les solutions d'étalonnage. Elle est composée d'une solution aqueuse de 15% d'éthanol et de l'acide tartrique (5 g/dm^3) (acide tartrique, fourni par FLUKA, puriss. p. a. pour la chromatographie ionique) et réalisée pour le pH à 3,5 avec de la soude 5M.

Le vin synthétique a été utilisée pour des solutions standard d'étalonnage avec des concentrations de DBP: 0 - 1,00 mg/dm^3 (dibutyl phtalate, PESTANAL du SIGMA-ALDRICH, 99,8%).

Pour l'extraction de DBP, 100 ml d'échantillon (solution d'étalonnage) a été placé dans un entonnoir distinct de 250 cm^3 avec un ajout de 10 cm^3 de chloroforme (Chloroforme, LGC PROMOCHEM, par HPLC). L'extraction a été mise en œuvre en 10 min en étant agitée en permanence. Après la séparation de la couche organique, la couche inférieure de chloroforme a été drainée à travers d'un filtre en papier avec du sulfate de sodium anhydre (sulfate de sodium

anhydre, STANCHEM, Espagne). 10 ml de l'extrait de chloroforme collecté a été transféré dans un flacon de chromatographie en phase gazeuse, à partir de laquelle 1,0 µl d'extrait par micro seringue a été sélectionné directement pour l'analyse par chromatographie en phase gazeuse avec spectromètre de masse.

Les instruments

SHIMADZU GCMS-QP-2010S (IS) avec un COMBI PAL passeur (CTC ANALYTICS, Zwingen, Suisse) équipé de silice fondue colonne RESTEK - Rtx-5MS (30m/0.25mm/0.25µm 100% de phase dimethylpolisiloxane) a été utilisé pour effectuer des injections et des analyses de chromatographie en phase gazeuse de manière automatisée.

RESULTS ET DISCUSSION

Les études menées dans le laboratoire du Centre National de la Qualité des Vins (République de Moldova) comprenaient plus de 3000 échantillons de vins mis en bouteilles et de vin de base pour la présence de DBP.

Pour établir les sources de pollution DBP dans les vins y ont été étudiés 7 échantillons de moûts concentrés et avec sulfite: <0,01 0,15 ppm de DBP a été détectée. Le plus bas niveau de la concentration de DBP a été caractéristique pour le moût avec sulfite, ensuite concentré - 0,05 0,15 ppm.

Les résultats des enquêtes sur les 15 échantillons de raisins ont été négatifs. En outre, l'eau a été examinée au cours des cinq vignobles utilisée dans la production de vin. Il a été constaté que la concentration de DBP dans l'eau naturelle est inférieure à la LOQ, tandis que la teneur en eau de rinçage est 0,04-0,05 ppm et 0,09-0,11 ppm de DBP dans l'eau adoucie.

La contamination des phtalates a un caractère techno génique, et elle est le résultat d'un contact avec des matériaux polymères. Dans la suite, nous avons étudié des échantillons de matériaux différents, qui ont été en contact avec la production de vin pendant le processus de vinification et de stockage, tels que les peintures, les vernis, les amorces, les tuyaux, les joints en caoutchouc.

Tous ces tests ont été réalisés selon la Directive 2007/19/EG. Également la migration de DBP été étudiée à un modèle de solution - solution aqueuse d'éthanol à 15%, acidifiée avec de l'acide tartrique. Le contenu de DBP a été déterminé dans la solution modèle mise en contact avec le polymère sec pendant 1 jour. Le rapport polymère - modèle était de 1:100. La migration a eu lieu à la température ambiante (20-22^{0}C). Les résultats sont présentés dans le tableau 3.

Tableau 3

Le taux de migration de DBP à partir du polymère (le rapport du polymère: modèle = 1:100)

Migration	Painture	Tubes en plastique	Joints en caoutchouc
mg DBP/kg polymére/jour	Peinture fraîche 867,4[1] 345[2] 339[3] Peinture en contact avec boissons alcooliques pendant environ 1 an 65,7[4] 63,3[5] 63,7[6] 61,2[7] Peinture en contact avec boissons alcooliques pendant 2-3 années 33,2[8] 35,1[9] Peinture en contact avec boissons alcooliques pendant >5 années 0,7[10] 3,4[11] 6,9[12]	Non-utilisés dans le processus d'élaboration 142[13] ont été en contact avec le produit 33,5[14]	Non-utilisés dans le processus d'élaboration 506[15] ont été en contact avec le produit 31,5[16]

[1-16] - matériaux obtenus à partir de différents établissements vinicoles, moyenne de deux mesures parallèles.

La migration des phtalates dans les matériaux, mis en contact avec le vin, est un processus continu qui peut continuer tout au long de la période de production ou de stockage. Le taux de migration a été déterminé en s'appuyant sur ces enquêtes. Des études ont été menées sur les documents soumis par les viticulteurs et les distributeurs moldaves. En plus de la peinture fraîche (destinés au contact alimentaire) les peintures qui ont été en contact avec le vin au cours d'une certaine période de temps ont été analysées. La peinture fraîche (liquide) a été appliquée sur la surface interne du flacon, séché à l'air pendant 2-3 jours, puis une solution de modèle a été placée dans le flacon.

CONCLUSIONS

Dans le cadre d'études effectuées dans le laboratoire du Centre National de la Qualité des Vins plus de 3000 échantillons de vins mis en bouteilles et de vin de base ont été analysés pour la présence de plus répandue et toxiques phtalate - dibutylphtalate. Les résultats affichent les présences de traces de DBP dans 85% des échantillons de vins étudiés. Une teneur de DBP plus de LMA (0,3 mg /dm^3) a été détectée pour 2% des vins blancs et 6% des vins rouges. Les échantillons de

moûts concentré et moûts sulfité, l'eau naturelle et adoucie, échantillons de raisins ont été étudiés pour déterminer les sources de pollution DBP dans les vins. On a déterminé que la contamination des phtalates a un caractère techno gène, et présent le résultat de contact avec des polymères. Les conditions optimales d'extraction de DBP à partir d'échantillons liquides ont été obtenues. En outre, il a été établi une influence significative sur l'extractibilité de la valeur du pH et de taux des sucres. Le contenu de l'alcool dans le vin synthétique n'a pas affiché l'effet significatif. En outre, la migration de DBP à partir de matériaux polymères a été examinée. Dans un futur proche, nous prévoyons de rechercher les bouchons et autres matériaux utilisés dans le processus de vinification par la présence et migration de DBP.

Remerciements. *Cette étude bénéficie du soutien de l'AUF (projet BECO-2012-53-U-56135FT205)*

REFERENCES

1. **Barnabé S, Beauchesne I, Cooper D. G, Nicell J. A., 2008 -** *Plasticizers and their degradation products in the process streams of a large urban physicochemical sewage treatment plant.* Water Res., 42, p. 153- 162.
2. **Caroline Sablayrolles, Mireille Montr´ejaud-Vignoles, David Benanou, Lucie Patria, Michel Treilhou, 2005 -** *Development and validation of methods for the trace determination of phthalates in sludge and vegetables*. Journal of Chromatography A, 1072, p 233–242.
3. **Peakall D. B., 1975 -** *Phthalate esters: occurrence and biological effect*s. Residue Rev, 54, p. 1 – 41.
4. **Lovekamp-Swan T., Davis B.J., 2003** - Environ. Health Perspect. 23, p. 111-139.
5. **Who W., 1992 -** *Diethylhexyl phthalate, Environmental Health Criteria,* 131.
6. *****, 2004 -** *Center for the Evaluation of Risks to Human Reproduction - NTPCERHR expert panel.* EU RA DBP.
7. *****, 2008 -** *Institut of health and Consumer protection Toxicology and chemical substance,* 2008 **-** *CE JRC. Phthalates Risk assessment report.*
8. *****, 2006** - La commission européenne: *Communication 2006/C 90/04 du 13 avril 2006 de la commission européenne.*
9. *****, 2004 -** Scientific Committee on Toxicity, Ecotoxicity and the Environment.: *Opinion on the results of a second risk assessment of phthalates in human health* part. Brussels: European Commission.
10. ******* - The Scientific Committee on Medicinal Products and Medical Devices: *Opinion on Medical Devices Containing DEHP Plasticized PVC.*
11. *****, 2011** - Universisty of Massachusetts Lowell: *Phthalates and Their Alternatives: Health and Environmental Concerns*, 4.