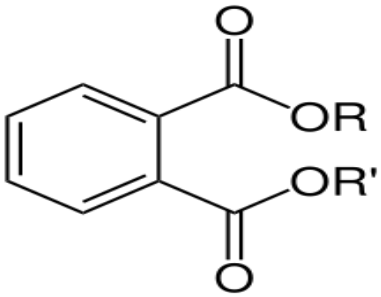
ΕΚΤΙΜΗΣΗ ΤΗΣ ΕΚΘΕΣΗΣ ΤΩΝ ΠΑΙΔΙΩΝ ΑΠΟ ΤΗΝ ΠΑΡΟΥΣΙΑ ΦΘΑΛΙΚΩΝ ΕΣΤΕΡΩΝ ΣΕ ΣΧΟΛΙΚΑ ΕΙΔΗ

Μ. Κόρμαλη, Μ. Στασινοπούλου, Ε. Λαμπή
Αν. Τσόχα 16, 11521, Αθήνα, Γενικό Χημείο του Κράτους,
Β΄ Χημική Υπηρεσία Αθηνών, Εργαστήριο Α΄ Υλών και Βιομηχανικών Προϊόντων
e-mail: m.kormali@gcsl.gr

Κυρίως κείμενο

1. ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Οι φθαλικοί εστέρες είναι εστέρες του 1,2-διβενζοϊκού οξέος και για την παρασκευή τους χρησιμοποιούνται συνήθως φθαλικός ανυδρίτης και αλκοόλες. Οι φθαλικοί εστέρες έχουν τον γενικό συντακτικό τύπο:



όπου **R** και **R΄** είναι αλκύλια (συνήθως με 4, 8, 9, ή 10 άτομα άνθρακα) ή αρύλια. Στον πίνακα 1 παρατίθενται οι ονομασίες των φθαλικών εστέρων αναλόγως των R και R΄.

Πίνακας 1: Ονομασίες Φθαλικών εστέρων αναλόγως των R, R΄.

R	**R΄**	**Ονομασία**
Αιθύλιο	Αιθύλιο	Φθαλικός διαιθυλεστέρας **(DEP)**
Βουτύλιο	Βουτύλιο	Φθαλικός διβουτυλεστέρας **(DBP)**
2-Αιθυλεξύλιο	2-Αιθυλεξύλιο	Φθαλικός δις (2-αιθυλεξυλεστέρας **(DEHP)**
Βενζύλιο	Βουτύλιο	Φθαλικός βενζυλοβουτυλεστέρας **(BBP)**
Ισοεννεϋλιο	Ισοεννεϋλιο	Φθαλικός δι-ισοεννεϋλεστέρας **(DINP)**
Ισοδεκύλιο	Ισοδεκύλιο	Φθαλικός δι-ισοδεκυλεστέρας **(DIDP)**
n-Οκτύλιο	n-Οκτύλιο	Φθαλικός δι-n-οκτυλεστέρας **(DNOP)**
Ισοβουτύλιο	Ισοβουτύλιο	Φθαλικός δι-ισοβουτυλεστέρας **(DIBP)**

Οι φθαλικοί εστέρες χρησιμοποιούνται ευρέως στη βιομηχανία καλλυντικών, φυτοφαρμάκων, καλλυντικών, στεγανωτικών υλικών, χρωμάτων, υφασμάτων, μελανιών και ιδιαίτερα στη βιομηχανία πλαστικών ως πλαστικοποιητές[1)]. Οι πλαστικοποιητές είναι ουσίες υγρές ή στερεές που ενσωματώνονται στην μάζα των πολυμερών όπως πχ. στο πολυβινυλοχλωρίδιο (PVC), στο πολυχλωροπρένιο στο χλωριωμένο πολυαιθυλένιο κλπ. για να τους προσδώσουν ευκαμψία, αντοχές και δυνατότητα καλύτερης επεξεργασίας[2)]. Οι φθαλικοί εστέρες είναι ελαιώδη υγρά και κατά τη δράση τους ως πλαστικοποιητές, παρεμβάλλονται ανάμεσα στις μοριακές αλυσίδες του πολυμερούς (πλαστικού, ελαστομερούς υλικού), απομακρύνοντας τις μεταξύ τους και διευκολύνοντας κατά αυτό τον τρόπο την κινητικότητά τους. Έτσι το πολυμερές (πλαστικό) αποκτά ελαστικότητα, ευκαμψία, αντοχή στην κρούση και καθίσταται ευκολότερη η κατεργασία του. Τα μόρια

των φθαλικών εστέρων δεν συνδέονται με χημικό δεσμό με το πολυμερές και έτσι εύκολα μετακινούνται στο εσωτερικό του μεταναστεύοντας στην επιφάνειά του και από εκεί στο περιβάλλον έχοντας ως αποτέλεσμα και στις δύο περιπτώσεις την έκθεση του ανθρώπου σε αυτές τις τοξικές ενώσεις[3)]. Το γεγονός αυτό προκαλεί ανησυχία εξαιτίας της τοξικότητας των φθαλικών εστέρων και έχει οδηγήσει στη λήψη νομοθετικών μέτρων για περιορισμούς στη χρήση τους. Οι φθαλικοί εστέρες δρούν ως «ενδοκρινείς διαταράκτες» που επηρεάζουν δυσμενώς το ορμονικό σύστημα των ανθρώπων και των ζώων καθώς και την ανάπτυξη του εμβρύου[3)].
Το γεγονός της έκθεσης των ανθρώπων και ειδικά των παιδιών στη τοξικότητα των φθαλικών εστέρων έχει προκαλέσει ανησυχία και έχει οδηγήσει στη λήψη νομοθετικών μέτρων για περιορισμούς στη χρήση τους. Το νομοθετικό πλαίσιο που διέπει τα σχολικά είδη είναι η «Γενική Ασφάλεια Παιχνιδιών» και η Κ.Υ.Α. Ζ3/2810/2004 «Γενική Ασφάλεια Προϊόντων». Αναφορικά με τα νομοθετικά όρια των φθαλικών εστέρων DEHP, DBP, BBP, DINP, DIDP και DNOP ισχύουν οι περιορισμοί των σημείων 51 και 52 του Παραρτήματος XVII του Ευρωπαϊκού Κανονισμού ΕΚ 1907/2006 (REACH). Το σημείο 51 απαγορεύει μεταξύ άλλων προϊόντων τη χρήση των DEHP, DBP, BBP και στα παιχνίδια σε περιεκτικότητες μεγαλύτερες του 0,1% κατά βάρος (κ.β.) του πλαστικοποιημένου υλικού. Το σημείο 52 απαγορεύει τη χρήση των DINP, DIDP και DNOP μεταξύ άλλων προϊόντων και στα παιχνίδια και σε αντικείμενα παιδικής φροντίδας που τα παιδιά μπορούν να βάλουν στο στόμα τους, σε περιεκτικότητες μεγαλύτερες του 0,1% κατά βάρος (κ.β.) του πλαστικοποιημένου υλικού. Ειδικά για τις γομολάστιχες που φέρουν παιδικές παραστάσεις ή και μορφή που προσελκύουν τα παιδιά ισχύει και η απόφαση του Ανώτατου Χημικού Συμβουλίου (Α.Χ.Σ.) 460/2009, σύμφωνα με την οποία οι γόμες που περιέχουν τους φθαλικούς εστέρες BBP, DBP, DEHP, DNOP, DINP, DIDP χαρακτηρίζονται ως Μη Ασφαλή προϊόντα.

2. Μεθοδολογία

2.1 Είδος δειγμάτων
Ελέγχθηκαν 78 δείγματα σχολικών ειδών που αποτελούνται από 20 γομολάστιχες, 10 μολύβια με αποσπώμενες γόμες, 5 μολύβια με μη αποσπώμενες γόμες, 22 τετράδια με πλαστικοποιημένο εξώφυλλο, 8 κασετίνες, 5 τσάντες, 8 πλαστικά καλύμματα βιβλίων.

2.2 Αντιδραστήρια
Για την παρασκευή προτύπων διαλυμάτων χρησιμοποιήθηκαν σε καθαρή μορφή οι ουσίες: DBP, DEHP, DEP, Δις-(2-αιθυλεξυλ)εστέρας του αδιπικού οξέος (DEHA) της εταιρείας Merck και DINP της εταιρείας Fluka. Χρησιμοποιήθηκαν οι διαλύτες: Τετραϋδροφουράνιο (THF) της εταιρείας Panreac και n-Εξάνιο των εταιρειών Carlo Erba, Merck.

2.3 Μέθοδος ανάλυσης
Τα δείγματα των σχολικών ειδών αναλύθηκαν ως προς την παρουσία των φθαλικών εστέρων. Τα πολυμερή (πλαστικά) μέρη των δειγμάτων όπως πχ. τα ποικιλόχρωμα πλαστικά φιλμ που διακοσμούν την ξύλινη επιφάνεια των μολυβιών, γομολάστιχες κλπ. διαλυτοποιούνται υπό ανάδευση σε THF με σκοπό την απελευθέρωση των πλαστικοποιητών στο THF. Ακολουθεί κατακρήμνιση του πολυμερούς με n-εξάνιο. Στην περίπτωση που το πολυμερές δεν διαλύεται η ανάδευση συνεχίζεται στο THF για 24h με

σκοπό την εκχύλιση των πλαστικοποιητών στο THF. Και στις δύο περιπτώσεις οι πλαστικοποιητές έχουν απελευθερωθεί στη φάση των διαλυτών THF / n-εξανίου. Σε αυτό το στάδιο ακολουθεί η ταυτοποίηση των πλαστικοποιητών από το μίγμα διαλυτών n-εξανίου / THF στον αέριο χρωματογράφο που διαθέτει ανιχνευτή φασματόμετρο μάζας (GC-MSD). Η ταυτοποίηση των φθαλικών εστέρων πραγματοποιείται με ενεργοποίηση της βιβλιοθήκης που διαθέτει το όργανο GC-MSD και / ή και με σύγκριση του χρόνου έκλουσης του πλαστικοποιητή στο πρότυπο διάλυμα. Ο ποσοτικός προσδιορισμός των φθαλικών εστέρων πραγματοποιείται από τη φάση THF / n-εξανίου στο GC-MSD με προσθήκη εσωτερικού προτύπου (IS). Ως IS χρησιμοποιήθηκε δις(2-αιθυλεξυλ)εστέρας του αδιπικού οξέος (DEHA). Για τους φθαλικούς χρησιμοποιείται κυρίως το ιόν μάζας 149 και για το IS το ιόν μάζας 129. Από την καμπύλη αναφοράς που προκύπτει από τα πρότυπα διαλύματα που περιέχουν τον αναλύτη σε διάφορα επίπεδα συγκέντρωσης και το λόγο των επιφανειών του αναλύτη προς το IS στο δείγμα, υπολογίζεται η συγκέντρωση του αναλύτη στο δείγμα.

2.4 Αποτελέσματα

Γομολάστιχες: Σε ένα δείγμα ταυτοποιήθηκε ο φθαλικός εστέρας DEP (CAS No 84-66-2) σε συγκέντρωση 0,3 % κ.β. του υλικού.

Πλαστικά καλύμματα βιβλίων: Δεν ταυτοποιήθηκαν φθαλικοί εστέρες.

Μολύβια με αποσπώμενες γομολάστιχες: Στις γομολάστιχες δεν ταυτοποιήθηκαν φθαλικοί εστέρες. Στα πλαστικά πολύχρωμα φιλμ που διακοσμούν την ξύλινη επιφάνεια των μολυβιών ταυτοποιήθηκε σε ποσοστό 30% επί του συνόλου του σχολικού είδους ο φθαλικός εστέρας DEHP (CAS No 117-81-7) σε συγκεντρώσεις από 2,4 έως 2,6% κ.β. του υλικού.

Μολύβια με μη αποσπώμενες γομολάστιχες: Στις γομολάστιχες δεν ταυτοποιήθηκαν φθαλικοί εστέρες. Στα πλαστικά πολύχρωμα φιλμ που διακοσμούν την ξύλινη επιφάνεια των μολυβιών σε ποσοστό 20% επί του συνόλου του σχολικού είδους ταυτοποιήθηκε DEHP σε συγκεντρώση 2,2% κ.β. του υλικού.

Τετράδια με πλαστικοποιημένο εξώφυλλο: Στα πλαστικοποιημένα εξώφυλλα των τετραδίων ταυτοποιήθηκαν οι φθαλικοί εστέρες DEHP σε ποσοστό 32% και DINP (CAS No 28553-12-0 / 68515-48-0) σε ποσοστό 14% επί του συνόλου του σχολικού είδους αντίστοιχα. Τα εξώφυλλα των τετραδίων περιείχαν DEHP σε συγκεντρώσεις από 0,1 έως 48% κ.β. και DINP σε συγκεντρώσεις από 0,3 έως 8 % κ.β. του υλικού.

Κασετίνες: Στα δείγματα των κασετινών ταυτοποιήθηκαν DEHP, DBP (CAS No 84-74-2), DEP, DIBP (CAS No 84-69-5). Όλα τα δείγματα κασετινών περιείχαν DEHP σε συγκεντρώσεις από 2,0 έως 35% κ.β. Ένα δείγμα περιείχε DBP σε συγκέντρωση 0,8 % κ.β. και ένα περιείχε DIBP σε συγκέντρωση 0,2% κ.β. του υλικού. Έξι κασετίνες (75% επί του συνόλου του είδους) περιείχαν DEP σε συγκεντρώσεις από 0,03 έως 48% κ.β. του υλικού.

Τσάντες: Στις τσάντες ταυτοποιήθηκαν οι φθαλικοί εστέρες DEHP, DBP, DEP. Οι τσάντες στο σύνολό τους περιείχαν DEHP και DEP σε συγκεντρώσεις από 0,1 έως 20% κ.β. και από 0,02 έως 2,2% κ.β του υλικού αντίστοιχα. Ένα δείγμα περιείχε DBP σε συγκέντρωση 0,2 % κ.β.

3. Συμπεράσματα

Τα σχολικά είδη περιέχουν τους τοξικούς φθαλικούς εστέρες DEHP, DBP και DINP. Σε ευρύτερη κλίμακα χρησιμοποιείται ο φθαλικός εστέρας DEHP, η συγκέντρωσή του %

κατά βάρος (κ.β.) σε αρκετά είδη σχολικών υπερβαίνει το ανώτατο επιτρεπτό όριο που έχει θεσπισθεί για τα παιχνίδια που είναι το 0,1% κ.β. του υλικού. Για κάποια είδη σχολικών ειδών όπως οι γομολάστιχες και τα πλαστικά καλύμματα βιβλίων παρατηρείται εξάλειψη της χρήσης των φθαλικών εστέρων.

4. Βιβλιογραφία

1) G. Wyrych, "*Handbook of plasticizers",* Chem. Tec., 2004
2) David F, Cadogan and Christopher J. Howick "Plasticizers" in Ulmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry 2000, Willey-Ch, Weinheim
3) Lyche et al, J. Toxicol. Environ Health, 12 (4) 225-249, 2009