

ΦΘΑΛΙΚΟΙ ΕΣΤΕΡΕΣ ΣΕ ΠΑΙΔΙΚΑ ΠΑΙΧΝΙΔΙΑ

**ΜΑΡΙΛΕΝΑ ΔΑΣΕΝΑΚΗ
ΧΡΥΣΗ ΚΑΠΡΙΔΑΚΗ
ΘΩΜΑΪΣ ΡΟΜΠΑ**

Αθήνα 2007

Παιχνίδι : σημαντικό κομμάτι ανάπτυξης των παιδιών.

Μέσω αυτού:

- διασκεδάζουν,
- ασκούνται
- εκτονώνονται
- αποκτούν γνώσεις για το φυσικό κόσμο.

Παιχνίδια : ειδικά σχεδιασμένα ώστε να είναι κατάλληλα για τις ηλικίες για τις οποίες προορίζονται.

Κάποια που κρίνονται ασφαλή για μία ηλικία, μπορεί να αποβούν άκρως επικίνδυνα για μία άλλη.

Κατηγορίες παιχνιδιών

Χωρίζονται ανάλογα με :

- τα συστατικά που περιέχουν
- τους χημικούς κινδύνους που εγκυμονούν.

A. Παιδικά κοσμήματα που περιέχουν μόλυβδο:

Ο μόλυβδος είναι τοξικός για το νευρικό σύστημα των ανθρώπων και κυρίως των παιδιών.

Η νομοθεσία ορίζει ως ανώτερο όριο περιεκτικότητας σε μόλυβδο τα 600 ppm.

Κατηγορίες παιχνιδιών

Β. Στοιχειακός υδράργυρος:

Ο υδράργυρος

- σε θερμοκρασία δωματίου είναι υγρός,
- όταν αναταράσσεται εξατμίζεται γρήγορα

Γ. Ξύλινες κατασκευές:

Χρώμα και χημικές ουσίες οι οποίες χρησιμοποιούνται ως συντηρητικά (CCA) είναι πιθανό να βλάψουν την υγεία των παιδιών

Κατηγορίες παιχνιδιών

Δ. Είδη γραφικής ύλης:

Είναι πιθανό να περιέχουν επικίνδυνα υλικά τα οποία προκαλούν καρκινογενέσεις όπως μέταλλα, διαλύτες, ίνες αμιάντου

Ε. Πλαστικά παιχνίδια:

Χρησιμοποιούνται χημικές ενώσεις όπως φθαλικός δι-(2-αιθυλοξυλο) εστέρας (DEHP) και φθαλικό δι-ισοεννεύλιο (DINP) .

- προσδίδουν ευκαμψία και ελαστικότητα μειώνοντας την πιθανότητα να σπάσουν τα παιχνίδια και να προκληθούν ατυχήματα.
- Γίνονται μελέτες για τις ενδεχόμενες αρνητικές επιπτώσεις λόγω της τοξικότητας τους.

Πλαστικοποιητές

- μικρά οργανικά μόρια
- προστίθενται στα πολυμερή για να μειώσουν τη θερμοκρασία υαλώδους μετάπτωσης
- καθιστούν τα πολυμερή πιο μαλακά και εύκαμπτα

δύο κύριες κατηγορίες πλαστικοποιητών:

οι εσωτερικοί και **οι εξωτερικοί**, ανάλογα αν το πολυμερές είναι χημικά συνδεδεμένο με τον πλαστικοποιητή ή όχι, αντίστοιχα.

Εξωτερικοί: περισσότερο χρησιμοποιούμενοι - επιτρέπουν μεγαλύτερη ελευθερία στον τελικό σχηματισμό του προϊόντος και η επιθυμητή ελαστικότητα επιτυγχάνεται με το ελάχιστο δυνατό κόστος.

Ιδιότητες πλαστικοποιητών

(α) Υψηλό σημείο βρασμού - εξαιρετικά μικρή πτητικότητα στις θερμοκρασίες κανονικής χρήσης των πλαστικών προϊόντων.

(β) Πλήρη αναμειξιμότητα με τα πολυμερή - μηδαμινή διαλυτότητα στο νερό.

(γ) Χημική σταθερότητα.

(δ) Πρέπει να είναι κατά το δυνατόν άοσμοι και ατοξικοί,

(ε) Εύκολη παρασκευή σε καθαρή κατάσταση, χαμηλό κόστος.

Οι κυριότεροι πλαστικοποιητές

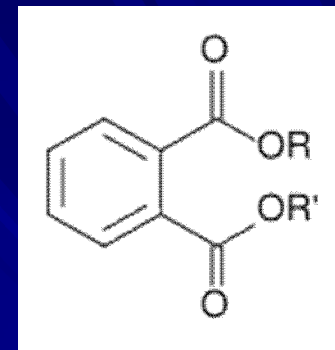
- Εστέρες του φθαλικού οξέος $1,2\text{-C}_6\text{H}_4(\text{COOH})_2$
- Εστέρες αδιπικού οξέος, $\text{HOCO}[\text{CH}_2]_4\text{COOH}$ (χρησιμοποιούνται για την πλαστικοποίηση υλικών που έρχονται σε άμεση επαφή με τροφές)
- Εστέρες αζελαϊκού οξέος, $\text{HOCO}[\text{CH}_2]_7\text{COOH}$
- Εστέρες σεβακικού οξέος, $\text{HOCO}[\text{CH}_2]_8\text{COOH}$
- Εστέρες τριμελλιτικού οξέος $1,3,4\text{-C}_6\text{H}_3(\text{COOH})_3$
- Εστέρες κιτρικού οξέος
- Εστέρες φωσφορικού οξέος
- Διάφορα παράγωγα φυσικών λιπαρών υλών (π.χ. εποξειδικά παράγωγα σογιέλαιου).

Φθαλικοί Εστέρες

- Είναι δι-εστέρες ή αλλυλικοί εστέρες του 1,2-βενζοδικαρβοξυλικού οξέος.
- Όταν προστίθενται σε πλαστικά επιτρέπουν στα μακρομόρια πολυβινυλίου να γλιστρούν μεταξύ τους.
- Εμφανίζουν μικρή διαλυτότητα στο νερό, υψηλή διαλυτότητα σε έλαια και χαμηλή πτητικότητα.
- Είναι άχρωμα, άοσμα υγρά που παράγονται από την αντίδραση ενός φθαλικού ανυδρίτη με μία κατάλληλη αλκοόλη (με συνήθως 6 ως 13 άνθρακες).

Φθαλικοί Εστέρες

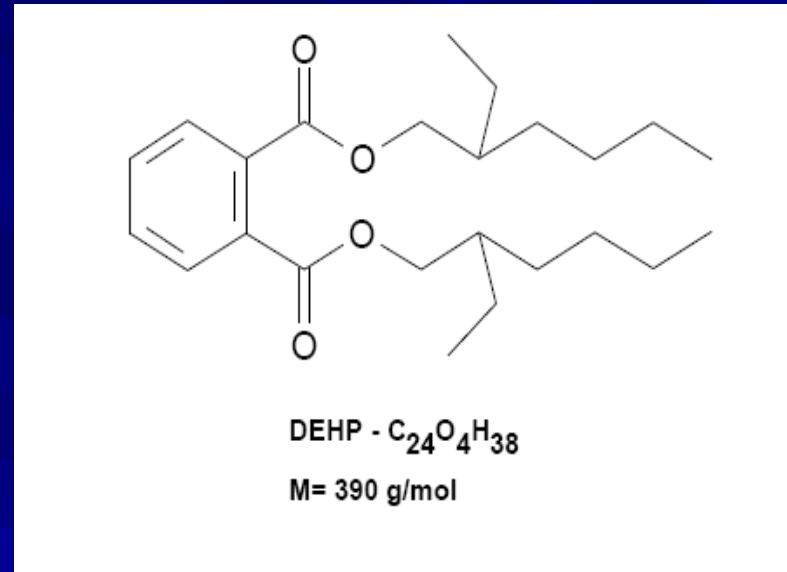
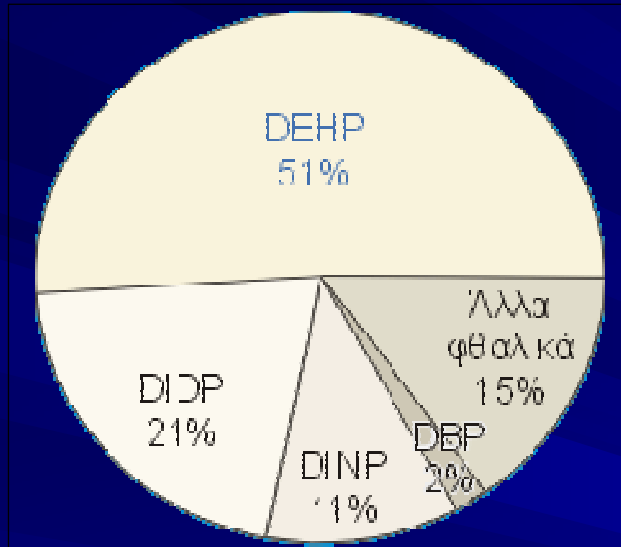
Γενικός χημικός τύπος των φθαλικών εστέρων:



Οι κυριώτεροι φθαλικοί εστέρες είναι οι εξής :

- Φθαλικός διβουτυλεστέρας (DBP),
- Φθαλικός διοκτυλεστέρας (DNOP),
- Φθαλικός δι (2-αιθυλεξυλ) εστέρας (DEHP ή DOP),
- Φθαλικός δι-«ισοεννεϋλεστέρας» (DINP),
- Φθαλικός δι-«ισοδεκυλεστέρας» (DIDP),
- Φθαλικός βενζυλοβουτυλεστέρας (BBP).
- Φθαλικός δι-αίθυλ εστέρας (DEP),
- Φθαλικός δι- μέθυλο εστέρας (DMP),
- Φθαλικός δι-ισοβούτυλ εστέρας (DIBP),

Φθαλικοί Εστέρες



Κατά προσέγγιση επί τοις εκατό κατανάλωση
διάφορων φθαλικών εστέρων στην Ευρωπαϊκή
Ένωση κατά τη δεκαετία του 1990.

Εφαρμογές φθαλικών εστέρων

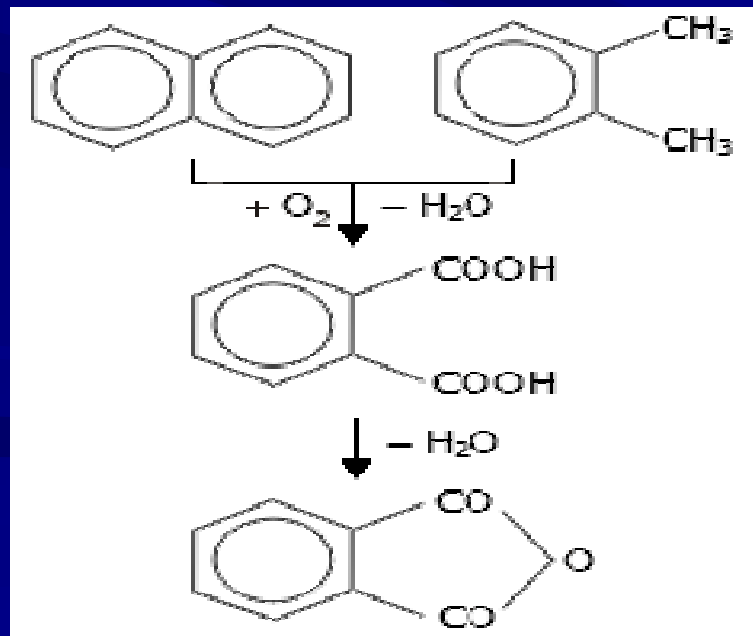
Χρησιμοποιούνται κυρίως ως πλαστικοποιητές του πολυβινυλοχλωριδίου (PVC).

Προϊόντα από PVC χρησιμοποιούνται ευρύτατα σε :

- πλαστικές διαφανείς συσκευασίες τροφίμων
- πλαστικά παιχνίδια (και αντικείμενα που προορίζονται να έρθουν σε απ' ευθείας επαφή με το στόμα βρεφών, όπως: πιπίλες, μαλακά παιχνίδια),
- ιατρικά σκεύη,
- οικοδομικά και μονωτικά υλικά.

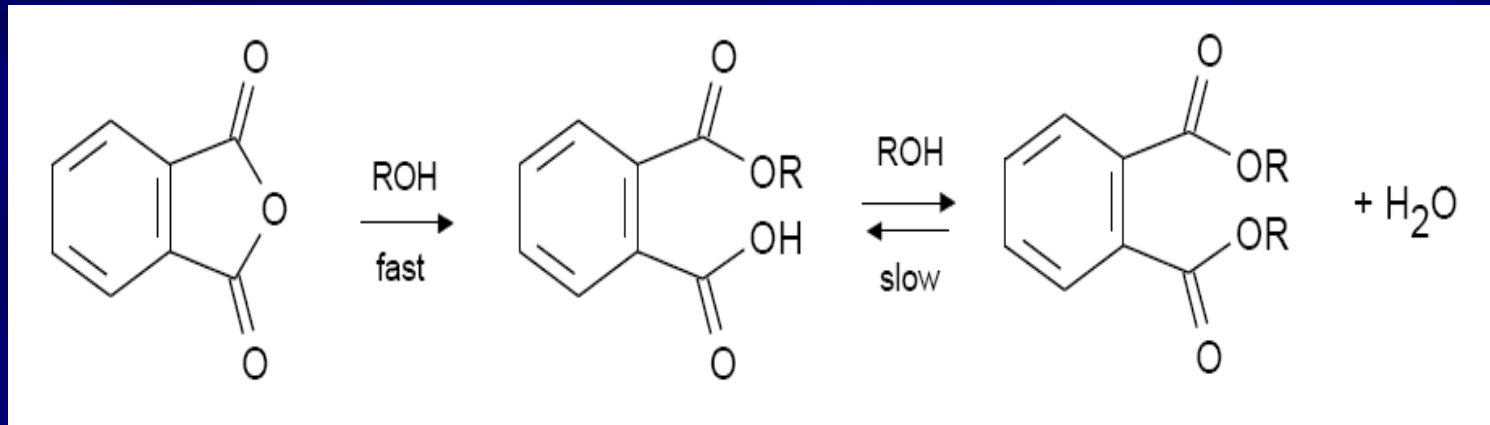
Τρόποι παρασκευής

Οι φθαλικοί εστέρες παράγονται με αντίδραση του φθαλικού ανυδρίτη με κατάλληλες αλκοόλες. Το φθαλικό οξύ παρασκευάζεται (σε μορφή φθαλικού ανυδρίτη) με οξείδωση του ο-ξυλολίου και κυρίως του ναφθαλινίου παρουσία αλάτων υδραργύρου ως καταλύτη, όπως φαίνεται στο σχήμα :



Τρόποι παρασκευής

Στη συνέχεια ο φθαλικός ανυδρίτης μετατρέπεται σε φθαλικό εστέρα σε δύο στάδια εστεροποίησης :



Επιπτώσεις στην υγεία

Η Επιστημονική Επιτροπή Τοξικολογίας, Οικοτοξικολογίας και Περιβάλλοντος υποστηρίζει ότι :

- Έχουν πιθανές αρνητικές επιπτώσεις στο ήπαρ, στους νεφρούς και στην ανάπτυξη των οργάνων αναπαραγωγής αρσενικού / θηλυκού.
- Είναι ύποπτοι για ενδοκρινολογικά προβλήματα και κάποιοι μπορεί να είναι καρκινογόνοι.
- Υφίσταται σχέση ανάμεσα στην εμφάνιση αλλεργιών , άσθματος, δερματικών παθήσεων και των φθαλικών εστέρων.

Μέθοδοι Προσδιορισμού

Δύο διαφορετικών ειδών προσδιορισμοί φθαλικών εστέρων:

- Προσδιορισμός της περιεκτικότητας του παιχνιδιού σε φθαλικούς.
- Προσδιορισμός της μετανάστευσης των φθαλικών εστέρων από το παιχνίδι.

Επεξεργασία δειγμάτων

Κριτήρια επιλογής του δείγματος που θα αναλυθεί :

- Δεν είναι απαραίτητο να πρόκειται για προϊόν που προορίζεται για το στόμα του μωρού (π.χ πιπίλες)
- Χωρίζονται σε 2 κατηγορίες, τα παιχνίδια για παιδιά κάτω των 3 ετών και για παιδιά άνω των 3 ετών.
- Η επιφάνεια του παιχνιδιού να είναι αρκετά μεγάλη ώστε να μπορούν αν απομονωθούν τουλάχιστον 5 υποδείγματα.
- Εάν υπάρχει κάποια πρόβλεψη για τυχόν απελευθέρωση DINP σε μεγάλη ποσότητα.
- Ανάλογα με την διαδικασία κατασκευής και τη συσκευασία του κάθε παιχνιδιού .

Επεξεργασία δειγμάτων

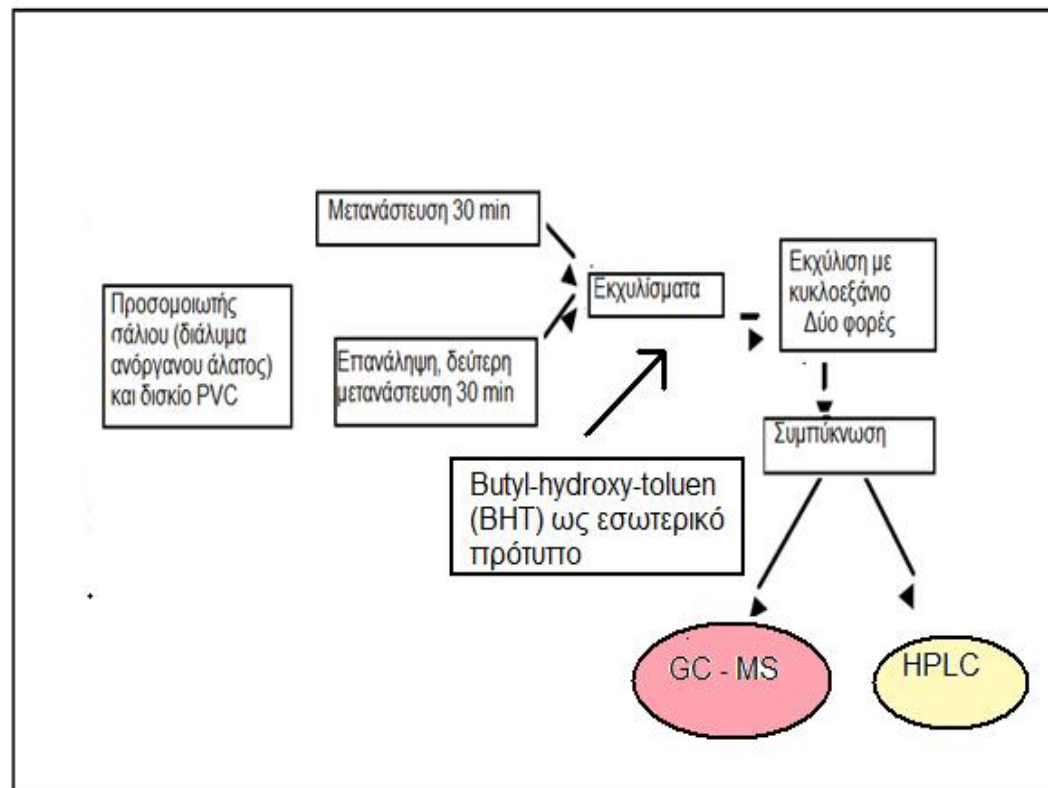
Για την απομόνωση του υποδείγματος :

- τρύπημα των παιχνιδιών
- κόψιμο των επιθυμητών τμημάτων

Η επεξεργασία του υποδείγματος είναι διαφορετική αν θέλουμε να προσδιορίσουμε το ποσοστό των φθαλικών που περιέχει το δείγμα μας ή το ποσοστό των φθαλικών που μεταναστεύει από αυτό, κυρίως λόγω της επαφής του παιχνιδιού με το στόμα του παιδιού.

Ποσοστό μετανάστευσης φθαλικών

Για να υπολογίσουμε την μετανάστευση χρησιμοποιούμε προσομοιωτές σάλιου :



Περιεκτικότητα δείγματος σε φθαλικούς

A. εκχύλιση με οργανικό διαλύτη, συνήθως CH_2Cl_2 ,

- παραμονή του δείγματος στον διαλύτη σε θερμοκρασία δωματίου για μία νύχτα
- ανακίνησή του μείγματος διαλύτη – δείγματος εντός περιστροφικού ανακινητή για 3 ώρες.

Μπορεί να χρησιμοποιηθεί και συσκευή εκχύλισης **soxhlet** με διαλύτη εκχύλισης CH_2Cl_2 , για 16h στους 66°C .

B. Συμπύκνωση του εκχυλίσματος

Γ. Χρωματογραφική Ανάλυση

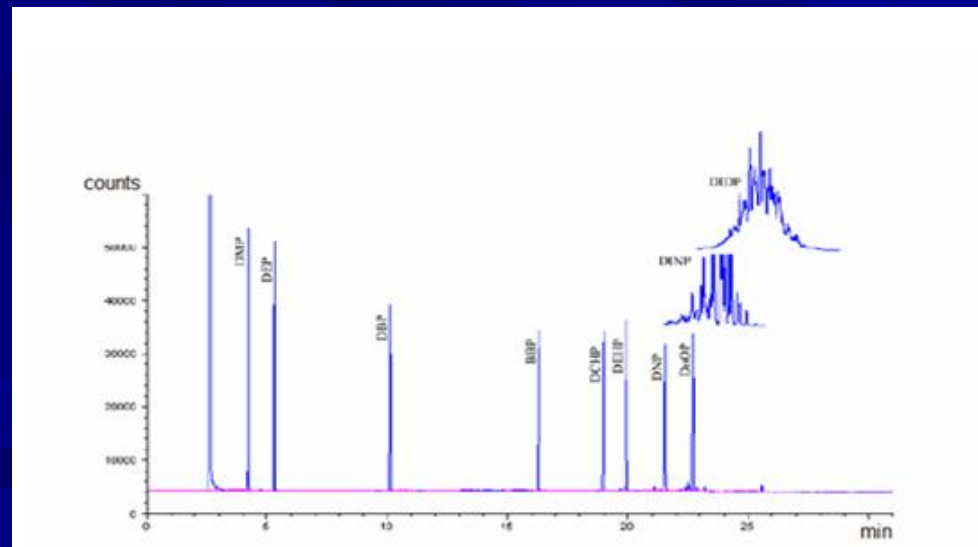
- HPLC – UV ($\lambda = 225 \text{ nm}$)
- GC - MS ή GC - FID

Ανάλυση με GC

Σε δύο στάδια :

- προηγείται ένα στάδιο σάρωσης (screening) του δείγματος για την πιστοποίηση της ύπαρξης ή όχι φθαλικών
- ακολουθεί ποσοτικοποίηση μέσω καμπύλης αναφοράς

Εναλλακτικά, ανίχνευση και ταυτοποίηση φθαλικών : με FTIR



Χρωματογράφημα GC – MS των προσδιορισθέντων φθαλικών εστέρων. DINP 0,4%, DIDP 0,6% και άλλοι φθαλικοί 0,04%.

Ευρωπαϊκή αντιμετώπιση του θέματος

Η διασφάλιση της προστασίας της υγείας των παιδιών υπαγορεύει την ύπαρξη αυστηρού πλαισίου για :

- την κατασκευή και
- τη διάθεση στο εμπόριο παιχνιδιών που περιέχουν φθαλικές ενώσεις.

Σκοπός : μείωση της έκθεσης των παιδιών σε ουσίες που προκαλούν αποδεδειγμένα ή θα μπορούσαν να προκαλέσουν προβλήματα στην υγεία.

Το ρυθμιστικό πλαίσιο περιλαμβάνει :

α) απαγόρευση χρήσης επικίνδυνων φθαλικών ενώσεων και

β) θέσπιση κανόνων επισήμανσης για προφύλαξη και πληροφόρηση των γονέων, για τις φθαλικές ενώσεις για τις οποίες υπάρχουν ενδείξεις επικινδυνότητας αλλά δεν έχουν απαγορευθεί.

Ευρωπαϊκή αντιμετώπιση του θέματος

Η Επιτροπή Περιβάλλοντος, Δημόσιας Υγείας και Ασφάλειας των Τροφίμων το 1999 αποφάσισε :

απαγόρευση χρήσης έξι φθαλικών εστέρων (DEHP, DBP, BBP, DINP, DIDP και DNOP) σε ποσοστό **> 0,10 %** κατά βάρος σε παιδικά παιχνίδια.

Οι παραπάνω έξι φθαλικές ενώσεις δεν αντιμετωπίζονται πλέον ως ουσίες της ίδιας κατηγορίας και της ίδιας επικινδυνότητας για την υγεία των παιδιών και χωρίζονται σε δύο υποκατηγορίες.

Ευρωπαϊκή αντιμετώπιση του θέματος

- DEHP, DBP και BBP: πλήρη απαγόρευση στη χρήση και διάθεση στην αγορά σε όλα τα παιχνίδια σε συγκεντρώσεις > 0,10% κατά βάρος του πλαστικοποιημένου υλικού.

- DINP, DIDP και DNOP : λόγω των διαφορετικών απόψεων σχετικά με την επικινδυνότητά τους, η Επιτροπή περιόρισε την απαγόρευση σε συγκεντρώσεις > 0,10% κατά βάρος του πλαστικοποιημένου υλικού στα παιχνίδια που προορίζονται για παιδιά ηλικίας κάτω των τριών ετών και μπορούν να έλθουν σε επαφή με το στόμα.

Οι φθαλικές ενώσεις αυτού του τύπου (DINP, DIDP) χρησιμοποιούνται σε παιχνίδια σε ποσοστό 35%-45%.

Ευρωπαϊκή αντιμετώπιση του θέματος

Απαιτείται : αναγραφή σχετικών προειδοποιήσεων ή ενδείξεων για τη λήψη προφυλάξεων κατά τη χρήση παιχνιδιών που περιέχουν φθαλικές ενώσεις.

Πρέπει να φέρουν προειδοποίηση ευανάγνωστη και σε ανεξίτηλη μορφή στη συσκευασία.

Στόχος Ευρωπαϊκής Ένωσης

περιορισμός χρήσης των φθαλικών ενώσεων από 0,10% σε 0,05%.

Ευρωπαϊκή αντιμετώπιση του θέματος

Χαρακτηριστικά παραδείγματα απόσυρσης ή απαγόρευσης εισαγωγής εντός ευρωπαϊκών χωρών παιχνιδιών **κινέζικης προέλευσης** :

Εσθονία: Απόσυρση σετ μπάνιου για μωρά, το οποίο κρίθηκε χημικά επικίνδυνο λόγω του ότι περιείχε φθαλικό δι-«ισοεννεϋλεστέρα» (DINP) σε ποσοστό 39,4%.

Φινλανδία: Απαγόρευση από τις τελωνειακές αρχές εισαγωγής παιχνιδιού, γνωστής εταιρίας, το οποίο κρίθηκε χημικά επικίνδυνο λόγω του ότι περιείχε φθαλικό δι-«ισοεννεϋλεστέρα» (DINP) σε ποσοστό 26%.

Η άλλη άποψη...

Υποστηρίζεται ότι οι φθαλικοί πλαστικοποιητές **δεν εγκυμονούν κινδύνους**, ακόμα και για τα παιδιά μικρής ηλικίας, με κύριο επιχείρημα τα εργαστηριακά ευρήματα των πειραμάτων των οποίων έχουν διεξαχθεί .

Μελετήθηκε η επίδραση του φθαλικού εστέρα DINP σε πειραματόζωα (τρωκτικά) και εξετάστηκαν οι τοξικολογικές ενδείξεις επί 2,5 χρόνια.

Διαπιστώθηκε ότι όταν τα τρωκτικά έρχονταν σε επαφή με μικρές δόσεις DINP για σύντομα χρονικά διαστήματα τα αποτελέσματα ήταν αρνητικά.

ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

A. Οι κύριοι φθαλικοί εστέρες που χρησιμοποιούνται, ως πλαστικοποιητές είναι οι : DEHP, DBP, BBP, DINP, DIDP και DNOP.

B. Για τις τρεις πρώτες φθαλικές ενώσεις ισχύει πλήρης απαγόρευση σε παιδικά παιχνίδια σε συγκεντρώσεις $>0,10\%$ κατά βάρος, ανεξάρτητα από την ηλικία του παιδιού.

Γ. Για τις άλλες τρεις φθαλικές ενώσεις ισχύουν τα παραπάνω όρια **MONO** για παιχνίδια που απευθύνονται σε παιδιά ηλικίας κάτω των τριών ετών.

Δ. Η επίδραση των φθαλικών εστέρων παρακολουθείται και επαναθεωρείται ανά τακτά χρονικά διαστήματα. Δεν είναι δυνατόν επικίνδυνες ουσίες για τις οποίες υπάρχουν ενδείξεις ότι είναι καρκινογόνες και τοξικές, να επιτρέπονται για παιδιά ηλικίας άνω των τριών ετών και να περιορίζονται μόνο για παιδιά ηλικίας κάτω των τριών ετών.

ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

Για προβλήματα πιθανού «κινδύνου» από χημικές ουσίες για την υγεία του ανθρώπου ακόμα και αν δεν υπάρχουν επιστημονικά δεδομένα, πρέπει να ακολουθείται η Αρχή της Πρόληψης :

« Όταν διακυβεύεται η υγεία των ανθρώπων και του περιβάλλοντος, μπορεί να μην είναι απαραίτητη η επιστημονική βεβαιότητα για να ληφθούν προστατευτικά μέτρα »

ΕΥΧΑΡΙΣΤΟΥΜΕ
ΠΟΛΥ ΓΙΑ ΤΗΝ
ΠΡΟΣΟΧΗ ΣΑΣ !!!