

ΓΕΝΙΚΟ ΧΗΜΕΙΟ ΤΟΥ ΚΡΑΤΟΥΣ

ΔΡΑΣΗ Δ.5.2.1

Εκπόνηση μελέτης σχετικά με την παρουσία φθαλικών εστέρων και άλλων πλαστικοποιητών σε σχολικά είδη



Αρμόδια Υπηρεσία	Β΄ Χημική Υπηρεσία Αθηνών
Εμπλεκόμενες Υπηρεσίες	Διεύθυνση Ενεργειακών, Βιομηχανικών και Χημικών Προϊόντων
Συντονίστρια ή Υπεύθυνη Δράσης	Κόρμαλη Μαρία
Στοιχεία Επικοινωνίας (e-mail, τηλέφωνα, υπηρεσία)	industrialab@gcsl.gr , 2106479411, Β΄ Χ.Υ. Αθηνών
Συνολικό Χρονοδιάγραμμα Δράσης	Από: 01/01/2017 Έως: 31/12/2017 Μήνες: 12
Ονοματεπώνυμο Υποβάλλοντος	Ευγενία Λαμπή
Υπηρεσία Υποβάλλοντος	Β΄ Χ. Υ. Αθηνών

ΜΕΛΕΤΗ ΣΧΕΤΙΚΑ ΜΕ ΤΗΝ ΠΑΡΟΥΣΙΑ ΦΘΑΛΙΚΩΝ ΕΣΤΕΡΩΝ ΚΑΙ ΑΛΛΩΝ ΠΛΑΣΤΙΚΟΠΟΙΗΤΩΝ ΣΕ ΣΧΟΛΙΚΑ ΕΙΔΗ

ΠΕΡΙΛΗΨΗ

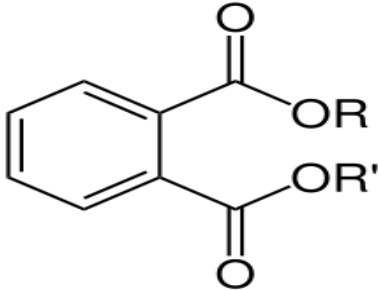
Ελέγχθηκαν σχολικά είδη που δειγματίστηκαν από την αγορά για την παρουσία των φθαλικών εστέρων και άλλων πλαστικοποιητών. Προσδιορίστηκαν οι συγκεντρώσεις των πλαστικοποιητών στα δείγματα και ειδικά των φθαλικών εστέρων BBP, DBP, DEHP, DINP, DIDP και DNOP που τα νομοθετικά όρια τους περιλαμβάνονται στο παρ/μα XVII του ΕΚ 1907/2006 (REACH). Οι αναλύσεις πραγματοποιήθηκαν με την τεχνική της διαλυτοποίησης και κατακρήμνισης του πολυμερούς ακολουθούμενη από τον προσδιορισμό με αέρια χρωματογραφία με ανιχνευτή φασματομέτρο μάζας (GC-MS). Η μελέτη έδειξε ότι στις γομολάστιχες υπάρχει η τάση μη χρήσης φθαλικών εστέρων. Στα άλλα είδη όπως μολύβια, τετράδια, κασετίνες, τσάντες χρησιμοποιούνται φθαλικοί εστέρες κυρίως DEHP και σε μικρότερη κλίμακα DINP, DBP, DEP και DiBP. Επίσης οι παραγωγοί χρησιμοποιούν και άλλους πλαστικοποιητές όπως DEHTP, ATBC, DINCH. Τα αποτελέσματα της μελέτης καταδεικνύουν ότι για κάποια σχολικά είδη όπως μολύβια χωρίς αποσπώμενες γομολάστιχες, κασετίνες, τσάντες, τετράδια, πλαστικά καλύμματα τετραδίων, είναι αναγκαία η θέσπιση εθνικού νομοθετικού ορίου για τους φθαλικούς εστέρες BBP, DBP, DEHP, DNOP, DINP, DIDP.

ABSTRACT

A series of samples of school supplies from the market were examined for the presence of phthalates and other plasticizers. The concentrations of the plasticizers were determined especially of the phthalates BBP, DBP, DEHP, DNIP, DIDP, DNOP, whose legislative limits are listed in Annex XVII of EK 1907/2006 (REACH). For the purpose of analysis a technique of dissolution and precipitation of polymer was used followed by gas chromatography-mass spectrometry (GC-MS) analysis. The study showed that in erasers there is a tendency to eliminate the use of phthalates. In other school supplies such as: pencils without a removable end (toper), notebooks, kits containing pens, bags, phthalates and especially DEHP were used in wide scale and to lesser extent DINP, DBP, DEP and DiBP. The results of the study showed, that for some other school supplies for instance: pencils without a removable end (toper), kits containing pens, bags, notebooks, plastic covers for notebooks, it is necessary to establish a national legislative limit for the phthalates BBP, DBP, DEHP, DNOP, DINP, DIDP.

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 πιν.1 παρατίθενται οι ονομασίες των φθαλικών εστέρων αναλόγως των **R** και **R'**.

Πιν. 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)
Ισοεννεύλιο	Ισοεννεύλιο	Φθαλικός δι-ισοεννεύλεστέρας (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 πλαστικοποιητές¹⁾. 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 επεξεργασίας²⁾. 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 ενώσεις³⁾. Το γεγονός αυτό προκαλεί ανησυχία εξαιτίας της τοξικότητας των φθαλικών εστέρων και έχει οδηγήσει στη λήψη νομοθετικών μέτρων για περιορισμούς στη χρήση τους. Σήμερα υπάρχει η τάση αντικατάστασης των φθαλικών εστέρων από λιγότερο τοξικούς πλαστικοποιητές όπως οι τερεφθαλικοί διαιθυλεξυλεστέρας (DEHP), κητρικός ακετυλοτριβουτυλεστέρας (ATBC) και 1,2 κυκλοεξανοδιικός διίσοεννεανυλεστέρας (DINCH).

2. ΝΟΜΟΘΕΣΙΑ

Οι φθαλικοί εστέρες δρουν ως «ενδοκρινείς διαταράκτες» που επηρεάζουν δυσμενώς το ορμονικό σύστημα των ανθρώπων και των ζώων καθώς και την ανάπτυξη του εμβρύου³⁾. 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. Τα παιχνίδια υπόκεινται στις διατάξεις της Ευρωπαϊκής Οδηγίας 2009/48/EC «Γενική Ασφάλεια παιχνιδιών» και για την περιεκτικότητά τους σε φθαλικούς εστέρες DEHP, DBP, BBP, DINP, DIDP και DNOP ισχύουν οι περιορισμοί των σημείων 51 και 52 του Παραρτήματος XVII του Ευρωπαϊκού Κανονισμού EK 1907/2006 (REACH). Το σημείο 51 απαγορεύει μεταξύ άλλων προϊόντων τη χρήση των DEHP, DBP, BBP 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 στα παιχνίδια που τα παιδιά μπορούν να βάλουν στο στόμα τους, σε περιεκτικότητες μεγαλύτερες του 0,1% κατά βάρος (κ.β.) του πλαστικοποιημένου υλικού.

Το νομοθετικό πλαίσιο που διέπει τα σχολικά είδη είναι η «Γενική Ασφάλεια Παιχνιδιών» και η Κ.Υ.Α. Ζ3/2810/2004 «Γενική Ασφάλεια Προϊόντων» που αποτελεί εναρμόνιση της Ελληνικής Νομοθεσίας στην Οδηγία του Ευρωπαϊκού Κοινοβουλίου και του Συμβουλίου 2001/95/EC.

Το 2012 η Ευρωπαϊκή Επιτροπή εξέδωσε το “Guidance Document No 15, On the application of the directive on the safety of toys”⁴⁾, που αποτελεί κατευθυντήρια βάση για τις ελεγκτικές αρχές, να εντάξουν τα προς έλεγχο σχολικά είδη στην κατηγορία των παιχνιδιών ή στην κατηγορία των καταναλωτικών προϊόντων. Οι ξυλομπογιές, οι μαρκαδόροι, οι κηρομπογιές, οι γομολάστιχες σε σχήματα που προσελκύουν τα παιδιά, τα μολύβια που στη μία άκρη τους φέρουν αποσπώμενο αντικείμενο συνήθως γομολάστιχα σε διάφορα σχήματα βλ. Εικόνα 1, ανήκουν στην κατηγορία των παιχνιδιών⁴⁾.



Εικόνα 1. Μολύβια με αποσπώμενη γομολάστιχα

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.

Για άλλα σχολικά είδη⁴⁾ όπως π.χ. πολύχρωμα μολύβια με αναπαραστάσεις που προσελκύουν παιδιά (πχ. Barbie, spiderman, αυτοκίνητα, μπάλες, ζώα κλπ.) που φέρουν στην μία άκρη τους ενσωματωμένη γομολάστιχα βλ. Εικόνα 2, κασετίνες, τσάντες ισχύει η Κ.Υ.Α. Ζ3/2810/2004 «Γενική Ασφάλεια Προϊόντων» που αποτελεί εναρμόνιση της Ελληνικής Νομοθεσίας στην Οδηγία του Ευρωπαϊκού Κοινοβουλίου και του Συμβουλίου 2001/95/EC.



Εικόνα 2. Μολύβια με ενσωματωμένη γομολάστιχα

Επίσης σύμφωνα με τον Κανονισμό ΕΚ 1272/2008 που αφορά στην ταξινόμηση, επισήμανση και συσκευασία ουσιών και μειγμάτων οι φθαλικοί εστέρες DEHP, DBP και BBP σε αυτούσια μορφή ταξινομούνται ως ουσίες τοξικές για την αναπαραγωγή κατηγορίας 1B. Η ουσία DEHP επισημαίνεται με τη δήλωση επικινδυνότητας **H360FD: Μπορεί να βλάψει τη γονιμότητα ή το έμβρυο**, και οι ουσίες BBP και DBP επισημαίνονται με τη δήλωση επικινδυνότητας **H360Df: Μπορεί να βλάψει το έμβρυο. Ύποπτο για πρόκληση βλάβης στη γονιμότητα**.

Η παρουσία των DEHP, DBP και BBP σε μείγματα σε περιεκτικότητα μεγαλύτερη του **0,3% κ.β.** του μείγματος υποχρεώνει τον παραγωγό να επισημάνει το μείγμα: με τις παραπάνω αναφερόμενες δηλώσεις επικινδυνότητας, με το εικονόγραμμα κινδύνου GHS08, με την Προειδοποιητική Λέξη για την τάξη κινδύνου: **ΚΙΝΔΥΝΟΣ**. Επίσης σε αυτή την περίπτωση η παραγωγός εταιρεία επισημαίνει το προϊόν με τη Δήλωση Προφύλαξης όπως P281: *Χρησιμοποιείτε μέσα ατομικής προστασίας όταν απαιτείται*.

3. ΠΕΡΙΓΡΑΦΗ ΤΗΣ ΠΑΡΟΥΣΑΣ ΔΡΑΣΗΣ

3.1 Σκοπός

Η Δράση 5.2.1 έχει ως σκοπό να διερευνηθεί με εργαστηριακές αναλυτικές μεθόδους η χρήση πλαστικοποιητών και ιδιαίτερα των φθαλικών εστέρων στα σχολικά είδη, να συγκριθούν τα αποτελέσματα γομολάστιχων και μολυβιών με γομολάστιχες με εκείνα των προηγούμενων ετών. Τα στοιχεία που προκύπτουν από τη μελέτη θα χρησιμοποιηθούν για τον σχεδιασμό μελλοντικών ενεργειών όπως πχ. η εντατικοποίηση ελέγχων για κάποια σχολικά είδη, η εισήγηση για νομοθετικά όρια φθαλικών εστέρων για τα είδη που δεν ανήκουν στη κατηγορία των παιχνιδιών.

3.2 Υλοποίηση Δράσης

Η Δράση υλοποιήθηκε με τα παρακάτω στάδια:

I) Δειγματοληψία:

Η δειγματοληψία πραγματοποιήθηκε από υπαλλήλους της Β' Χ. Υ. Αθηνών στο χρονικό πλαίσιο που είχε ορισθεί για τη διεξαγωγή της δειγματοληψίας της εν λόγω Δράσης, δηλαδή από 01.01.2017 έως 31.08.2017. Δειγματίσθηκαν συνολικά 78 σχολικά είδη. Τα δείγματα επιλέχθηκαν από πέντε εμπορικά κέντρα των Αθηνών. Έγινε προσπάθεια να δειγματισθούν εξίσου σχολικά είδη που παράγονται στην Ευρώπη και σε χώρες εκτός Ευρωπαϊκής Ένωσης. Η πλειοψηφία των δειγμάτων προέρχονταν από χώρες εκτός Ευρώπης.

Στον Πιν.2 παρατίθεται ο αριθμός των δειγμάτων ανά είδος και τόπο παραγωγής.

Πιν. 2: Αριθμός δειγμάτων ανά είδος

α/α	Είδος δείγματος	Αριθμός δειγμάτων	Αριθμός δειγμάτων παραγωγής εκτός ΕΕ
1	Γομολάστιχες	20	10
2	Μολύβια με αποσπώμενες γόμες	10	9
3	Μολύβια με μη αποσπώμενες γόμες	5	4
4	Τετράδια με πλαστικοποιημένο εξώφυλλο	22	(*)
5	Κασετίνες	8	7
6	Τσάντες	5	4
7	Πλαστικά καλύμματα βιβλίων	8	(*)

(*) Δεν βρέθηκαν στοιχεία της χώρας παραγωγής επί των δειγμάτων

II) Ανάλυση και επεξεργασία αποτελεσμάτων:

Η ανάλυση των δειγμάτων και η επεξεργασία των αποτελεσμάτων ανάλυσής τους πραγματοποιήθηκαν στη Β' Χ.Υ. Αθηνών στο χρονικό πλαίσιο που είχε ορισθεί για την υλοποίηση του αναλυτικού έργου.

III) Συγγραφή της μελέτης:

Το συγγραφικό έργο της μελέτης πραγματοποιήθηκε από τη Β' Χ.Υ. Αθηνών.

4. ΑΝΑΛΥΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

4.1 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.

4.2 Μέθοδος ανάλυσης

Τα δείγματα των σχολικών ειδών αναλύθηκαν ως προς την παρουσία πλαστικοποιητών και ιδιαίτερα 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 n-εξανίου / THF. Σε αυτό το στάδιο ακολουθεί η ταυτοποίηση των πλαστικοποιητών από το μίγμα διαλυτών n-εξανίου / THF στον αέριο χρωματογράφο που διαθέτει ανιχνευτή φασματομέτρο μάζας (GC-MSD). Η ταυτοποίηση των πλαστικοποιητών 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 πλαστικοποιητών πραγματοποιείται από τη φάση THF / n-εξανίου στο GC-MSD με προσθήκη εσωτερικού προτύπου χρησιμοποιώντας τα κατάλληλα ιόντα μάζας για τους πλαστικοποιητές (πχ. το ιόν μάζας 149 για τους φθαλικούς εστέρες και το DEHTP) κατόπιν προσθήκης εσωτερικού προτύπου (IS) DEHA (Ιόν μάζας DEHA: 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.

5. ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ

Τα αποτελέσματα των αναλυτικών ελέγχων των δειγμάτων δίδονται στη συνέχεια του κειμένου ανά είδος.

5.1 Γομολάστιχες

Από τις γομολάστιχες που είχαν μορφή που προσελκύει τα παιδιά (πχ. αρκουδάκι, κροκόδειλο, τηγάνι, δακτυλίδι, σαγιονάρες, μαργαρίτα κλπ.), μόνο σε ένα (1) δείγμα ταυτοποιήθηκε ο φθαλικός διαιθυλεστέρας DEP (CAS No 84-66-2) σε συγκέντρωση 0,3% κ.β. του υλικού, που αναλογεί σε 5% επί του συνόλου των γομολάστιχων. Σε μία (1) γομολάστιχα ταυτοποιήθηκε Ακετυλοτριβουτυλικός εστέρας του κιτρικού οξέος (ATBC) (CAS No 77-90-7) σε συγκέντρωση 0,2% κ.β.. Οι ουσίες DEP και ATBC δεν ταξινομούνται ως επικίνδυνες ουσίες βάσει του ΕΚ 1272/2008 και χρησιμοποιούνται ευρέως ως πλαστικοποιητές. Στα υπόλοιπα δείγματα δεν ταυτοποιήθηκαν φθαλικοί εστέρες ή άλλοι πλαστικοποιητές.

5.2 Μολύβια με αποσπώμενες γομολάστιχες

Στις γομολάστιχες δεν ταυτοποιήθηκαν φθαλικοί εστέρες. Σε μία (1) γομολάστιχα ταυτοποιήθηκε ATBC σε συγκέντρωση 0,3% κ.β..

Στον πιν. 3 παρατίθενται αναλυτικά τα αποτελέσματα των πλαστικοποιητών στα πλαστικά φιλμ που διακοσμούν τις ξύλινες επιφάνειες των μολυβιών.

Πιν.3: Συγκεντρώσεις πλαστικοποιητών % στα φιλμ των μολυβιών

A/A	Αριθμός δείγματος	DEHP %	DEHTP %	ATBC %
1	013/000/6280/2017		1,4	
2	013/000/6281/2017			
3	013/000/6300/2017	2,6		
4	013/000/6301/2017		3,1	
5	013/000/6302/2017	2,6		
6	013/000/6303/2017			1,6
7	013/000/6304/2017	2,4		
8	013/000/6305/2017		1,2	
9	013/000/6323/2017			
10	013/000/6327/2017		0,4	

Σε ποσοστό 30% επί του συνόλου των δειγμάτων φιλμ των μολυβιών ο φθαλικός εστέρας DEHP (CAS No 117-81-7) περιέχεται σε συγκεντρώσεις 2,4 – 2,6% κ.β.. Ο φθαλικός εστέρας DEHP εκτός από τη δράση του ως πλαστικοποιητής, χρησιμοποιείται και ως πρόσθετο σε συγκεντρώσεις έως και 5% κ.β. στη διαβροχή των χρωστικών για ευκολότερη ενσωμάτωση τους στο φορέα (PVC, PE κλπ.)⁵⁾.

Ο πλαστικοποιητής 1,4-Δις(2-αιθυλεξυλ)εστέρας του τερεφθαλικού οξέος (DEHTP) (CAS No 6422-86-2) περιέχεται στα φιλμ των μολυβιών σε συγκεντρώσεις από 0,4 έως 3,1% κ.β. του φιλμ. Η ουσία DEHTP δεν ταξινομείται ως επικίνδυνη ουσία σύμφωνα με τον ΕΚ 1272/2008 (CLP).

5.3 Μολύβια με μη αποσπώμενες γομολάστιχες

Στις γομολάστιχες των μολυβιών δεν ταυτοποιήθηκαν πλαστικοποιητές.

Τα αποτελέσματα των ποικιλόχρωμων φιλμ που διακοσμούν τις ξύλινες επιφάνειες των μολυβιών παρατίθενται στον πίν.4.

Πιν.4: Συγκεντρώσεις πλαστικοποιητών % στα φιλμ των μολυβιών

A/A	Αριθμός δείγματος	DEHP %	DEHTP %
1	013/000/6307/2017		3,1
2	013/000/6306/2017		4,2
3	013/000/14434/2017	2,2	
4	013/000/14443/2017		
5	013/000/14433/2017		

5.4 Τετράδια με πλαστικοποιημένο εξώφυλλο

Στα πλαστικοποιημένα εξώφυλλα των τετραδίων ταυτοποιήθηκαν οι φθαλικοί εστέρες DEHP, DINP (CAS No 28553-12-0 / 68515-48-0), και ο τερεφθαλικός εστέρας DEHTP. Στον Πιν.5 παρατίθενται αναλυτικά τα αποτελέσματα των πλαστικοποιητών στα τετράδια.

Πιν.5: Συγκεντρώσεις πλαστικοποιητών % στα πλαστικά εξώφυλλα τετραδίων

A/A	Αριθμός δείγματος	DEHP %	DINP %	DEHTP %
1	013/000/6290/2017			
2	013/000/6291/2017			
3	013/000/6292/2017			
4	013/000/6293/2017			
5	013/000/6315/2017			
6	013/000/6316/2017			
7	013/000/6317/2017	4,7		
8	013/000/6318/2017	47,6		
9	013/000/6319/2017			
10	013/000/6320/2017	8,8		
11	013/000/6321/2017	8,6		
12	013/000/6322/2017	6,2		
13	013/000/14459/2017		1,2	
14	013/000/14458/2017		7,7	
15	013/000/14457/2017			
16	013/000/14454/2017			10,1
17	013/000/14453/2017		0,3	
18	013/000/14446/2017			
19	013/000/14447/2017			
20	013/000/14448/2017	6,6		
21	013/000/14449/2017	0,1		26,0
22	013/000/14450/2017			28,2

Το ποσοστό των δειγμάτων που περιέχουν DEHP και DINP ανέρχεται σε 32% και 14% αντίστοιχα επί του συνόλου των τετραδίων, σχεδόν τριπλάσιο από το ποσοστό αυτών που περιέχουν DEHTP (14%).

5.5 Κασετίνες

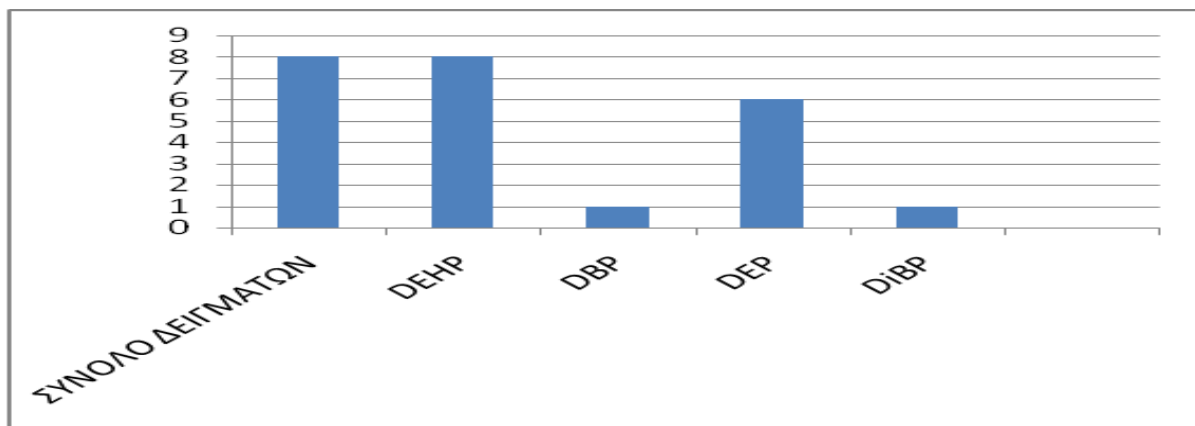
Στα δείγματα των κασετινών ταυτοποιήθηκαν DEHP, DBP (CAS No 84-74-2), DEP, DIBP (CAS No 84-69-5) και DEHTP.

Στον πίνακα 6 παρατίθενται αναλυτικά τα αποτελέσματα για κάθε δείγμα κασετίνας. Στην Εικόνα 3 απεικονίζεται ο συνολικός αριθμός των δειγμάτων σε σύγκριση με τον αριθμό δειγμάτων που ταυτοποιήθηκαν οι αναφερόμενοι φθαλικοί εστέρες.

Πιν.6: Συγκεντρώσεις % πλαστικοποιητών στις κασετίνες

A/A	Αριθμός δείγματος	DEHP%	DBP%	DIBP%	DEP%	DEHTP%
1	013/000/14451/2017	1,9			48,2	10,9
2	013/000/14436/2017	16,1			0,08	0,09
3	013/000/14437/2017	35,0			0,3	7,7
4	013/000/14438/2017	12,6			0,7	

5	013/000/14439/2017	2,8			0,5	
6	013/000/14440/2017	2,7	0,8	0,2		
7	013/000/14441/2017	11,8				1,2
8	013/000/14442/2017	2,0			0,03	0,4



Εικόνα 3 Σύγκριση συνολικού αριθμού κασετινών με αριθμό κασετινών που περιέχουν φθαλικούς εστέρες

5.6 Τσάντες

Στις τσάντες ταυτοποιήθηκαν οι φθαλικοί εστέρες DEHP, DBP, DEP, DIBP και ο τερεφθαλικός εστέρας DEHTP. Τα αποτελέσματα παρατίθενται αναλυτικά στον πίνακα 7 για κάθε σχολική τσάντα.

Πιν.7: Συγκεντρώσεις πλαστικοποιητών % στις σχολικές τσάντες

A/A	Αριθμός δείγματος	DEHP	DBP	DEP	DIBP	DEHTP
1	013/000/14455/2017	3,6		0,04		0,1
2	013/000/14456/2017	0,1		0,02		
3	013/000/14452/2017	19,7	0,2	2,5	9,5	4,9
4	013/000/14451/2017	9,4		0,3		0,5
5	013/000/14445/2017	6,4		2,2		0,1

Όλα τα δείγματα περιείχαν το τοξικό για την αναπαραγωγή φθαλικό εστέρα DEHP σε συγκεντρώσεις έως και 19,7% κ.β. υλικού.

5.7 Καλύμματα βιβλίων

Στα καλύμματα βιβλίων δεν ταυτοποιήθηκαν φθαλικοί εστέρες. Ταυτοποιήθηκε ο τερεφθαλικός εστέρας DEHTP σε συγκεντρώσεις που κυμαίνονται από 1,6 έως 19% κ.β. του υλικού. Τα αποτελέσματα παρατίθενται στον πίνακα 8.

Πιν.8: Συγκεντρώσεις DEHTP% στα καλύμματα βιβλίων

A/A	Αριθμός δείγματος	DEHTP
1	013/000/6295/2017	1,6
2	013/000/6296/2017	19,0

3	013/000/6297/2017	7,5
4	013/000/6298/2017	8,0
5	013/000/6299/2017	9,1
6	013/000/6311/2017	
7	013/000/14460/2017	
8	013/000/14461/2017	

6. ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

Από τα αποτελέσματα της μελέτης διαπιστώθηκε ότι τα σχολικά είδη περιέχουν τους τοξικούς φθαλικούς εστέρες DEHP, DBP και DINP. Η μελέτη έδειξε, ότι από αυτούς σε ευρύτερη κλίμακα χρησιμοποιείται ο φθαλικός διαιθυλεξυλεστέρας (DEHP), η δε συγκέντρωση 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 που έχουν θεσπισθεί συγκεκριμένες διατάξεις, Απόφαση ΑΧΣ 460/2009 για τους τοξικούς φθαλικούς παρατηρείται η εξάλειψη της χρήσης τους.

Τα συμπεράσματα αυτής της μελέτης ανά είδος σχολικών δίδονται στη συνέχεια του κειμένου.

6.1 Γομολάστιχες

Στις γομολάστιχες που δειγματίστηκαν και αναλύθηκαν στη παρούσα Δράση μόνο ένα δείγμα περιείχε τον φθαλικό εστέρα DEP, ποσοστό που αναλογεί σε 5% επί των δειγματοληψιών των ετών 2012 και 2015 τα δειγματοληψιών γομολάστιχων. Κατά τις δειγματοληψίες των ετών 2012 και 2015 τα δείγματα από γομολάστιχες που αναλύθηκαν, κρίθηκαν εξαιτίας της παρουσίας φθαλικών εστέρων DEHP, DINP και DIDP, Μη Κανονικά – Μη Ασφαλή σε ποσοστό 9% και 7% αντίστοιχα. Συγκρίνοντας αυτά τα αποτελέσματα με τα αποτελέσματα της παρούσας Δράσης, παρατηρείται ότι οι παραγωγοί τείνουν στις γομολάστιχες να μη χρησιμοποιούν τους φθαλικούς εστέρες BBP, DBP, DEHP, DINP, BIDP, DNOP της απόφασης του Α.Χ.Σ. 460/2009. Στη μείωση της χρήσης αυτών των φθαλικών εστέρων συνέτεινε ο τακτικός έλεγχος του συγκεκριμένου είδους κατά τα προηγούμενα έτη ως προς την συμμόρφωσή του με την αποφ. Α.Χ.Σ. 460/2009.

6.2 Μολύβια με αποσπώμενες γομολάστιχες

Στις αποσπώμενες γομολάστιχες δεν ταυτοποιήθηκαν φθαλικοί εστέρες. Στα πλαστικά φιλμ που διακοσμούν τη ξύλινη επιφάνεια του μολυβιού ταυτοποιήθηκε ο φθαλικός εστέρας DEHP σε ποσοστό 30% επί του συνολικού αριθμού των δειγμάτων του είδους. Το 2012 δείγματα του εν λόγω σχολικού είδους, εξαιτίας της παρουσίας φθαλικών εστέρων είχαν κριθεί Μη Κανονικά ως προς τα σημεία 51 και 52 του παρ/τος XVII του ΕΚ 1907/2006 σε ποσοστό 33% επί του συνόλου των δειγμάτων του είδους. Η σύγκριση των αποτελεσμάτων δε δείχνει αξιοσημείωτη

μείωση της χρήσης των φθαλικών εστέρων σε αυτά τα σχολικά είδη. Όμως διαφαίνεται η τάση αντικατάστασης των φθαλικών εστέρων με άλλους πλαστικοποιητές όπως είναι πχ. ο πλαστικοποιητής DEHP.

6.3 Μολύβια με μη αποσπώμενες γομολάστιχες

Η μελέτη έδειξε ότι στις γομολάστιχες των μολυβιών δεν χρησιμοποιήθηκαν φθαλικοί εστέρες ή άλλοι πλαστικοποιητές. Στα πλαστικά φιλμ που διακοσμούν την επιφάνεια του μολυβιού χρησιμοποιήθηκε ο φθαλικός εστέρας DEHP σε ποσοστό 20% επί του συνολικού αριθμού δειγμάτων του σχολικού είδους. Παρατηρείται ότι σε αυτά τα δείγματα χρησιμοποιείται περισσότερο ο πλαστικοποιητής DEHP από τον πλαστικοποιητή DEHP. Από δειγματοληψίες προηγούμενων ετών δεν υπάρχει ικανοποιητικός αριθμός δειγμάτων για σύγκριση αποτελεσμάτων. Αυτό οφείλεται στον προβληματισμό των ελεγκτικών Αρχών να γνωματεύσουν, διότι τα δείγματα αυτού του σχολικού είδους σύμφωνα με το Guidance Document No 15⁴⁾, που αποτελεί ένα συμβουλευτικό εγχειρίδιο, υπόκεινται στις διατάξεις της «Γενικής Ασφάλειας Προϊόντων», όπου δεν γίνεται αναφορά σε χημικές ουσίες και σε νομοθετικά όρια χημικών ουσιών. Το ίδιο πρόβλημα ελέγχου υφίστατο και για τις σχολικές γομολάστιχες προ της θέσπισης της αποφ. Α.Χ.Σ. 460/2009.

6.4 Τετράδια με πλαστικοποιημένο εξώφυλλο

Στα τετράδια που ελέγχθηκαν χρησιμοποιήθηκαν οι φθαλικοί εστέρες DEHP, DINP, DEP. Το ποσοστό των τετραδίων που περιείχαν φθαλικούς εστέρες ήταν 45% επί του συνολικού αριθμού των δειγματοσθέντων τετραδίων, γεγονός που καταδεικνύει την ευρεία χρήση των φθαλικών σε αυτά τα σχολικά είδη.

Κατά τα προηγούμενα έτη δεν έχουν πραγματοποιηθεί δειγματοληψίες τετραδίων για έλεγχο φθαλικών εστέρων για τον λόγο που αναφέρεται στην παράγραφο 6.3.

6.5 Κασετίνες

Στις κασετίνες χρησιμοποιούνται ευρέως φθαλικοί εστέρες και ιδιαίτερα ο φθαλικός DEHP (100% επί των δειγματοσθέντων κασετινών). Η υψηλή περιεκτικότητα των φθαλικών DEHP και DEP (35%κ.β και 48% κ.β.) σε ορισμένες κασετίνες αναδεικνύει και άλλες χρήσεις τους ως πρόσθετα στα σχολικά είδη. Εκτός από τη χρήση τους ως πλαστικοποιητές χρησιμοποιούνται σε περιεκτικότητες 30% κ.β. για να αυξήσουν την ικανότητα των υφασμάτων να προσροφήσουν τις χρωστικές¹⁾. Οι κασετίνες που αναλύθηκαν αποτελούνταν από μαλακό πλαστικό και από πλαστικοποιημένο ύφασμα. Οι κασετίνες δεν έχουν ελεγχθεί κατά τα προηγούμενα έτη για τον λόγο που αναφέρεται στην παράγραφο 6.3.

6.6 Τσάντες

Στις σχολικές τσάντες χρησιμοποιούνται φθαλικοί εστέρες και σε ιδιαίτερα ευρεία κλίμακα ο φθαλικός DEHP. Οι τσάντες δεν έχουν ελεγχθεί κατά τα προηγούμενα έτη για τον λόγο που αναφέρεται στην παράγραφο 6.3.

6.7 Καλύμματα βιβλίων

Στα καλύμματα βιβλίων που ελέγχθηκαν δεν χρησιμοποιήθηκαν φθαλικοί εστέρες. Χρησιμοποιήθηκε σε ευρεία κλίμακα DEHTP. Τα καλύμματα βιβλίων δεν έχουν δειγματοσθεί κατά τα προηγούμενα έτη για έλεγχο ως προς τη παρουσία φθαλικών εστέρων.

7. Βιβλιογραφία

- 1) G. Wryych, 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) J.L. Lyche et al, J. Toxicol. Environ Health, 2009 April, 12 (4) 225-249
- 4) Guidance Document No. 15, On the application of the Directive on the safety of toys, Colouring and painting articles, writing and drawing articles and stationery items, 09.10.2012.
- 5) Pitture e vernici, 70, No 10, Oct 1994, p. 9 – 20.