

PRAĆENJE PRISUTNOSTI FTALATA U DJEČJIM IGRAČKAMA - PROCJENA NJIHOVE SUKLADNOSTI

Jasna Bošnjir¹, Lidija Barušić¹, Lidija Baričević¹, Josipa Konjarik¹, Antonija Galić¹, Adela Krivohlavek¹

¹Nastavni zavod za javno zdravstvo „Dr. Andrija Štampar“, Mirogojska cesta 16
HR-10000 Zagreb, Hrvatska

Autor za dopisivanje: doc. dr. sc. Jasna Bošnjir
Nastavni zavod za javno zdravstvo „Dr. Andrija Štampar“
Mirogojska cesta 16, HR-10000 Zagreb, Hrvatska
Adresa e-pošte: jasna.bosnir@stampar.hr

Izvorni znanstveni članak
Primljeno: 12. kolovoza 2015. Prihvaćeno: 27. studenoga 2015.

Sažetak

Ftalati se kao omekšivala vrlo često dodaju u dječje igračke, ali i u druge predmete od plastične mase, kako bi se one mogle oblikovati tako da budu prihvatljive djeci od najranije dobi. Budući da je niz studija ukazao na njihova toksična svojstva i moguće štetne posljedice na zdravlje djece, u ovom radu prikazani su rezultati praćenja njihove prisutnosti u dječjim igračkama kroz gotovo šest godina, a sve u svrhu ocjene njihove sukladnosti i njihova slobodnoga stavljanja na tržište Republike Hrvatske.

U razdoblju od 2010. godine do polovice 2015. godine analizirana su ukupno 763 uzorka dječjih igračaka izrađenih od plastične mase. Uzorci su analizirani na šest različitih ftalata: di-(2-etilheksil) ftalat (DEHP), dibutil ftalat (DBP), benzil butil ftalat (BBP), di-izononil ftalat (DINP), di-izodecil ftalat (DIDP) i di-n-oktil ftalat (DNOP). Za identifikaciju i kvantifikaciju svakoga ftalata, nakon provedene ekstrakcije, primijenjena je metoda plinske kromatografije i spektrometrije masa (GC-MS).

Od ukupno 763 analizirana uzorka dječjih igračaka, 105 (13,76 %) uzoraka ocijenjeno je nesukladnima. Najveći postotak nesukladnih uzoraka utvrđen je 2013. godine (23,39%), slijedi 2011. godina kada je utvrđeno da 15,33 % dječjih igračaka sadrži ftalate u količini većoj od dozvoljene. Tijekom 2012. godine broj nesukladnih uzoraka iznosio je 20 (12,9 %) u odnosu na 155 analizirana uzorka. U 2010. godini utvrđeno je 10,77 % nesukladnih uzoraka. Godine 2014. ih je utvrđeno 7,5 %. U prvoj polovici 2015. godine analizirana su 22 uzorka, a nesukladnost je utvrđena u dvama uzorcima (9,1 %).

Iz dobivenih rezultata razvidno je da znatan broj analiziranih uzoraka dječjih igračaka otpušta ftalate u količinama iznad dopuštenih te su ocijenjeni nesukladnima. Budući da takve igračke mogu štetno djelovati na zdravlje djece, potrebno je pojačati sustavnu kontrolu nad tom vrstom uzoraka na svim razinama, od proizvodnje preko uvoza do slobodne prodaje, osobito kada je iz rezultata vidljivo da se broj analiziranih uzoraka dječjih igračaka od ulaska Republike Hrvatske u Europsku uniju znatno smanjio u odnosu na prethodno razdoblje.

Ključne riječi: Ftalatne kiseline – analiza, kemija, klasifikacija, štetni učinci; Alifatske kiseline – analiza, kemija, klasifikacija, štetni učinci; Igre i igračke; Plinska kromatografija- spektrometrija masa - metode

Uvod

Ftalati, esteri ftalatne kiseline i alifatskih alkohola najčešći su plastifikatori koji se rabe kao omekšivala u pro-

izvodnji polivinil klorida (PVC). Čisti PVC krhki je materijal sa staklištem oko 80 °C te ima vrlo usku primjenu u proizvodnji cijevi i žljebova, ali zbog mogućnosti omekšavanja spada u najvažnije termoplaste. Primjerice,

TABLICA 1.

Broj analiziranih i nesukladnih dječjih igračaka na prisutnost ftalata po godinama i udio nesukladnih uzoraka

Godina	Broj analiziranih uzoraka	Broj nesukladnih uzoraka	Udio nesukladnih uzoraka (%)
2010.	232	25	10,77
2011.	150	23	15,33
2012.	155	20	12,90
2013.	124	29	23,39
2014.	80	6	7,5
2015. (do 30. 6.)	22	2	9,1
UKUPNO	763	105	13,76

TABLE 1

Number of analyzed and non-conforming children's toys assessed for phthalate presence distributed by year, and percentage of non-conforming samples

Year	Number of analyzed samples	Number of non-conforming samples	Percentage of non-conforming samples (%)
2010	232	25	10,77
2011	150	23	15,33
2012	155	20	12,90
2013	124	29	23,39
2014	80	6	7,5
2015 (up to 30th June)	22	2	9,1
TOTAL	763	105	13,76

TABLICA 2.

Najzastupljeniji ftalati u nesukladnim uzorcima

Godina	Broj nesukladnih uzoraka	Ftalati u količinama iznad MDK-a (>0,1%)
2010.	25	25-DEHP
2011.	23	23-DEHP
2012.	20	20-DEHP
2013.	29	29-DEHP, 14-DINP 7-DBF, 1- DIDP
2014.	6	6-DEHP, 3-DBP, 2-DINP
2015. (do 30. 6.)	2	2-DEHP, 1-DBP, 1-DINP

PVC omekšan s 40-50 % omekšavala postaje fleksibilan materijal staklišta značajno ispod sobne temperature te je pogodan za izradu dječjih igračaka, voodootporne odjeće i sličnih predmeta. Na svjetskome tržištu 90 % ftalata rabi se u omekšavanju PVC-a. Prema Međunarodnoj uniji za čistu i primijenjenu kemiju (engl. *International*

Union of Pure and Applied Chemistry - IUPAC), plastifikatori (omekšivala) tvari su ukomponirane u plastiku ili elastomer u svrhu povećanja fleksibilnosti, obradivosti i rastezljivosti. Široka primjena PVC-a u proizvodnji predmeta široke potrošnje, predmeta koji dolaze u neposredan dodir s hranom, medicinskih proizvoda (infuzij-

TABLE 2
The most frequent phthalates in non-conforming samples

Year	Number of non-conforming samples	Phthalates in quantities over MAQ (>0,1%)
2010	25	25-DEHP
2011	23	23-DEHP
2012	20	20-DEHP
2013	29	29-DEHP, 14-DINP 7-DBF, 1- DIDP
2014	6	6-DEHP, 3-DBP, 2-DINP
2015 (up to 30th June)	2	2-DEHP, 1-DBP, 1-DINP

ske cjevčice) te posebno u dječjim igračkama dovela je i do povećane izloženosti šire populacije ftalatima (1). Također, neki od ftalata rabe se i u kozmetičkoj industriji gdje se dodaju u lakove za nokte i parfeme kako bi bili duže postojani. Ftalati su na svjetskoj razini postali ozbiljna prijetnja za okoliš i ljudsko zdravlje (2,3). Budući da nisu vezani kovalentnim vezama za plastični materijal u koji se dodaju, lako migriraju i ulaze u organizam čovjeka gdje biotransformacijom nastaju monoestere i oksidativni metaboliti koji se u konjugiranome i slobodnome obliku mogu izlučiti iz organizma putem urina (4). Nakon ingestije jednoga od najtoksičnijih ftalata, DEHP-a, nastaje oko 30 metabolita kao što su mono-(2-ethyl-5-hexyl) ftalat (MEHP), mono-(2-ethyl-5-oxo-hexyl) ftalat (MEOHP), mono-(2-ethyl-5-hydroxyhexyl) ftalat (MEHHP) i mono-(2-ethyl-5-carboxypentyl) ftalat (MECPP). MEHP primarno nastaje hidrolizom DEHP-a u gastrointestinalnome traktu, a zatim se apsorbira, dok su MEOHP, MEHHP i MECPP proizvedeni oksidativnim metabolizmom MEHP-a i prisutni su u tri do pet puta većoj koncentraciji od MEHP-a u urinu. Tijekom niza godina neograničene i široke primjene ftalata došlo je do pojave negativnih učinaka na čovjekov organizam o čemu govori niz provedenih istraživanja. Dokazana je njihova kancerogenost i mutagenost, a mogu oponašati i ženski hormon estrogen koji je odgovoran za povećanje genitalnih defekata kod dječaka, kao i za smanjen broj spermatozoida u muškaraca (5). Rezultati dobiveni temeljem provedenih studija bili su osnova za donošenje propisa o ograničenoj uporabi ftalata, a to su Direktive EZ-a 67/548 EEZ i 1999/45 EZ i Uredba REACH (Uredba REACH (EZ) Annex XVII, br. 1907/2006 od 30. 12. 2006.), (6,7). Preuzimanjem zakona Europske unije (EU), i Republika Hrvatska u svojim Pravilnicima propisuje maksimalno dopuštene količine (MDK) u dječjim igračkama, predmetima koji dolaze u neposredan dodir s hranom i kozmetici. Maksimalna dozvoljena količina utvrđena je za šest ftalata: di-(2-etilheksil) ftalat (DEHP),

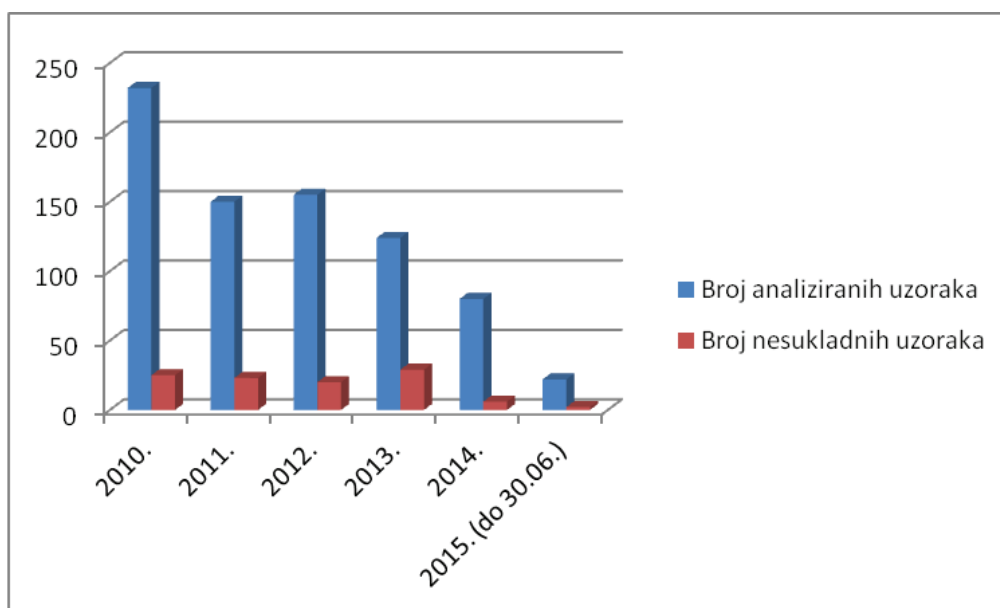
dibutil ftalat (DBP), benzil butil ftalat (BBP), di-izononil ftalat (DINP), di-izodecil ftalat (DIDP) i di-n-oktil ftalat (DNOP) koji se u dječje igračke mogu dodavati u mjeri do 0,1 % mase materijala koji sadrže plastifikatore (8,9). Dječje igračke regulirane su europskim normama za dječje igračke, koje su označene kao hrvatske norme te su podijeljene po zahtjevima od HRN EN 71-1 do HRN EN 71-11 i već navedenim Pravilnicima koji pod dječje igračke ubraja proizvod namijenjen djeci do 14 godina starosti (8,10). Također, Pravilnikom se određuje sigurnost igračaka u svrhu zaštite od kemikalija koje igračke mogu sadržavati i koje ne smiju ugroziti sigurnost ili zdravlje korisnika kada se upotrebljavaju u skladu s namjenom ili na predvidljiv način, vodeći računa o ponašanju djece. Jednako tako, Pravilnikom su, osim zahtjeva za kemijska svojstva, dani i važni sigurnosni zahtjevi koji se odnose na fizička i mehanička svojstva, kao što su mehanička čvrstoća i stabilnost, dostupnost dijelova igračke, oštrina ruba, mali dijelovi, geometrijski oblik igračke te na zapaljivost igračke, električna svojstva, higijenu i radioaktivnost. Trenutačno se u svrhu omekšavanja upotrebljava oko 25 različitih vrsta ftalata te je zbog globalno rastućega razvoja industrije igračaka izrađenih iz PVC-a i njihove svakodnevne dostupnosti upravo najosjetljivijoj dječjoj populaciji kontrola dječjih igračaka, ali i drugih predmeta koje dolaze u kontakt s hranom, a mogu biti omekšana ftalatima, od izuzetne važnosti.

Cilj je ovoga rada uporabom primjerene analitičke tehnike, prikazati rezultate višegodišnjega praćenja kontrole sigurnosti dječjih igračaka na prisutnost šest ftalata čija je uporaba u navedenim vrstama uzoraka ograničena. U tu svrhu praćeno je šest ftalata koji su europskim zakonima ograničeno dopušteni u dječjim igračkama.

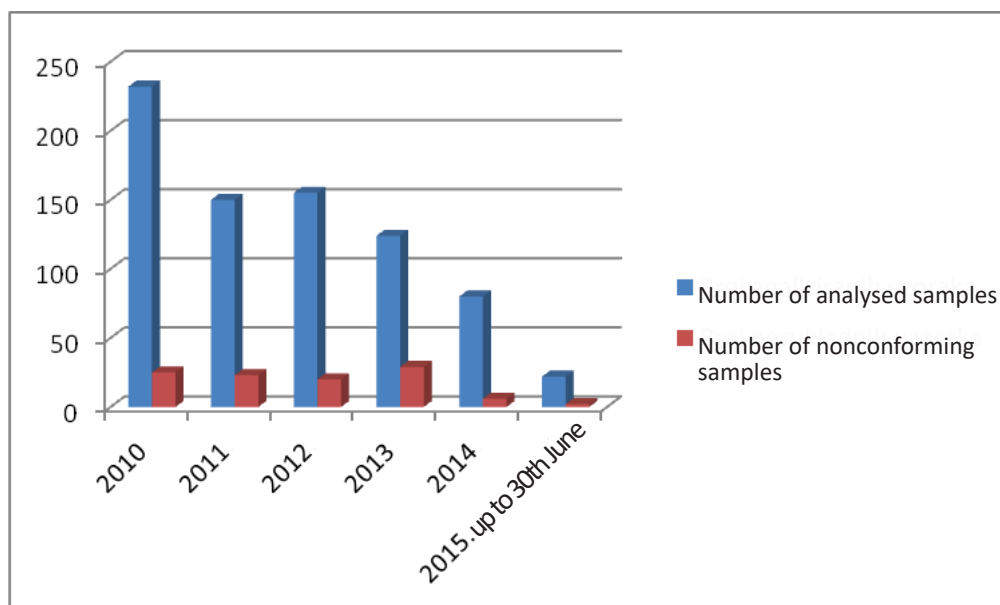
Materijali i metode

U svrhu procjene sigurnosti dječjih igračaka na prisut-

GRAFIKON 1.
Broj analiziranih i nesukladnih dječjih igračaka na prisutnost ftalata po godinama



GRAPH 1
Number of analyzed and non-conforming children's toys assessed for phthalate presence per year



nost ftalata od 2010. godine do druge polovice 2015. godine analizirana su ukupno 763 uzorka dječjih igračaka. Kontrolu je proveo Nastavni zavod za javno zdravstvo „Dr. Andrija Štampar”. Identifikacija i kvantifikacija svakoga pojedinog ftalata provedena je uporabom vezanoga sustava plinske kromatografije i spektrometrije masa (GC-MS), kojem prethodi priprema uzorka prema propisanim standardima. Priprema uzoraka temelji se na usitnjavanju uzoraka čiji dijelovi moraju biti promjera manjega od 5 mm. Nakon usitnjavanja, uzorak se važe

($1 \pm 0,1$ g) te se provodi ekstrakcija diklormetana pri temperaturi 70 °C tijekom 4 sata i 15 min. Prilikom kromatografiranja za unutarnju kontrolu upotrebljavaju se standardne otopine ftalata, a za vanjsku kontrolu međulaboratorijska provjera rezultata u kojoj laboratorij redovito uspješno sudjeluje. Određivanje ftalata provedeno je na plinsko-masenom kromatografu GC-MS QP 2010 Shimadzu, kvadropolnim detektorom MS-a, kapilarnom kolonom SPB™ 60 m x 0,32 mm x 0,25 μ m, Supelco s elektronskom ionizacijom (EI).

SLIKA 1.

Kromatogram GC-MS-a (nacijepljen uzorak sa standardom, koktel šest ftalata) (vlastita slika)

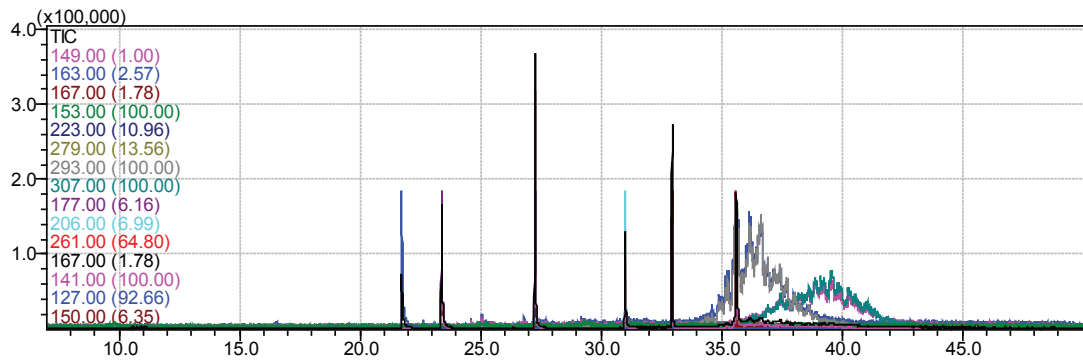
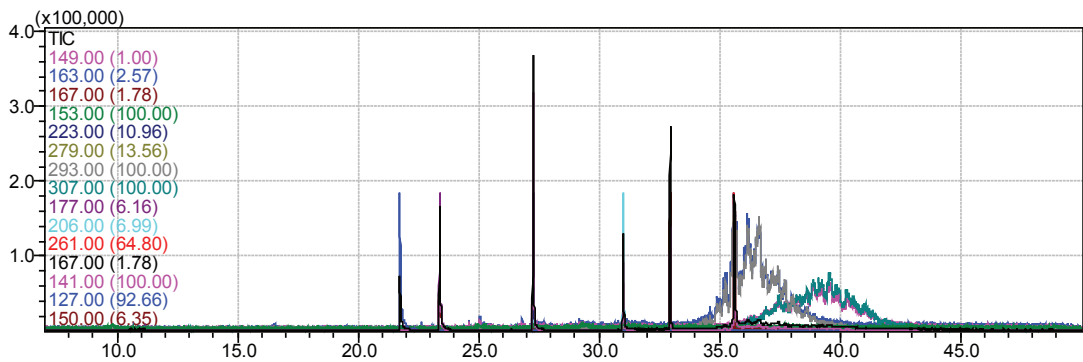


FIGURE 1

Chromatogram GC-MS (courtesy of the author)



SLIKA 2.

Kromatogram uzorka s detektiranim ftalatima (vlastita slika)

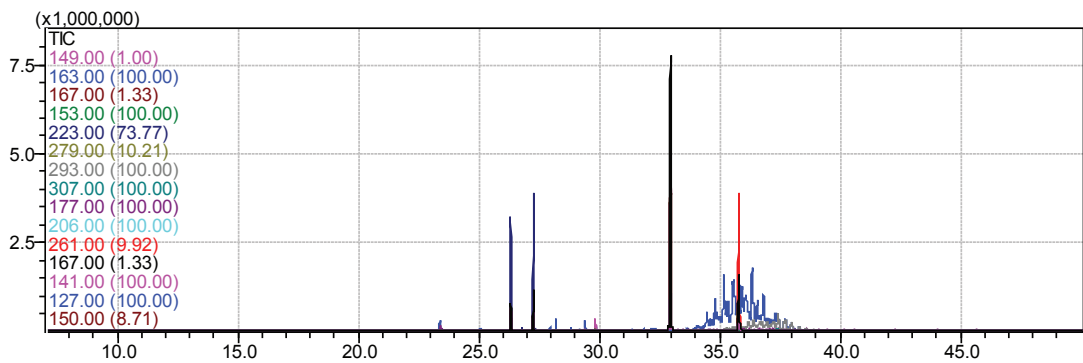
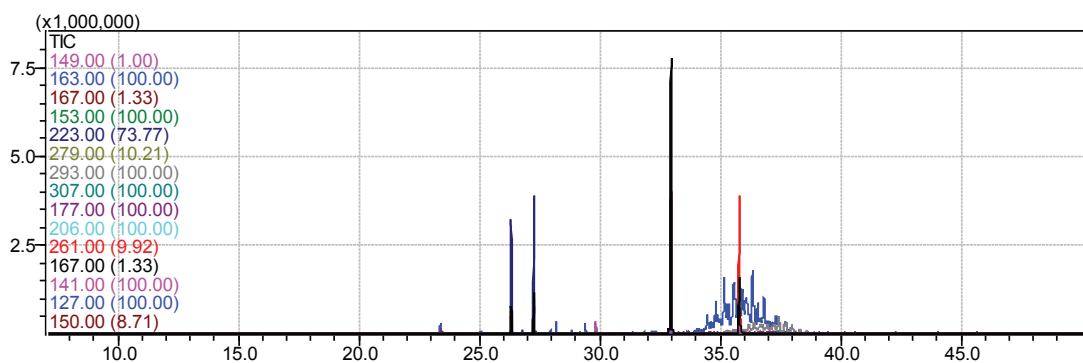


FIGURE 2

Chromatogram of the sample with detected phthalates (courtesy of the author)



SLIKA 3.
Kromatogram uzorka bez detektiranih ftalata (vlastita slika)

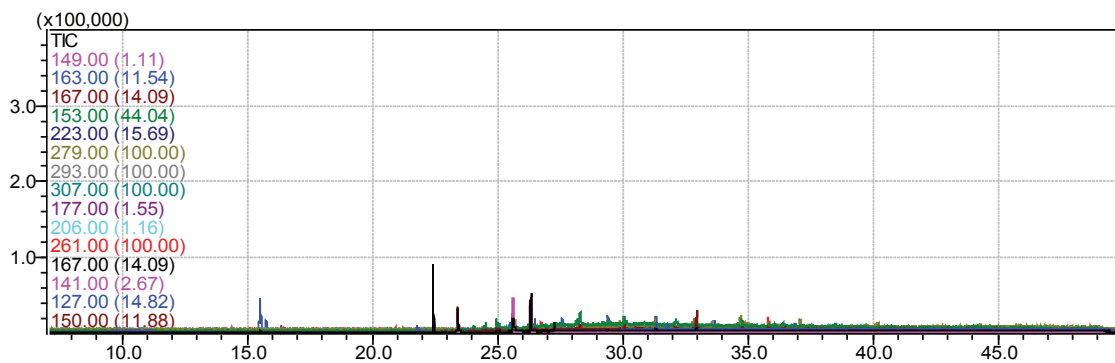
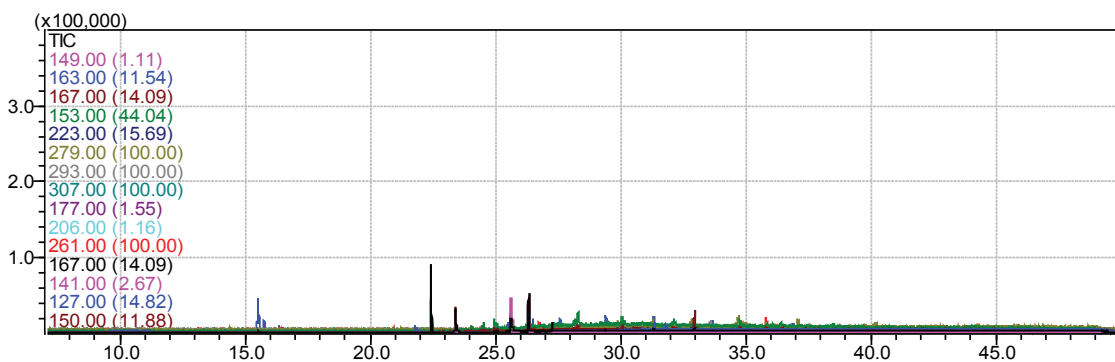


FIGURE 3
Chromatogram of the sample without detected phthalates (courtesy of the author)



Rezultati

Rezultati praćenja prisutnosti ftalata u dječjim igračkama prikazani su u Tablici 1. i Grafikonu 1., dok je u Tablici 2. prikazana učestalost pojave pojedinoga ftalata u nesukladnim uzorcima. Analizirano je ukupno 763 uzorka, u razdoblju od 2010. godine do kraja prve polovice 2015. godine. Najveći postotak zdravstveno neispravnih uzoraka utvrđen je u 2013 godini. Od 124 analizirana uzorka, nesukladnost utvrđena je u 29 (23,39 %) uzoraka. Tijekom 2011. godine utvrđeno je da od 150 analiziranih uzoraka njih 23 ne udovoljava propisanim uvjetima što iznosi 15,33 %, dok je 2012. godine od 155 analiziranih uzoraka nesukladnost utvrđena u 20 uzoraka (12,9%). Slijedi 2010. godina kada je broj nesukladnih uzoraka iznosio 25 od 232 ukupno analizirana uzorka što iznosi 10,77%. U 2014. godini analizirano je 80 uzoraka, a nesukladnim je ocijenjeno šest (7,5%), dok je u prvoj polovici 2015. godine analizirano 22 uzorka, a svega dva (9,1 %) nisu udovoljila propisanim uvjetima te su ocijenjena nesukladnim. U svim uzorcima analizirano je šest ftalata: di-(2-etilheksil) ftalat (DEHP), di-

butil ftalat (DBP), benzil butil ftalat (BBP), di-izononil ftalat (DINP), di-izodecil ftalat (DIDP) i dioktil ftalat (DNOP) primjenom tehnike GC-MS, akreditiranom metodom sukladno zahtjevima Norme HRN EN ISO/IEC 17025:2007. Iz Tablice 2. razvidno je da je u svim nesukladnim uzorcima utvrđena prisutnost DEHP-a, slijedi DINP koji je utvrđen u 17 uzoraka, DBP utvrđen je u četirima uzorcima, dok je DIDP utvrđen u jednom uzorku.

Rasprava

Ftalati se, kao omekšivala, u plastične materijale dodaju već dugi niz godina, a razvojem kemijske industrije njihov se broj sve više povećava (11). Kada je riječ o dječjim igračkama, zakonodavni propisi nalažu kontrolu šest ftalata za koje se utvrdilo da predstavljaju opasnost za zdravlje ljudi, osobito djece, ako se unose u organizam. Poznata je činjenica da se na tržištu nalazi izuzetno velik broj raznih vrsta plastičnih igračaka iz raznih zemalja svijeta, a da se sve ne proizvode u jednakim uvjetima od jednako kvalitetne sirovine te se osnovnoj sirovini dodaju aditivi da bi igračka bila zanimljiva potrošaču. Pozna-

ta je činjenica da se ftalati nazivaju endokrinim disruptorima. Mogu djelovati i u vrlo malim količinama, a u kombinaciji s drugim kemikalijama djeluju kumulativno i uzrokuju negativan učinak (12). Istraživanja su ukazala da su ftalati odgovorni za promjene načina funkcioniranja mozga u razvoju dječaka tako da utječu na razinu testosterona (13). Od svih poznatih ftalata kao najtoksičniji ističe se DEHP, za koji su studije nedvojbeno dokazale da može oštetiti jetru, bubrege, pluća te štetno djelovati na reproduktivni sustav, osobito na razvoj testisa.

Provedeno istraživanje dokazuje nedvojbenu prisutnost ftalata u dječjim igračkama izrađenima od plastičnih masa u količinama većima od onih koje propisuju zakonski propisi. Utvrđeno je da se radi o 13,67 % nesukladnih uzoraka, a posebno ističemo podatak da je DEHP uočen u svim nesukladnim uzorcima dječjih igračaka. Posebno je važno istaknuti da je najveći broj neispravnih uzoraka utvrđen 2013. godine kada Republika Hrvatska ulazi u Europsku uniju, dok se narednih godina broj analiziranih uzoraka smanjuje. Navedeno je posljedica ukidanja obvezne kontrole uzoraka prilikom uvoza u Republiku Hrvatsku ako se one nalaze u prometu u bilo kojoj zemlji EU-a. Obveznom nadzoru podliježu uzorci dječjih igračaka koji dolaze iz tzv. trećih zemalja.

Zaključak

Važno je naglasiti da je nadzor nad dječjim igračkama izuzetno važan s obzirom na to da su djeca kao ranjiva skupina ftalatima izložena i iz drugih izvora kao što je hrana, koja može sadržavati ftalate ili biti u kontaktu s ftalatima iz ambalaže, a ne smije se zanemariti ni unos putem vode, zraka i pribora koji dolazi u kontakt sa sluznicom, a izrađen je od plastičnih masa omekšanih ftalatima. U cilju zaštite zdravlja djece svakako treba voditi računa o uporabi alternativnih igračaka, odnosno igračaka bez ftalata. Radi se o igračkama bez polivinil klorida koje se proizvode bez ftalata, a kao alternativa upotrebljavaju se materijali poput polietilena, polipropilena te omekšivala bez ftalata koja se proizvode na bazi biljnih ulja. Sve se više spominju novi trendovi, odnosno plastika na prirodnoj bazi prema kriterijima Američkoga certifikacijskog instituta te europske norme ASTM 6400 i DIN E 13432. Te norme zahtijevaju minimalnu biorazgradivost od 90 % materijala unutar 180 dana.

LITERATURA

1. Opinion on medical devices containing DEHP plasticised PVC; neonates and other groups possibly at risk from DEHP toxicity [internet]. The Scientific Committee on Medicinal Products and Medical Devices, 2002. [citirano 5. kol 2015.] Dostupno na URL: http://ec.europa.eu/health/ph_risk/committees/scmp/documents/out43_en.pdf

2. Meeker JD, Sathyanarayana S, Swan SH. Phthalates and other additives in plastics: human exposure and associated health outcomes. *Philos Trans R Soc Lond B Biol Sci.* 2009;364(1526):2097-113.
3. Lyche JL, Gutleb AC, Bergman A, Eriksen GS, Murk AJ, Ropstad E, i sur. Reproductive and developmental toxicity of phthalates. *J Toxicol Environ Health B Crit Rev.* 2009;12(4):225-49.
4. Latini G. Monitoring phthalate exposure in humans. *Clin Chim Acta.* 2005;361(1-2):20-9.
5. Hart R, Doherty DA, Frederiksen H, Keelan JA, Hickey M, Sloboda Deborah, i sur. The influence of antenatal exposure to phthalates on subsequent female reproductive development in adolescence: a pilot study. *Reproduction.* 2014;147(4):379-90.
6. The Council of the European Economic Community. Directive 67/548/EEC - classification, packaging and labelling of dangerous substances of 27 June 1967 on the approximation of laws, regulations and administrative provisions relating to the classification, packaging and labelling of dangerous substances. *Official Journal of the European Communities,* 1967., P 196/1
7. Europski parlament i vijeće europske unije. Uredba (EZ-a) br. 1907/2006 europskoga parlamenta i vijeća od 18. prosinca 2006. o registriranju, ocjenjivanju, odobravanju i ograničavanju kemikalija (REACH) i osnivanju Europske agencije za kemikalije. *Službeni list Europske Unije,* 2006., L 396/1.
8. Pravilnik o sigurnosti igračaka. N. N. Br.83 (11. srpanj 2014)
9. Pravilnik o sigurnosti igračaka. N. N. Br.38 (3. travanj 2015).
10. HRN EN 71-1:2014. Sigurnost igračaka – 1. dio: Mehanička i fizikalna svojstva.
11. Hannon PR, Flaws J. The Effects of Phthalates on the Ovary. *Front Endocrinol (Lausanne)* 2015;6:8.
12. Rudel RA, Gray JM, Engel CL, Rawsthorne TW, Dodson RE, Ackerman JM, i sur. Food packaging and bisphenol A and bis(2-ethylhexyl) phthalate exposure: findings from a dietary intervention. *Environ Health Perspect.* 2011;119(7):914-20.
13. Li XJ, Jiang L, Chen L, Chen HS, Li X. Neurotoxicity of dibutyl phthalate in brain development following perinatal exposure: a study in rats. *Environ Toxicol Pharmacol.* 2013;36(2):392-402.

MONITORING OF PHTHALATES' PRESENCE IN CHILDREN'S TOYS – ASSESSMENT OF THEIR CONFORMITY

Jasna Bošnjir¹, Lidija Barušić¹, Lidija Baričević¹, Josipa Konjarik¹, Antonija Galić¹, Adela Krivohlavek¹

¹Institute for Public Health "Dr. Andrija Štampar", Mirogojska cesta 16, HR-10000 Zagreb, Croatia

Original scientific paper

Abstract

Phthalates are plasticizers that are often added to children's toys and other items made of plastic masses, so they are designed in a way to be acceptable to children from early childhood. As a number of studies points out their toxic properties and potential adverse effects on children's health, this paper presents the results of monitoring their presence in children's toys for almost six years in order to assess their conformity and their free placement on the Croatian market.

In the period from 2010 to mid-2015, a total of 763 samples of children's toys made of plastic were analyzed. Samples were analyzed for six different phthalates: di-(2-ethylhexyl) phthalate (DEHP), dibutyl phthalate (DBP), benzyl butyl phthalate (BBP), di-isononyl phthalate (DINP), di-isodecyl phthalate (DIDP), and di-n-octyl phthalate (DNOP). After extraction, the methods of gas chromatography and mass spectrometry (GC-MS) were used for identification and quantification of each phthalate.

Out of 763 analyzed samples of children's toys, 105 (13.76 %) samples were assessed as non-conforming. The highest percentage of non-conforming samples was determined in 2013 (23.39 %), followed by the year 2011, when it was found that 15.33 % of children's toys contained higher phthalate levels than allowed. In 2012, the number of non-conforming samples was 20 (12.9 %), out of 155 samples analyzed. In 2010, 10.77 % of the samples were non-conforming, 7.5 % in 2014, while for the whole first half of 2015, out of 22 samples analyzed, 2 samples (9.1 %) were non-conforming.

The results proved that a considerable number of samples of toys analyzed released phthalates in quantities higher than permitted, and were evaluated as non-conforming. Since such toys can harm children's health, it is necessary to strengthen the systematic control of this type of samples at all levels, such as production, imports and the free sale, especially when the results showed that the number of analyzed samples of toys, after the accession of the Republic of Croatia to the European Union decreased significantly compared to the previous period.

Key words: Phthalic acids – adverse effects, analysis, chemistry, classification; Fatty acids – adverse effects, analysis, chemistry, classification; Play and playthings; Gas chromatography-mass spectrometry - methods