

*Originalni članci/
Original articles*

SADRŽAJ FTALATA U IGRAČKAMA U
REPUBLICI SRPSKOJ

CONTENT OF PHTHALATES IN TOYS IN
REPUBLIC OF SRPSKA

Vesna Lazić¹, Vesna Petković², Milena Todorović³

Correspondence to:

Vesna Lazić

Svetog Save 37/a, 7
5400 Zvornik, BiH
E-mail: lazicdrvesna@hotmail.com
Telefon: + 387 65 597 291

¹ JZU Institut za javno zdravstvo Republike Srpske, Regionalni centar Zvornik

² JZU Institut za javno zdravstvo Republike Srpske, Služba za higijenu, Banjaluka

³ JZU Institut za javno zdravstvo Republike Srpske, Regionalni centar Dobojski

Sažetak

Key words
children, toys, phthalates

Ključne reči
deca, igračke, ftalati

Uvod: Ftalati su hemijska jedinjenja koja se dodaju plastičnim masama za poboljšanje fleksibilnosti. U ovoj studiji određivano je prisustvo propisanih šest ftalata u igračkama koje su napravljene od plastičnih masa ili sadrže delove od plastičnih masa, namenjene za tržište Republike Srpske. Cilj rada je da se utvrdi procenat uzoraka koji ne odgovara zahtevima regulativa u pogledu sadržaja ftalata u 2016. i 2017. godini, utvrditi koji ftalati najčešće odstupaju i ukazati na javnozdravstveni značaj kontrole sadržaja ftalata u igračkama. **Materijal i metode:** Uzorci su prikupljeni u skladu sa službenom kontrolom igračaka koje su namenjene za tržište u Republici Srpske radi kontrole bezbednosti. U 2016. godini uzorkovano je 74 uzoraka, dok je u 2017. godini 79 uzoraka igračaka za analizu na sadržaj ftalata. Analiza ftalata sprovedena u Službi za sanitarnu hemiju Instituta za javno zdravstvo u Banjaluci metodom gasne hromatografije. Rezultati: Razultati su pokazali da je u 28% uzoraka u 2016. godini, odnosno u 2017. godini 24% uzoraka pronađena veća količina ftalata od dozvoljenih. Najveći broj uzoraka je odstupao u pogledu sadržaja dietilheksil ftalata, zatim diizondonil ftalata. **Zaključak:** S obzirom na to da su igračke namenjene najosetljivoj populacionoj grupi i da je ustanovljeno da ftalati toksično deluju na organizam, potrebno je posvetiti posebnu pažnju u rešavanju ovog problema.

UVOD

Deca se nalaze u dinamičkom rastu i razvoju i zato predstavljaju osjetljivu populacionu grupu. U toku razvoja centralnog nervnog sistema prolaze kroz različite faze psihičkog razvoja, koji se obogaćuje različitim sadržajima među kojima su igračke. Sa aspekta javnog zdravlja, najznačajnija je bezbednost igračaka namenjenih za decu starosti do tri godine koje su uglavnom proizvedene od plastičnih masa.

Ftalati su prema hemijskoj strukturi estri ftalne kiseline. Široku upotrebu pronašli su u proizvodnji plastičnih masa, jer povećavaju fleksibilnost masi. Javnozdravstveni značaj ftalata iz plastičnih masa je efekat na polne žlezde koji može da dovede do ranog puberteta kod devojčica i feminizacije kod dečaka⁽¹⁾. Takođe, istraživanja su utvrdila da jedinjenja ftalata iz ambijetalnog vazduha utiču na respiratorni i imuni sistem⁽²⁾.

Evropska unija je Direktivom iz 2005. godine prvo bitno zabranila upotrebu dietilheksil ftalata (DEHP), dibutil ftalata (DBP) i benzilbutil ftalata (BBP) u proizvodnji plastičnih masa namenjenih za igračke, a diizondonil ftalat (DINP), diizodecil ftalat (DIDP) i dioktil ftalat (DNOP) su zabranjeni u igračkama i ostalim predmetima namenjenim za negu deteta koji se mogu stavljati u usta⁽³⁾. Dopunom direktive, ograničava se koncentracija šest ftalata u igračkama na 0,1% mase⁽⁴⁾. U Republici Srpskoj, bezbednost igračaka regulisana je Pravilnikom o bezbednosti dečijih igračaka⁽⁵⁾ kojim nije propisana dozvoljena količina ftalata u igračkama. Ocena igračaka u pogledu sadržaja ftalata vrši se u skladu sa Odlukom o ograničavanju stavljanja na tržište igračaka i proizvoda za decu koji sadrže ftalate⁽⁶⁾.

Ftalati su organska lipofilna jedinjenja. Zbog svoje lipofilnosti se akumuliraju u masnom tkivu ljudi. Ukoliko nisu kovalentno vezani za plastičnu masu mogu se inspirati u

okolinu (7, 8). Godišnje se na teritoriji Evrope proizvede oko miliom tona ftalata među kojima je najdominantniji DEHP (7, 9), zatim DIDP i DINP. DEHP je 2013. godine svrstan u grupu mogućih kancerogenih supstanci za ljude (10). Ova jedinjenja su prisutna u širokom spektru proizvoda, kao što su kozmetika, proizvodi za ličnu negu, ambalaža za namirnice, dečije igračke, ambalaža za vodu i medicinski aparati (11-13). Igračke koje sadrže ftalate mogu biti važni izvori kod dece kao osetljive populacije (14). Evropska agencija za bezbednost hrane u svom dokumentu je odredila tolerantni dnevni unos ftalata (15), međutim za unos ftalata putem salive ili vazduha ne postoje podaci.

Istraživanje u pogledu sadržaja ftalata u predmetima opšte upotrebe su porasla u poslednjih nekoliko godina, jer je dokazano da se u organizmu ponašaju kao hormoni (endokrini disruptori) i kancerogene materije (16). Endokrini disruptori su hemijske supstance koje u organizmu oponašaju efekte estrogena, što se manifestuje kod devojčica ranim pubertetom a kod dečaka feminizacijom. DEHP je svrstan u grupu endokrinih disruptora (16). DEHP nije hemijski vezan za polimer i može da migrira kada plastična masa dođe u kontakt sa medijima kao što je saliva. Isto tako, DEHP se može oslobođiti iz plastične mase kada je uređaj se zagreva kada dete igračku od plastične mase drži u usnoj duplji (17). Zbog ovih činjenica, glavni faktori koji određuju stepen ingestije ftalata putem dečijih igračaka je ustvari sadržaj ftalata u samim igračkama.

Obzirom na činjenicu da se visokomolekularni ftalati koriste u proizvodnji plastičnih masa, da im koncentracija u plastičnoj masi može dostići skoro 30% težine proizvoda, mogu se naći svuda gde se koriste fleksibilne plastične mase. Ovakva masa se koristi za izradu medicinskih aparata, podnih obloga, igračaka, građevinskog materijala i plastične ambalaže (16). Međutim, niskomolekularni ftalati se mogu koristiti kao aditivi u toku proizvodnje parfema, boja, lakovske gume i mastila (18).

U organizam se mogu uneti putem kože, digestivnog trakta i respiratornog trakta. Nije ispitana metabolizam svih šest vrsta ftalata. Metaboliti ftalata se izlučuju urinom u obliku monoestara, što se koristi u ekotoksikologiji radi utvrđivanja nivoa ekspozicije (19). Najvažniji metabolit DEHP je mono etilheksil ftalat. Na životinjskom uzorku je utvrđeno da mono etilheksil ftalat može da izazove rak jetre (16,20). Populacija ga često unosi putem digestivnog trakta ingestijom upakovane hrane odnosno migracijom ftalata iz originalnog pakovanja u hranu, zatim korišćenjem sredstava za negu kože, korišćenjem vode iz plastične ambalaže. Međutim, za uzrast dece mlađe od tri godine najznačajniji put unosa je rastvaranje ftalata iz igračaka u usnoj duplji. Pored uticaja na polne organe, Švedska epidemiološka studija je utvrdila je da je udisanje prašine sa DEHP, DBP i BBP, u korelaciji sa astmom i alergijskim reakcijama kod dece (2).

U skladu sa Odlukom o ograničavanju stavljanja na tržište igračaka i proizvoda za decu koji sadrže ftalate, obavezna je analiza igračaka na DEHP, DBP, BBT, DINP, DIDP i DNOP. Referentna vrednost je izražena u procentima (%) mase i iznosi 0,1% za svih šest ftalata (6). Cilj rada je da se utvrdi procenat uzoraka koji ne odgovaraju zahtevima regulative u pogledu sadržaja ftalata u 2016. i 2017. godini, utvrditi koji ftalati najčešće odstupaju i ukazati na

javnozdravstveni značaj kontrole sadržaja ftalata u igračkama.

MATERIJAL I METODE

Uzorci su prikupljeni u skladu sa službenom kontrolom predmeta opšte upotrebe koji su namenjeni za tržište u Republice Srpske radi kontrole bezbednosti igračaka u skladu sa važećom regulativom. Za period od 01.01.2016. do 31.12.2016. godine analizirano je ukupno 74 uzorka, a za isti period 2017. godine analizirano je ukupno 79 uzorka igračaka na prisustvo ftalata koji su od javnozdravstvenog značaja. U ispitivanjima su korištene igračke namenjene dečjoj populaciji svih uzrasta. Ispitivanja su vršena u laboratorijskim uslovima Službe za sanitarnu hemiju Instituta za javno zdravstvo Republike Srpske. Sadržaj ftalata određivan je metodom gasne hromatografije/masene spektrometrije (eng. Gas chromatography/mass spectrometry, GC/MS). Za laboratorijsku analizu određivanja sadržaja ftalata u uzorcima igračaka izvršena je priprema uzorka usitnjavanjem i homogenizacijom uzorka. Od homogenizovanog uzorka odvoji se 1 gram izmeren na tehničkoj vagi i stavi u čahuru za ekstrakciju, zatvori se vatom i ubaci u ekstraktor po Soxhlet-u. Zatim se uzorak stavlja na vodenou kupatilo i priključuje na povratno hladilo. Ekstrakcija traje najmanje 5h a vrši se sa di-etyl eterom. Odstranjivanje dietil etera se obavlja na vakum uparivaču, zatim se ostatak rastvara u heksanu i prebacuje u tikvicu od 50ml. Ekstrakt se injektira u GC/MS sistem (Gas Chromatography/Mass Spectrometry; GC/MS) na uređaju Agilent. Temperaturni režimi gasne hromatografije su bili: 150 °C/1 minut, 280 °C/26 minuta. Što se tiče masene spektrometrije, energija jonizacije bila je 70 eV. Snimanje spektara masa je izvedeno metodom izabranih karakterističnih jona. Sadržaj ftalata određen je metodom „Proizvodi za negu dece/pribor za jelo i hranjenje/Sigurnosni zahtevi i ispitivanja“ primenom gasne hromatografije/masene spektrometrije prema Bas En 14372:2010. Granična vrednost detekcije ftalata iznosi 0,05%.

REZULTATI

U navedenom periodu 2016. godine ukupno je analizirano 74 uzorka igračaka na prisustvo ftalata, odnosno 2017. godine 79 uzorka igračaka na prisustvo ftalata. Sledi tabelarni prikaz rezultata sprovedenih analiza (tabela 1).

Tabela 1. Rezultati ispitivanja igračaka na prisustvo ftalata u 2016. i 2017. godini

	Jedinica	Ukupan broj uzoraka	Odgovara zahtevima	Ne odgovara zahtevima
2016.	n	74	53	21
	%	100	72	28
2017.	n	79	60	19
	%	100	76	24

U toku ispitivanja, uzorci su analizirani na prisustvo svih šest ftalata koji su propisani. U tabeli 2 prikazani su rezultati analiza neispravnih uzoraka na prisustvo pojedinačnih ftalata po godini.

DISKUSIJA

U našoj studiji je utvrđeno da skoro svaki treći u 2016. godini odnosno svaki četvrti u 2017. godini uzorak igračaka nije odgovorao u pogledu sadržaja ftalata (tabela 1).

Među pojedinačnim jedinjenjima u 2016. godini u 100% (n=21) neispravnih uzoraka je utvrđena povećana koncentracija DEHP. Drugi po redu detektovani ftalat je DINP (n=6), sa maksimalnom koncentracijom 246 puta većom od dovoljene (tabela 2). Ujedno ovo je i najveća koncentracija ftalata utvrđena u studiji. Prema broju neispravnih uzoraka slijedi DBP (n=5) i DNOP (n=4). Neispravnost u pogledu dva i više ftalata ustanovljena je u skoro polovini neispravnih uzoraka (n=9).

Ako pogledamo podatke za 2017. godinu (tabela 2), najveći broj uzoraka je bio neispravan u pogledu sadržaja DEHP 100% (n=19). Prema broju neispravnih uzoraka slijedi DINP (n=5), zatim DNOP (n=2) i DBP (n=1). Neispravnost u pogledu sadržaja dva i više ftalata ustanovljena u više od trećine neispravnih uzorka (n=7).

Treba imati na umu da se pojedine igračke koriste duže godina i da su deca konstantno izložena ovim toksičnim materijama. Takođe, potrebno je proceniti izloženost dece ftalatima iz ostalih predmeta opšte upotrebe i sumirati rezultate.

Istraživači u Hrvatskoj su došli do sličnih rezultata u pogledu sadržaja ftalata u igračkama. Najveći broj uzoraka nije odgovarao u pogledu sadržaja DEHP u igračkama. Maksimalna utvrđena vrednost DEHP je bila 137 puta veća od dozvoljene (7).

S obzirom na dokazane toksične efekte na jetru (9, 12, 15, 19, 20), polne žlezde (1, 16 - 18), respiratori i imuni sistem (2, 11, 14), DEHP se može opravdano smatrati izuzetno rizičnim po zdravlje dece.

Tabela 2. Rezultati analize neispravnih uzoraka na prisustvo ftalata u 2016. i 2017. godini

Parametar	2016.				2017.			
	Broj uzorka (n)	Min (%) mase	Max (%) mase	SD	Broj uzorka (n)	Min (%) mase	Max (%) mase	SD
Butil benzil ftalat-BBP	0	0	0	0	0	0	0	0
Di-n-butil ftalat-DBP	5	3,10	4,74	0,29	1	0,2	0,2	0
Di-etilheksil ftalat-DEHP	21	0,13	13,75	4,73	19	5,0	10,8	1,63
Di-n-oktil ftalat-DNOP	4	0,87	0,92	0,12	2	0,3	7,6	0,93
Di izononil ftalat-DINP	6	1,20	24,60	9,73	5	0,2	9,7	0,82
Di izodecil ftalat-DIDP	0	0	0	0	0	0	0	0

ZAKLJUČAK

U studiji smo došli do bitnih podataka u pogledu sadržaja ftalata u igračkama namenjenim za naše tržište. Takođe, upoznali smo se sa dobrim i lošim stranama Direktive EU iako nismo zemlja članica. Zaključili smo da se ftalati još uvek koriste u proizvodnji igračaka u većoj koncentraciji od one dozvoljene Direktivom. S obzirom na to da je globalna proizvodnja igračaka velika, potrebno je obratiti posebnu pažnju na zdravstvene standarde. Studija o štetnim efektima ftalata i njihovog prisustva u igračkama, kao i izlaganje rizičnih grupa ftalatima treba da se uradi u svim zemljama cilju minimiziranja ovog globalnog zdravstvenog problema, posebno imajući u vidu zdravlje dece.

Abstract

Introduction: Phthalates are chemical compounds that are added to plastics to improve flexibility. In this study, the presence of six phthalate was determined in toys made of plastic materials or containing plastic parts for the Republic of Srpska market. The aim of this paper is to determine the percentage of samples that are not in compliance to the requirements of the regulation regarding phthalate content in 2016 and 2017, to determine which phthalate often deviate and to determine the public health significance of controlling the contents of phthalate in toys. **Materials and methods:** Samples were collected in accordance with the official safety control of toys intended for the market in Republika Srpska. In 2016, 74 samples were collected, while in 2017, 79 samples were collected and analyzed for phthalate content. Analysis of phthalates conducted in the Department of Sanitary Chemistry of the Institute of Public Health in Banja Luka by the method of gas chromatography. **Results:** The results showed that in 28% of samples in 2016, that is, in 2017, 24% of the samples found a higher quantity of phthalates than allowed. The largest number of samples deviated in terms of diethylhexyl phthalate content, followed by diisobutyl phthalate. **Conclusion:** Given that toys are intended for the most vulnerable population group and that phthalates have been found to be toxic to the organism, special attention should be paid to solving this problem.

LITERATURA

1. Zou Y, Cai M. Determination of Phthalate Concentration in Toys and Children's Products. Agilent Technologies. Shanghai. 2013
2. Bornehag CG, Sundell J, Weschler CJ, Sigsgaard T, Lundgren B, Hasselgren M, Hägerhed-Engman L. The association between asthma and allergic symptoms in children and phthalates in house dust: a nested case-control study. *Environ Health Perspect.* 2004 Oct;112(14):1393-7
3. Regulation (EC) No 2005/84 of the European Parliament and of the Council. Official Journal of the European Union 2005; L344/40
4. Regulation (EC) No 1907/2006 of the European Parliament and of the Council. Official Journal of the European Union 2007; L136:3-280 (Corrigenda).
5. Pravilnik o bezbednosti dečijih igračaka, Službeni Glasnik Republike Srpske, broj 18/15
6. Odluka o ograničavanju stavljanja na tržiste igračaka i proizvoda za djecu koji sadrže ftalate Službeni glasnik Bosne i Hercegovine, broj 04/10
7. Barušić L et al. Phthalate in children's toys and childcare articles in Croatia. *Research Communications Current Science*, Vol. 109, No. 8, 25 October 2015
8. Keresztes S, Tatar E, Czegey Z, Zaray G, Mihucz VG. Study on the leaching of phthalates from polyethylene terephthalate bottles into mineral water, *Sci. total Environ.* 458-460 (2013) 451–458.
9. Koch HM, Rossbach B, Drexler H, Angerer J. Internal exposure of the general population to DEHP and other phthalates – determination of secondary and primary phthalate monoester metabolites in urine. *Environ Res.* 2003 Oct; 93(2):177-85.
10. International Agency for Research on Cancer. Monographs on the evaluation of carcinogenic risks to humans. Volume 101: Some Chemicals Present in Industrial and Consumer products, Food and Drinking-water. Lyon: IARC; 2013. p. 149-284
11. Bošnir J, Puntarić D, Galic A, Škeš I, Dijanić T, Klarić M, Grgić M, Čuković M, Šmit Z, Migration of phthalates from plastic containers into soft drinks and mineral water, *Food Technol. Biotechnol.* 45 (2007) 91–95
12. Latini G. Monitoring phthalate exposure in humans, *Clin. Chim. Acta* 361 (2005) 20-9
13. Koch HM, Gonzales-Reche LM, Angerer J, On-line clean-up by multidimensional liquid chromatography– electrospray ionization tandem mass spectrometry for high throughput quantification of primary and secondary phthalate metabolites in human urine, *J. Chromatogr., B* 784 (2003) 169–182
14. Koch HM, Wittassek M, Brüning T, Angerer J, Heudorf U. Exposure to phthalates in 5-6 years old primary school starters in Germany—a human biomonitoring study and a cumulative risk assessment. *Int J Hyg Environ Health.* 2011 Jun;214(3):188-95. doi: 10.1016/j.ijheh.2011.01.009. Epub 2011 Mar 2
15. European Food Safety Authority. 2005a. Opinion of the Scientific Panel on Food Additives, Flavourings, Processing Aids and Materials in Contact with Food (AFC) on a request from the Commission related to Bis(2-ethylhexyl)phthalate (DEHP) for use in food contact materials (Question N° EFSA-Q-2003-191). The EFSA Journal 243, 1–20. <http://www.efsa.europa.eu/fr/scdocs/doc/243.pdf>
16. World Health Organization. State of the science of Endocrine disrupting chemicals. 2012
17. Guo G, Wang S, Wei D, Wang M, Zhang H, Gai P, Duan J. Development and application of a method for analysis of phthalates in ham sausages by solid-phase extraction and gas chromatography-mass spectrometry, *Meat Sci.* 84 (2010) 484–490
18. Meeker JD, Sathyarayana S, Swan SH. Phthalates and other additives in plastics: human exposure and associated health outcomes. *Phil. Trans. R. Soc. B* (2009) 364, 2097–2113
19. Frederiksen H, Skakkebaek NE, Andersson AM. Metabolism of phthalates in humans. *Mol Nutr Food Res.* 2007 July ;51(7):899-911
20. Silva MJ, Samandar E, Preau Jr. JL, Needham LL, Calafat AM. Urinary oxidative metabolites of di(2-ethylhexyl) phthalate in humans, *Toxicology* 219 (2006) 22–32