

Attualità

LE SOSTANZE CHIMICHE TOSSICHE NELLE LISTE DELL'ECHA. Nota 3 - Gli ftalati: gli esteri alchilici dell'acido ftalico

Ferruccio Trifirò

In questa nota sono riportati gli ftalati (esteri alchilici dell'acido ftalico), in gran parte utilizzati come plastificanti e presenti nella lista dell'ECHA. Da questa nota si ricava che gli ftalati da C1 a C3, salvo un'eccezione, non sono tossici; invece gli ftalati da C4 a C7 devono essere eliminati dai prodotti sul mercato per la loro tossicità; gli ftalati da C8 a C11 devono essere eliminati solo dagli articoli e dai giocattoli per bambini, salvo uno che è tossico come i C4-C7; infine gli ftalati da C12 a C18 non hanno nessuna limitazione, essendo non tossici.



In questa terza nota [1, 2] si riporta la tossicità della famiglia degli ftalati, ossia degli esteri alchilici dell'acido ftalico prodotti per reazione dell'anidride ftalica con alcoli lineari e ramificati da C1 a C18 atomi di carbonio, presenti nelle liste dell'ECHA (European Chemical Agency) all'interno della Direttiva REACH. Gli ftalati sono una famiglia di sostanze chimiche organiche utilizzate in gran parte come plastificanti per poter dare flessibilità, deformabilità e resilienza ai polimeri, ma sono anche utilizzati come solventi e ottimizzatori della consistenza e resa di diversi prodotti [3-6]. Gli ftalati sono i plastificanti più diffusi al mondo e utilizzati già da decenni essenzialmente nella lavorazione del cloruro di polivinile (PVC), contribuendo a renderlo più flessibile e morbido. Esistono anche altri prodotti sul mercato che utilizzano gli ftalati: creme cosmetiche, shampoo, adesivi, vernici, pesticidi, contenitori di vario genere (compresi quelli alimentari e dei fast food), borse, cavi e materiali per gli imballaggi. Molti ftalati sono tossici per la riproduzione di cat. 1B ed anche distruttori endocrini. Un'importante accusa contro il loro utilizzo è che gli alimenti possono contenere ftalati, sia emessi dai recipienti che li contengono, sia come contaminanti del suolo e, di conseguenza, dei prodotti agricoli e del mangime per gli animali [7-12]. Inoltre, l'altra accusa è che tutti i prodotti che contengono ftalati utilizzati all'interno dei prodotti rivolti ai bambini (attualmente sono solo quelli di origine extra europea) sono ad alto rischio, perché possono essere succhiati e/o masticati, e così possono essere ingeriti gli ftalati che migrano facilmente all'esterno dei prodotti. Esiste un documento del Ministero della Salute dal titolo "Attenzione agli ftalati. Difendiamo i nostri bambini" che tratta questi aspetti tossici degli ftalati [13].

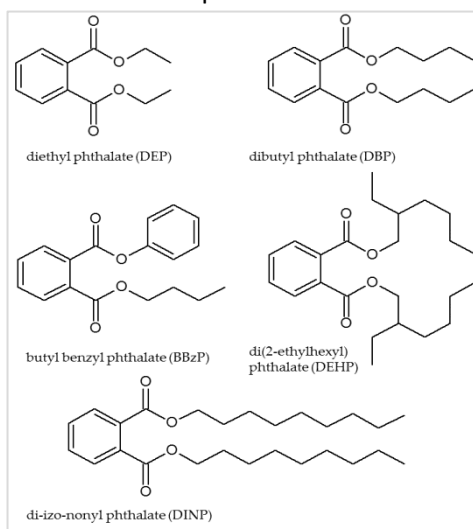
Sono riportati in questa nota gli ftalati sintetizzati e/o importati presenti nei prodotti sul mercato realizzati in Europa e per questo inseriti nelle seguenti liste dell'ECHA: la "Candidate List" [14], l'"Authorization List" [15] e la "Restriction List" [16], che sono le liste delle sostanze altamente tossiche per il genere umano e per l'ambiente e quindi sono soggetti a restrizioni al loro uso o lo potranno essere nel prossimo futuro; la lista delle sostanze "CoRAP" [17], in cui sono incluse le sostanze poco tossiche, ma di alto consumo e di uso dispersivo, e per questo sotto controllo da parte di un Paese europeo per essere eventualmente inserite in una delle liste precedenti o dichiarate definitivamente non pericolose; la "Registration List" [18], dove sono presenti tutte le sostanze prodotte e importate in Europa in quantità >1 t/a, anche quelle

non tossiche; la “Preregistration List” [19], in cui sono presenti le sostanze non ancora utilizzate o poco utilizzate in Europa all’interno dei prodotti e per le quali esiste al momento una sola azienda interessata ad una registrazione per un loro possibile uso.

Nel sito dell’ECHA, e quindi anche sul mercato in Europa, alcuni di questi ftalati, soprattutto quelli a più alto peso molecolare, sono chiamati anche esteri alchilici dell’acido 1,2-benzene dicarbossilico. Tutti gli ftalati riportati in questa nota sono stati identificati con la traduzione in italiano dello stesso nome utilizzato nelle liste dell’ECHA, allo scopo di facilitare la ricerca di loro ulteriori informazioni, scrivendo semplicemente il loro nome in inglese seguito da “Substance Information ECHA”.

Esteri alchilici C1-3 dell’acido ftalico

Tutti questi ftalati, con una sola eccezione, non sono molto tossici: per la maggior parte, presentano solo tossicità per la riproduzione e cancerogenicità di cat. 2 (sospetta tossicità), e per questo non sono inseriti nelle prime tre liste dell’ECHA, mentre alcuni erano presenti nella lista delle sostanze CoRAP, ma sono stati dichiarati recentemente non preoccupanti e quindi non più presenti nella lista. Questi ftalati C1-3, essendo meno altobollenti sono poco utilizzati come plastificanti, ma sono utilizzati come solventi in profumi, pesticidi, inchiostri, toner, adesivi, sigillanti, prodotti farmaceutici, cosmetici e fragranze e come plastificanti essenzialmente per l’acetato di cellulosa. Alcuni di questi ftalati, essendo poco tossici, sono



presenti solo nella “Registration List” e sono i seguenti: il dimetile ftalato (DMP) (tossico per la riproduzione di cat. 2); il dietile ftalato (DEP) (tossico per la riproduzione di cat. 2, con anche tossicità cronica per gli organismi acquatici di cat. 1) era nella lista delle sostanze CoRAP, ma è stato rimosso; il dipropil ftalato (DprP) (tossico per la riproduzione di cat. 2, cancerogeno di cat. 2, con tossicità acuta per il sistema acquatico di cat. 2); il diallile ftalato (DAP) (presenta solo tossicità acuta e cronica per gli organismi acquatici di cat. 1) era nella lista delle sostanze CORAP, ma è stato rimosso.

Nella “Preregistration List” è presente il diisopropile ftalato (DiprP) cancerogeno di cat. 2.

In questo gruppo c’è un solo ftalato tossico, il bis (2-metossietil) ftalato (BMEP), inserito nella “Candidate List”, perché tossico per la riproduzione di cat. 1B, e nella “Authorization List”. A partire dal 4/7/2020 è stata richiesta un’autorizzazione per il suo uso sul mercato, solo per usi non dispersivi. Questo ftalato era impiegato in Europa per produrre pitture, come aerosol, come plastificante dell’acetato di cellulosa, di polivinil acetato e di PVC, e anche come solvente per cosmetici e pesticidi.

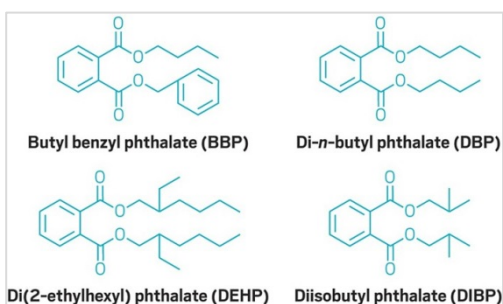
Esteri alchilici C4 dell’acido ftalico

Due ftalati riportati in questo gruppo sono presenti in tutte le tre prime liste delle sostanze tossiche dell’ECHA e sono considerati SVHC, perché tossici per la riproduzione di cat. 1B e sono i seguenti: il di-n-butile ftalato (DBP) che presenta anche tossicità acuta per gli organismi acquatici di cat. 1 e il diisobutile ftalato (DIBP) che è anche interferente endocrino per il genere umano. Questi ftalati in passato erano i plastificanti più utilizzati in Europa. Questi ftalati sono presenti anche nella “Authorization List” e dal 21/2/2015 ne è stato bandito l’uso, di conseguenza, possono essere utilizzati solo dietro un’autorizzazione da parte dell’ECHA, che viene fornita solo per impieghi dove non entrino a contatto con il genere umano, in particolare, per usi industriali in operazioni in ambienti chiusi e nella produzione di propellenti.

Questi ftalati sono stati inseriti anche nella “Restriction List” e sono soggetti alle seguenti restrizioni: dopo il 4/7/2020 non devono essere presenti in prodotti sul mercato a contatto con il genere umano ed usati in ambienti chiusi a concentrazione da soli o in miscela uguale o maggiore allo 0,1% in peso, con alcune eccezioni, ossia possono essere utilizzati in articoli destinati ad usi industriali, per l’agricoltura o all’aria aperta, dove non avvenga alcun contatto con le mucose e con la pelle del genere umano per lungo tempo. Questi due ftalati erano utilizzati principalmente come plastificanti del polivinilcloruro (PVC), del polivinilacetato (PVDC), dei poliuretani e di altri polimeri. In questo gruppo è presente anche il butil-isobutil ftalato che, allo stato attuale, è collocato solo nella “Preregistration List”.

Esteri alchilici C5 dell’acido ftalico

Questi ftalati sono tutti presenti nella “Candidate List” perché tossici per la riproduzione di cat. 1B (presentano inoltre tossicità acuta di cat. 1 per gli organismi acquatici) e sono i seguenti: il dipentil ftalato (DnPP), il diisopentile ftalato (DIPP), il *n*-pentile-isopentilftalato (NPIP), il



dipentile estere ramificato e lineare dell’acido 1,2-benzene dicarbossilico. Inoltre, è stato inserito in questo gruppo anche il benzil butil ftalato (BBP), che è una sostanza SVHC perché è tossico per la riproduzione di cat. 1B (presenta anche tossicità acuta e cronica di cat. 1 per gli organismi acquatici) ed è inserito anche nell’Authorization List” e dal 21/02/2015 ne è richiesta un’autorizzazione al suo uso. Tutti questi ftalati si

trovano anche nella “Restriction List” e dal 4/7/2020 non devono essere contenuti nei prodotti venduti sul mercato, da soli o in miscela sia con gli altri ftalati C5 ed anche con gli ftalati C4 in concentrazione uguale o >0,1% in peso.

Esteri alchilici C6 dell’acido ftalico

Questi ftalati sono tutte sostanze SVHC perché tossiche per la riproduzione di cat. 1B e sono i seguenti: i di-esil esteri alchilici ramificati e lineari dell’acido 1,2-benzene dicarbossilico e il diesel ftalato (DnHP), prodotti inseriti nella “Authorization List” e di cui sarà richiesta un’autorizzazione al loro uso a partire dal 27/02/2023; il diisoesil ftalato (DIHP) e il dicioesil ftalato (DCHP), che è anche un distruttore endocrino per gli animali. Di questo gruppo fanno anche parte i di-C6-C10-esteri alchilici dell’acido 1,2-benzene dicarbossilico, che contengono una concentrazione di estere diesilico uguale o superiore allo 0,3% in peso. A seguito della presenza con questa concentrazione di tale estere, questi alchili presentano una tossicità per la riproduzione di cat. 1B e, quindi, considerati sostanze SVHC e inseriti nella “Authorization List”, per cui sarà necessaria un’autorizzazione al loro uso dal 27/02/2023.

Esteri alchilici C7 dell’acido ftalico

La maggior parte di questi ftalati sono sostanze SVHC perché tossiche per la riproduzione di cat. 1B e sono i di-C6-8-esteri alchilici ramificati dell’acido 1,2-benzene dicarbossilico, ricchi in C7, noto anche come diisoeptil ftalato (DIHP) e i di-C7-11-esteri alchilici ramificati e lineari dell’acido 1,2-benzene dicarbossilico (DHNU). Essi sono presenti anche nell’“Authorization List” e occorre un’autorizzazione per il loro uso a partire dal 4/7/2020. Il dieptile ftalato (DHPP), invece, è tossico per la riproduzione di cat. 2 ed è stato inserito solo nella “Preregistration List”. In questo gruppo sono stati introdotti anche i benzile-C7-9-esteri alchilici ramificati e lineari dell’acido 1,2-benzene dicarbossilico, che possiedono solo tossicità acuta per il sistema acquatico di cat. 1 e, essendo prodotti in grandi quantità per usi dispersivi, sono stati inseriti anche nella lista delle sostanze CoRAP.

Esteri alchilici C8-10 dell'acido ftalico

La maggioranza di questi ftalati, che sono poco tossici per il genere umano, sono solo presenti in una stessa famiglia nella "Restriction List", con la limitazione di dover essere contenuti negli oggetti e nei giocattoli per i bambini in concentrazione <0,1%. Essi sono: il diottile ftalato (DnOP), tossico per la riproduzione di cat. 2; il di-isononile ftalato (DINP), tossico per la riproduzione cat. 2 e con tossicità acuta per gli organismi acquatici di cat. 1; il di-isodecile ftalato (DIDP), che possiede solo tossicità acuta e cronica di cat. 1 per gli organismi acquatici; i di-C8-10-esteri alchilici ramificati dell'acido 1,2-benzene dicarbossilico ricchi in C9, tossici per la riproduzione di cat. 2 e con tossicità acuta per gli organismi aquatici di cat. 1; i di-C9-11 esteri alchilici ramificati dell'acido 1,2-benzene dicarbossilico ricchi in C10, solo tossici per gli occhi di cat. 2. Sono presenti in questo gruppo anche diversi altri ftalati assenti nella precedente "Restriction List". Il bis(2-etiliesil) ftalato (DEHP), che è un C8 ramificato ed è una sostanza SVHC perché tossica per la riproduzione di cat. 1B e distruttore endocrino per il genere umano e per l'ambiente, nel passato era uno dei plastificanti più utilizzati. A partire dal 21/2/2015 è richiesta un'autorizzazione per il suo utilizzo e non può più essere presente in oggetti a



contatto con il genere umano in ambienti chiusi. Questo ftalato è stato inserito anche nella "Restriction List" e dal 4/7/2020 il suo contenuto non può essere >0,1% in concentrazione. Il bis(2-propileptil) ftalato (DPHP) non ha alcuna tossicità ed è nella lista delle sostanze CoRAP, perché molto utilizzato in Europa in prodotti con emissione nell'ambiente. Sono presenti in questo gruppo

anche altri due ftalati presenti solo nella "Preregistration List": il diisottile ftalato (DIOP), tossico per la riproduzione di cat. 1B, e l'isodecile ottile, ftalato che non è tossico.

Esteri alchilici C11-13 dell'acido ftalico

Questi ftalati non sono tossici e quindi non sono presenti nelle prime 3 liste dell'ECHA, mentre alcuni sono inseriti nella lista delle sostanze CoRAP e sono in commercio in Europa, per la maggior parte, in grandi quantità, alcuni fino a 1.000.000 t/a. Vengono utilizzati come plastificanti nel PVC e nella gomma di processo, in adesivi e sigillanti, come agenti disperdenti, vettori per sostanze attive e additivi, come solventi per sistemi di pulizia, come oli base/esteri per lubrificanti e stabilizzanti per sostanze pericolose. Sono quasi tutti denominati come di-alchilesteri dell'acido 1,2-benzene dicarbossilico e, oltre a non essere tossici, possiedono un più elevato peso molecolare dei precedenti analizzati e quindi sono più sicuri come plastificanti (non fuoriescono dai prodotti). Gli ftalati di questo gruppo, che, al momento, sono nella lista delle sostanze CoRAP sono: i di-C10-12-esteri alchilici ramificati dell'acido 1,2-benzene dicarbossilico; il diundecil ftalato, ramificato e lineare (DIUP), che non è tossico; i di-C9-11-esteri alchilici ramificati e lineari dell'acido 1,2-benzene dicarbossilico, con tossicità acuta di cat. 2; i di-C11-14-esteri alchilici ramificati dell'acido 1,2-benzene dicarbossilico ricchi in C13 (DTDP), che possiedono tossicità acuta acquatica di cat. 2; il diisotridecile ftalato (DITP) che non è tossico ed è presente solo nella "Registration List".

Nella "Preregistration List" sono inseriti quattro ftalati: il diundecile ftalato (DUP), che possiede solo tossicità acuta cronica di cat. 1, e i non tossici il ditridecile ftalato, il diisoundecile ftalato e il tridecile-isodecile ftalato.

Esteri alchilici C16-18 dell'acido ftalico

I di-C16-18-esteri alchilici dell'acido 1,2-benzene dicarbossilico, che non sono tossici, sono presenti solo nella "Registration List".

Conclusioni

Gli ftalati C1-3 non sono tossici, ad eccezione del DMEP che è escluso dal mercato quando contenuto all'interno dei prodotti. Praticamente tutti gli ftalati con alchili da C4 a C6, e molti



con alchili con 7 atomi di carbonio, sono altamente tossici, sono sotto accusa da molti anni e quindi, oramai, non sono più utilizzati nei prodotti che vanno sul mercato in Europa. Gli ftalati con atomi di carbonio da C8 a C11 hanno limitazioni solo nei prodotti e nei

giocattoli per bambini e sono fra gli ftalati più usati, salvo le seguenti due eccezioni: il DHEP, che ha restrizioni in tutti i prodotti presenti sul mercato come gli ftalati C4-C6, e il DPHP che è presente nella lista delle sostanze CoRAP e non è tossico. Infine, gli ftalati da C12 a C18 non hanno alcuna restrizione nei prodotti sul mercato e stanno sostituendo gli ftalati tossici.

La Polynt di Scanzorosciate (BG), multinazionale italiana che produce anidride ftalica per ossidazione dell'*o*-xilene, una delle materie prime per ottenere ftalati [20] è un esempio di azienda che opera nel mercato degli ftalati in Europa. Essa produce i seguenti ftalati: a Cavaglià (BI) produce dimetilftalato, utilizzato come solvente per perossidi organici e dietilftalato usato come solvente per aromatici fragranze, cosmetici e farmaci e plastificante per l'acetato di cellulosa; a San Giovanni Valdarno (AR) produce di-undecile ftalato, di-isononile ftalato, di-2-etilesile ftalato e di-2-etilpropile ftalato, impiegati essenzialmente come plastificanti.

Nell'elenco degli ftalati utilizzati come plastificanti e pubblicati dall'Ente Europeo "Plasticizers Europe" [4] è presente almeno uno degli ftalati da C3 a C18 riportati in questa nota.

BIBLIOGRAFIA

- [1] F. Trifirò, *La Chimica e l'Industria Newsletter*, 2020, **7**(5), 15.
- [2] F. Trifirò, *La Chimica e l'Industria Newsletter*, 2021, **8**(1), 4.
- [3] <https://www.greenme.it/vivere/salute-e-benessere/ftalati/>
- [4] [Home - Plasticisers - Information Center](#)
- [5] P.M. Lorz *et al.*, Phthalic acid and derivatives, Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, 2007.
- [6] https://www.epa.gov/sites/production/files/2015-09/documents/phthalates_actionplan_revised_2012-03-14.pdf
- [7] [Overview of Phthalates Toxicity](#)
- [8] M. Giuliani, A. Zuccarini *et al.*, *Int. J. Environ. Res. Public Health*, 2020, **17**(16), 5655.
- [9] [Facciamo chiarezza su PVC, PVC polimero e ftalati \(polimerica.it\)](#)
- [10] [Il PVC rilascia sostanze cancerogene nell'acqua?](#)
- [11] G. Latini, M. Ferri, F. Chiellini, *Curr. Med. Chem.*, 2010, **17**, 2979.
- [12] [DI MARTINO Rischio chimico MOCA2](#)
- [13] http://www.salute.gov.it/imgs/C_17_opuscoliPoster_151_allegato.pdf
- [14] [Elenco delle sostanze estremamente preoccupanti candidate all'autorizzazione - ECHA \(europa.eu\)](#)
- [15] [Elenco di autorizzazioni - ECHA \(europa.eu\)](#)
- [16] [Elenco di restrizioni - ECHA \(europa.eu\)](#)
- [17] <https://echa.europa.eu/it/information-on-chemicals/evaluation/community-rolling-action-plan/corap-table>
- [18] [Sostanze registrate - ECHA \(europa.eu\)](#)
- [19] [Sostanze preregistrate - ECHA \(europa.eu\)](#)
- [20] [FTALATI Archivi](#) - Polynt
- [21] [PLASTIFICANTI Archivi](#) - Polynt