

Μελέτη παρουσίας ορισμένων χημικών ουσιών σε κλωστοϋφαντουργικά προϊόντα, είδη υπόδησης και αντικείμενα οικιακής χρήσης οι οποίες αποτελούν δυνητικό κίνδυνο για την ανθρώπινη υγεία για να περιληφθούν στις ελεγχόμενες ουσίες στα πλαίσια του Κανονισμού REACH.

A/A ΕΡΓΟΥ 2018 Ε.5.2.1

Τιμόκλεια Τογκαλίδου, Β' Χημική Υπηρεσία Αθηνών, Α' Τμήμα,

Ιανουάριος 2018-Ιούνιος 2021

1. Εισαγωγή.....	6
1.1 Σκοπιμότητα του Έργου.....	6
1.2 Ωφελούμενοι του έργου	7
2. Το νομοθετικό πλαίσιο στην Ευρώπη και την Ελλάδα για την προστασία από τους χημικούς κινδύνους.	7
2.1 Εργαλείο Συντονισμού των Δημόσιων δραστηριοτήτων (Public Activities Coordination Tool PACT) 8	8
2.2 Επιλογή ανάλυσης κανονιστικής διαχείρισης (Regulatory management option analysis).....	8
2.3 Λίστες Προτεραιότητας του ECHA για την Αξιολόγηση της Ανάλυσης κινδύνου	8
2.4 Εναρμονισμένη ταξινόμηση – Πίνακας 3 στο Παράρτημα IV του Κανονισμού CLP	9
2.5 Νέες Πρωτοβουλίες για περιορισμούς σε επιπλέον ουσίες στα καταναλωτικά προϊόντα (Ουσίες που εγείρουν Υψηλή Ανησυχία)	9
2.5.1 Πως διαμορφώνονται οι κατάλογοι των Ουσιών που Εγείρουν Υψηλή Ανησυχία.....	10
2.5.2 Τι σημαίνει ότι η ουσία βρίσκεται στον κατάλογο για τα κριτήρια του Παραρτήματος III.....	10
2.6 Η Διαβούλευση για την επιβολή περιορισμών σε καρκινογόνες ουσίες (CMR 1A και CMR1B) – Άρθρο 68 (2) στα κλωστοϋφαντουργικά και ο Νέος Κανονισμός ΕΕ 2018/1513	10
2.7 Τι σημαίνει η ουσία να ανήκει στη δράση Community Rolling Action Plan (CoRAP)	11
2.8 Πρόταση περιορισμών από τη Σουηδία και τη Γαλλία για τις ευαισθητοποιητικές/ερεθιστικές/ και διαβρωτικές ουσίες.....	12
2.8.1 Υποβολή πρότασης Περιορισμού από τη Σουηδία και τη Γαλλία	12
2.8.2 Υιοθέτηση πρότασης από τις Επιτροπές Risk Assessment Committee και Socio Economic Assessment Committee (SEAC).....	13
2.9 Λειτουργία του φόρουμ REACH Adco	13
3. Ανθρώπινο δέρμα και έκθεση σε ρυπαντές μέσω της δερματικής επαφής.	14
4. Περιγραφή των Δειγμάτων – Αριθμός και Είδη.....	14
5. Μεθοδολογία Περιγραφή των μεθόδων ανάλυσης	15
5.1 Μέθοδος εκχύλισης με υδατικό διαλύτη και αναγωγική δράση.....	15
5.2 Μέθοδος εκχύλισης με ακετόνη	16
6. Μοντέλο ποσοτικοποίησης- προσδιορισμού συγκεντρώσεων ουσιών ενδιαφέροντος.....	16
6.1 Ποσοτική εκτίμηση – Χρήση καμπύλων βαθμονόμησης.....	16
6.2 Ημι-ποσοτική εκτίμηση της συγκέντρωσης–Εμπειρικό μοντέλο	16

7. Υπολογιστικά πακέτα και βάσεις δεδομένων που χρησιμοποιήθηκαν στην παρούσα μελέτη	18
7.1 Τράπεζα πληροφοριών για τις χημικές και φυσικές ιδιότητες ουσιών PUBCHEM	18
7.2 Σύστημα αναπαράστασης μορφής χημικών ενώσεων SMILES.....	18
7.3 Υπολογιστικά μοντέλα QSAR για την αξιολόγηση της δραστηριότητας της ουσίας Υπολογιστικό πακέτο QSAR – VEGA	18
7.4 Βάση δεδομένων φασμάτων μάζας.....	19
8. Ουσίες που ανιχνεύθηκαν	19
8.1 Ουσίες που χρησιμοποιούνται ως βιοκτόνα	19
8.1.1 Πενταχλωροφαινόλη, cas# 87-86-5	19
8.1.2 4-chloro-2-methylphenol cas#1570-64-5	20
8.1.3 Περμεθρίνη –cis.Cas# 52645-53-1 Περμεθρίνη -trans.Cas# 51877-74-8	21
8.1.4 Octhlinone or 3(2H)-Isothiazolone, 2-octyl- Cas # 26530-20-1.....	21
8.2 Ουσίες που χρησιμοποιούνται ως Βιοκτόνα - Εστέρες του φουμαρικού και του μηλεϊνικού οξέος. 22	
8.2.1 Διμεθυλεστέρας του φουμαρικού οξέος, Dimethyl fumarate (DMFu), Cas #624-49-7	22
8.2.2 Ομόλογοι εστέρες του φουμαρικού και μηλεϊνικού εστέρα- Χρήσεις και ευαισθητοποιητική δράση	22
8.2.3 Μηλεϊνικός διμεθυλεστέρας (cas#624-48-6)	23
8.2.4 Φουμαρικός διβουτυλεστέρας (Cas# 105-75-9).....	23
8.2.5 Μηλεϊνικός διβουτυλεστέρας (cas #105-76-0).....	24
8.2.6 Δι(2αίθυλέξυλ)εστέρας του φουμαρικού οξέος Cas# 141-02-6.....	24
8.2.7 Δι(2αίθυλέξυλ)εστέρας του μηλεϊνικού οξέος Cas# 142-16-5	25
8.3 Ουσίες που χρησιμοποιούνται για την εφαρμογή βαφών διασποράς.....	25
8.3.1 Βενζαλδεΐδες αλογονωμένες - Benzaldehyde, 3-bromo-4-hydroxy-5-methoxy-Cas#2973-76-4	25
8.3.2 Βενζοϊκοί βενζυλεστέρας, Benzyl benzoate, Cas # 120-51-4	26
8.3.3 Diethylene glycol dibenzoate cas # 120-55-8	27
8.4 Ουσίες που χρησιμοποιούνται ως UV σταθεροποιητές- Θειαζόλες και Βενζοθειαζόλες και βενζοσουλφαναμίδια	27
8.4.1 1,3-Benzothiazole-2,6-diamine #5407-51-2 (συνώνυμο: 2,6 benzothiazole-diamine).....	28
8.4.2 5,6-dichlorobenzothiazol-2-amine cas #24072-75-1 (συνώνυμο: 2-Amino-5,6-dichloro-benzothiazole)....	28
8.4.3 Octocrylene (cas # 6197-30-4)	29
8.4.4 Benzenesulfonamide, N-(3-hydroxyphenyl)- Cas# 59149-19-8	29
8.4.5 Benzenesulfonamide, 4-amino-N-(phenyl)- Cas# 127-77-3.....	30
8.4.6 Benzenesulfonamide, 2-methyl Cas 88-19-7	30
8.5 Ουσίες που χρησιμοποιούνται στις βαφές - Quinolines	31
8.5.1 Quinoline –Cas#91-22-5 , MW = 129,16	31
8.5.2 IsoQuinoline –Cas#119-65-3	32
8.5.3 2-methylquinoline –Cas#91-63-4, MW 143.18	32
8.5.4 2-ethylquinoline –Cas#1613-34-9	32
8.6 Ουσίες που προκαλούν ενδοκρινικές διαταραχές.....	33
8.6.1 Ουσία που προκαλεί ενδοκρινική διαταραχή –δισφαινόλη –Α	33
8.7 Πλαστικοποιητές.....	34
8.7.1 Φθαλικοί εστέρες	34
8.7.2 1,3-Benzenedicarboxylic acid, bis(2-ethylhexyl) ester Cas#137-89-3	34
8.7.3 Bis(2-ethylhexyl) terephthalate Cas#6422-86-2	35
8.8 Αρωματικές αμίνες ελεγχόμενες από τον κανονισμό REACH και άλλες εκτός των ελεγχόμενων από το REACH	35
8.8.1 3,4-dichloroaniline –Cas#95-76-1	36

8.8.2	2,5-dichloroaniline –Cas#95-82-9	37
8.8.3	P-nitro aniline – Cas # 100-01-6	37
8.8.4	5,6-dichlorobenzothiazol-2-amine cas #24072-75-1 (other name: 2-Amino-5,6-dichloro-benzothiazole) ..	37
8.8.5	1,4,5,8-Tetraaminoanthraquinone; C.I. Disperse Blue 1 Cas# 2475-45-8	38
8.8.6	9,10-Anthracenedione, 1-amino-4-hydroxy, synonym: Disperse Red 15- Cas# 116-85-8	38
8.8.7	1-hydroxy-4-(p-toluidine)anthraquinone cas#81-48-1	38
8.8.8	9,10-Anthracenedione, 1-amino-4-hydroxy-2-phenoxy-, synonym: CI Disperse Red 60- Cas# 17418-58-5 39	
8.8.9	1,4-Benzenediamine, 2,6-dichloro- (synonym: 2,6-dichlorobenzene-1,4-diamine) cas #609-20-1	39
8.8.10	1,4-Benzenediamine, 2-chloro—Cas#615-66-7	40
8.8.11	2-(o-tolyloxy)-aniline cas #3840-18-4	40
8.8.12	4-N-[(E)-Pent-3-en-2-yl]-1-N-phenylbenzene-1,4-diamine PubID 134564025 , MW 252.35	41
8.8.13	4-N,4-N-Ditert-butyl-1-N,1-N-dimethylbenzene-1,4-diamine PubID 57060768, MW 248	41
8.8.14	(+)-N-Benzyl-.alpha.-phenethylamine, cas #38235-77-7	42
8.8.15	N,N-Di(prop-2-en-1-yl)benzene-1,4-diamine, PubChemId: 20016066, MW=181	42
8.8.16	1,10-Phenanthroline, 4,7-diphenyl- Cas number 1662-01-7, MW 332.04g/mol	42
8.9	Ουσίες που χρησιμοποιούνται ως επιβραδυντές φλόγας (flame-retardants).....	43
8.9.1	Tributyl phosphate cas #126-73-8	43
8.9.2	3,5-Dibromobenzene-1,2-diamine cas #1575-38-8	44
8.10	Ουσίες που προέρχονται από ελαστομερή που βρίσκονται σε αντικείμενα με ύφασμα και δέρμα 44	
8.10.1	1,3-butadiene,1,1,2,3,4,4-hexachloro-cas #87-68-3	44
8.10.2	Πολυκυκλικοί Αρωματικοί Υδρογονάνθρακες	45
8.11	Ενώσεις που προέρχονται από Πολυουρεθάνες και Συγκολλητικές ουσίες- Δυσκοκτανιούχες ενώσεις.....	47
8.11.1	Δυσκοκτανικό 2,4'-τολουένιο Cas# 584-84-9	48
8.11.2	Δυσκοκτανικό 4,4'-μεθυλενοδιφαινύλιο Cas# 101-68-8	49
8.11.3	2,4-Διαμινοτολουένιο cas# 95-80-7	49
8.11.4	4'μεθύλενο-διανιλίνη cas# 101-77-9	50
8.12	Ενώσεις που ανιχνεύθηκαν και θα διερευνηθούν περαιτέρω.....	50
8.12.1	Πολυφθοριωμένες ενώσεις	50
8.12.2	Αντιοξειδωτικά	50
9.	Προτεινόμενες ενέργειες και Προτάσεις.....	51
9.1	Ενημέρωση	51
9.2	Διαμόρφωση του πρωτοκόλλου δειγματοληψιών	51
9.3	Πρόταση για την κινολίνη	51
9.4	Πρόταση για την δισφαινόλη-α	51
9.5	Πρόταση για τις ισοκτανιούχες ενώσεις	52
9.6	Πρόταση για τις ευαισθητοποιητικές ουσίες.....	52
9.6.1	Πρόταση για τον Βενζοϊκό Βενζυλεστέρα.....	53
9.6.2	Πρόταση για τις ομόλογες ενώσεις του Φουμαρικού Διμεθυλεστέρα	53
9.6.3	Πρόταση για επιπλέον αρωματικές αμίνες από αζωχρωστικές της λίστας Β δεύτερης προτεραιότητας. ..	54
9.7	Πρόταση για τις ουσίες που έχουν ενταχθεί στο Παράρτημα III (Annex III).....	55
10.	Παράρτημα-1 Ανάπτυξη μεθόδου στο σύστημα αέριας χρωματογραφίας GC/MS και GC/MS/MS	58
10.1	Χρωματογραφικές στήλες	58
10.2	Προσδιορισμός σε σύστημα χρωματογραφία GC-MS.....	58

10.2.1	Ανάπτυξη μεθόδου προσδιορισμού των αρωματικών αμινών του REACH με τον ανιχνευτή Agilent GCMS	58
10.2.2	Ανάπτυξη μεθόδου προσδιορισμού πολυαρωματικών υδρογονανθράκων του REACH με τον ανιχνευτή Agilent GC MS	62
10.2.3	Ανάπτυξη μεθόδου προσδιορισμού διεσκουανικών και πλαστικοποιητών εστέρων με τον ανιχνευτή Agilent GCMS	62
10.3	Προσδιορισμός σε σύστημα χρωματογραφίας Tandem MS Spectrometry GC-MS/MS	63
10.3.1	Ανάπτυξη μεθόδου προσδιορισμού των μηλεϊνικών και φουμαρικών εστέρων με το σύστημα GC/Tandem MS	64
10.3.2	Ανάπτυξη μεθόδου προσδιορισμού Κινολίνης, Βενζοϊκό Βενζυλεστέρα και Δισφαινόλης-α με το σύστημα GC/Tandem-MS	65
10.3.3	Ανάπτυξη μεθόδου προσδιορισμού των αρωματικών αμινών του REACH με σύστημα GC-Tandem-MS SHIMADZU	68
10.3.4	Ανάπτυξη μεθόδου προσδιορισμού πολυαρωματικών υδρογονανθράκων με τον ανιχνευτή MRM Parent-Product Ion Monitoring	81
10.4	Επιμολύνσεις στο σύστημα ή στον εργαστηριακό εξοπλισμό ή στους διαλύτες	82
10.4.1	Επιμόλυνση στον εξοπλισμό	82
10.4.2	Επιμόλυνση στο σύστημα χρωματογραφίας από ανάλυση υψηλής συγκέντρωσης	83
11.	Παράρτημα 2 Είδος –αριθμός –περιγραφή αναλυόμενων δειγμάτων	84
12.	Παράρτημα 3 – Πρότυπες ουσίες βαθμονόμησης	89
13.	Παράρτημα 4- Μοντέλα αξιολόγησης QSAR στο λογισμικό VEGA	91
14.	Παράρτημα 5 –Κατάλογος χημικών ουσιών ενδιαφέροντος που ανιχνεύτηκαν	99
Βιβλιογραφία		109

Στοιχεία Πινάκων

Πίνακας 1	Στοιχεία ανάπτυξης χρωματογραφικής μεθόδου για τις αρωματικές αμίνες στο σύστημα GCMS Agilent, στήλη DB35, Πρότυπα 24/1/2020 27/1/2020, Run –fullscan / quantitationSIM /	59
Πίνακας 2	Στοιχεία ανάπτυξης χρωματογραφικής μεθόδου για τους πολυαρωματικούς υδρογονάνθρακες στο σύστημα GC MS στήλη DB 35 Πρότυπα 18-9-2020 Run –Full Scan / Quantitation - SIM	62
Πίνακας 3	Στοιχεία ανάπτυξης χρωματογραφικής μεθόδου για διεσκουανικά και φθαλικούς εστέρες στο σύστημα GCMS Agilent στήλη DB35 Πρότυπα September 2020 run full scan/ quantitation sim	63
Πίνακας 4	Στοιχεία ανάπτυξης χρωματογραφικής μεθόδου για τους φουμαρικούς και μηλεϊνικούς εστέρες και το διμεθυλεστέρα του φουμαρικού οξέος στο σύστημα GC-TandemMS SHIMADZU στήλη MEGA17MS Πρότυπα 20/12/2020 Run –MRM / quantitation MRM	64
Πίνακας 5	Στοιχεία ανάπτυξης χρωματογραφικής μεθόδου για την Κινολίνη, τον Βενζοϊκό Βενζυλεστέρα και την Δισφαινόλη - α στο σύστημα GC-Tandem MS SHIMADZU στήλη MEGA17MS Πρότυπα 20/12/2020 Run –MRM / quantitation MRM	65
Πίνακας 6	Στοιχεία ανάπτυξης χρωματογραφικής μεθόδου για τις αρωματικές αμίνες στο σύστημα GCTandemMS SHIMADZU στήλη VF5MS Πρότυπα 1/4/2020 3/4/2020 , 3 channels in Selective Ion Monitoring	68
Πίνακας 7	Στοιχεία ανάπτυξης χρωματογραφικής μεθόδου για τις αρωματικές αμίνες στο σύστημα GC Tandem MS SHIMADZU στήλη VF-5MS Πρότυπα 1/4/2020 3/4/2020 Run –SIM / quantitation SIM /	70
Πίνακας 8	Στοιχεία ανάπτυξης χρωματογραφικής μεθόδου για τις αρωματικές αμίνες στο σύστημα GC TandemMS SHIMADZU στήλη MEGA17MS Πρότυπα 13/2/2021 Run –Full Scan / quantitation Selective Ion Monitoring/	74
Πίνακας 9	Στοιχεία ανάπτυξης χρωματογραφικής μεθόδου για τις αρωματικές αμίνες στο σύστημα αGCTandemMS SHIMADZU στήλη MEGA17MS Πρότυπα 13/2/2021 Run & quantitationMRM	77

Πίνακας 10 Πρότυπα για τους πολυαρωματικούς υδρογονάνθρακες Πρότυπα 18-9-2020 Run –MRM / quantitation MRM	81
Πίνακας 11 Στοιχεία ανάπτυξης χρωματογραφικής μεθόδου για τους πολυαρωματικούς υδρογονάνθρακες στο σύστημα GC Tandem MS στήλη MEGA 17MS Πρότυπα 18-9-2020 Run –MRM / quantitation MRM	81
Πίνακας 12 Στοιχεία επιμόλυνσης από χρήση σωληνών εκχύλισης Dow Corning	82
Πίνακας 13 Στοιχεία επιμόλυνσης από χρήση σωληνών εκχύλισης Red Sarstedt Sealed	83
Πίνακας 14 Στοιχεία επιμόλυνσης από χρήση σωληνών εκχύλισης Becton Dickson	83

Παρατήρηση για τη χρήση του όρου «δέρμα» στο κείμενο

Ο όρος «δέρμα» χρησιμοποιείται με δύο έννοιες στο κείμενο. Η έννοια είναι ευδιάκριτη ανάλογα με το συμφράζόμενο, καθώς

- όταν αφορά υλικό κατασκευής είναι το υλικό που προέρχεται από τη δορά ζώων που έχει κατεργασθεί κατάλληλα για να αποκτά ιδιότητες ελαστικότητας και ανθεκτικότητας στο χρόνο.
- Όταν αφορά αξιολόγηση της επίδρασης χημικών ουσιών (π.χ. ευαισθητοποίηση) αφορά το ανθρώπινο δέρμα.

1. Εισαγωγή

Διερευνήθηκαν ουσίες που παραμένουν στα κλωστοϋφαντουργικά προϊόντα αλλά και άλλα αντικείμενα κοινής χρήσης όπως υποδήματα, και είδη οικιακής χρήσης, μετά την διάθεσή τους στην αγορά, οι οποίες βρίσκονται σε άμεση επαφή με το ανθρώπινο σώμα και μπορούν να αποτελέσουν δυνητικό κίνδυνο για την ανθρώπινη υγεία. Το παρόν κανονιστικό πλαίσιο για τον έλεγχο της ασφάλειας των προϊόντων ένδυσης – υπόδησης περιέχει έναν περιορισμένο αριθμό ουσιών του Κανονισμού REACH (Κανονισμός (ΕΚ) 1907/2006)(π.χ. ορισμένες αρωματικές αμίνες που προέρχονται από αζωχρώματα), ενώ από τις εργασίες των Κοινοτικών προπαρασκευαστικών επιτροπών για τον Κανονισμό αναμένεται να υπάρξουν προσθήκες ουσιών- στόχων που ελέγχονται.

Μεταξύ Ιανουαρίου 2018 και Δεκεμβρίου 2020, αναλύθηκαν **118 δείγματα ενδιαφέροντος** κλωστοϋφαντουργικών, δερμάτινων ειδών, και ειδών υπόδησης. Η πλειοψηφία των δειγμάτων προέρχονταν από δειγματοληψίες των υπηρεσιών του ΓΧΚ για τον έλεγχο των δειγμάτων ως προς τον Κανονισμό REACH. Ένα μέρος προέρχεται από ελέγχους άλλων δημόσιων φορέων για προμήθεια ρουχισμού -υπόδησης, καθώς και 2 δείγματα από καταγγελίες πολιτών για φαινόμενα δερματικής αλλεργίας.

- στις κατηγορίες **κλωστοϋφαντουργικά είδη (83 είδη)**, όπως ύφασμα, νήμα (4 δείγματα), ένδυμα (ενηλίκων , παιδικά), εσώρουχα (ενηλίκων παιδικά), μαγιό (ενηλίκων, παιδικά), ύφασμα σε παιδικά παιχνίδια-κούκλες, ύφασμα σε είδη καθημερινής χρήσης (όπως πιάστρες και γάντια για την κουζίνα). Στα ενδύματα περιλαμβάνονται εσώρουχα, εποχιακά είδη (αποκριάτικες και χριστουγεννιάτικες στολές), μαγιό.
- **δερμάτινα είδη (35 δείγματα)** (υποδήματα, γάντια, ζώνες, κάλυμμα τιμονιού), επίσης εξετάσθηκε και μέρος ενός επίπλου (**μαξιλάρια καναπέ**) που προήλθε από καταγγελία για συμβάν δερματικής αλλεργίας.

Κάποια από τα 118 δείγματα αποτελούνται από περισσότερα από ένα υλικά-υποδείγματα. **Συνολικά αναλύθηκαν 172 υποδείγματα .**

Από τα δείγματα έμφαση δόθηκε στα κλωστοϋφαντουργικά ως προς τις ουσίες ενδιαφέροντος, ενώ για τα δερμάτινα είδη περιλαμβάνονται τα είδη που έχουν αξιόλογες συγκεντρώσεις σε ομόλογες ενώσεις του φουμαρικού διμεθυλεστέρα. Από τα αφρώδη και πλαστικά είδη **δόθηκε έμφαση** σε ομόλογες ενώσεις του φουμαρικού διμεθυλεστέρα καθώς και στις δισοκυανιούχες ενώσεις.

Τα κλωστοϋφαντουργικά είδη που αφορούν χρήση από παιδιά είναι 50. Περιλαμβάνονται 16 είδη μπλούζες και κολάν, 9 χριστουγεννιάτικα είδη (στολές, σκούφοι), 3 αποκριάτικες στολές, 3 υφάσματα σε υποδήματα, 15 εσώρουχα και μαγιό, και 4 υφάσματα σε παιχνίδια – κούκλες.

Η ερευνητική δράση προσδιόρισε περί τις 150 χημικές ουσίες, και εστίασε σε περί τις 40 χημικές ουσίες προτεραιότητας (μεταξύ των οποίων και ουσίες που περιέχονται στους καταλόγους ενδιαφέροντος των προπαρασκευαστικών επιτροπών REACH) και βρίσκονται με μεγαλύτερη συχνότητα και συγκεντρώσεις στα είδη ένδυσης και υπόδησης που διατίθενται στην Ελληνική αγορά. Αναπτύχθηκαν αναλυτικές τεχνικές ώστε να ενταχθούν στις εφαρμοζόμενες μεθόδους ελέγχου για την εφαρμογή της Κοινοτικής Νομοθεσίας που αναμένεται να διευρύνει το πεδίο των ουσιών στόχων.

Ειδικότερα στην Ενότητα 9 προτείνονται ενέργειες για κάποιες από τις ουσίες ενδιαφέροντος, για τους περιορισμούς στην κινολίνη (Ενότητα 9.3), στην δισφαινόλη-α, (Ενότητα 9.4), στις ισοκυανιούχες ενώσεις (Ενότητα 9.5), στις ευαισθητοποιητικές ουσίες (Ενότητα 9.6 βενζοϊκός βενζυλεστέρας, ομόλογες ουσίες του φουμαρικού διμεθυλεστέρα, αζωχρωστικές αμίνες επιπλέον του Κανονισμού Reach), και ουσίες του Παραρτήματος III του Κανονισμού Reach (Ενότητα 9.7).

1.1 Σκοπιμότητα του Έργου

Η ερευνητική δράση επιχείρησε να προσδιορίσει την έκθεση των κατοίκων της Ελληνικής Επικράτειας σε χημικές ουσίες που προέρχονται από τα είδη ένδυσης με δυνητικό κίνδυνο για την υγεία και δεν βρίσκονται στο παρόν πεδίο συστηματικών ελέγχων. Προσδιόρισε κάποια σειρά προτεραιότητας στις ουσίες ενδιαφέροντος, και προετοίμασε με συστηματική μεθοδολογία την εφαρμογή τεχνικών για τον

έλεγχου της ασφάλειας κλωστοϋφαντουργικών προϊόντων στο αναμενόμενο διευρυμένο κανονιστικό πλαίσιο. Ο έλεγχος της ασφάλειας των προϊόντων της αγοράς που θα πρέπει να αποτελεί και σημαντικό μέτρο της ποιότητάς τους και αποτελεί κύριο άξονα της ρύθμισης της λειτουργίας της κοινοτικής αγοράς στα πλαίσια του υγιούς ανταγωνισμού.

1.2 Ωφελούμενοι του έργου

Οι πολίτες – καταναλωτές καθώς διασφαλίζεται η προστασία της υγείας τους από την έκθεσή τους σε χημικούς κινδύνους από την κατηγορία αυτή των βιομηχανικών προϊόντων, και εδραιώνεται ο υγιής ανταγωνισμός των παραγωγικών φορέων που δρουν εντός ή εκτός της κοινοτικής επικράτειας, καθώς επιτυγχάνεται η ρύθμιση και έλεγχος της λειτουργίας της αγοράς με κανόνες.

2. Το νομοθετικό πλαίσιο στην Ευρώπη και την Ελλάδα για την προστασία από τους χημικούς κινδύνους.

Κατά την παραγωγή υφάνσιμων ινών και αντικειμένων χρησιμοποιούνται περισσότερες από 2400 χημικές ουσίες, και ένα μεγάλο ποσοστό αυτών, το 10% των ουσιών αυτών θεωρείται ότι μπορούν να θέσουν σε κίνδυνο την ανθρωπινή υγεία, ενώ το 5% των ουσιών αυτών μπορεί να έχουν αρνητικές επιπτώσεις για το περιβάλλον.

Ο Ευρωπαϊκός Κανονισμός 1907/2006, η διαμόρφωση και η εφαρμογή του, έχει ως σκοπό την προστασία της ανθρώπινης υγείας και του περιβάλλοντος από τους χημικούς κινδύνους. Η διαδικασία προετοιμασίας του Κανονισμού άρχισε το 2001 ενώ επιβλήθηκε το 2007, βασίστηκε στις προϋπάρχουσες Οδηγίες. Άλλοι στόχοι του Κανονισμού είναι η μείωση των πειραμάτων σε ζώα, η ελεύθερη διακίνηση των προϊόντων και η ενίσχυση της υγιούς ανταγωνιστικότητας.

Σύμφωνα με το άρθρο 7 οι εισαγωγείς ή παραγωγοί χημικής ουσίας που παράγεται κατά ελάχιστο σε ένα τόνο ανά χρόνο υποχρεώνονται για την καταχώρηση της ουσίας σε καταλόγους, και την κοινοποίηση της σε αντικείμενα στον Ευρωπαϊκό Οργανισμό Χημικών Προϊόντων (ECHA). Η υποχρέωση ισχύει και για χημικές ουσίες που χρησιμοποιούνται σε κλωστοϋφαντουργικά προϊόντα.

Μέσω του Κανονισμού επιβάλλονται περιορισμοί στη χρήση χημικών ουσιών, αξιολογώντας τους κινδύνους που ενέχει η χρήση της. Οι περιορισμοί συνίστανται σε απαγορεύσεις στη χρήση, ή στην επιβολή νομοθετικών ορίων της σύστασής της σε μείγματα ή αντικείμενα. Οι περιορισμοί καταγράφονται στο Παράρτημα XVII του Κανονισμού.

Η συνήθης διαδικασία (που περιγράφεται στα άρθρα 69 μέχρι 73 του Κανονισμού) της καταχώρησης κάποιας ουσίας είναι η ενεργοποίηση της διαδικασίας καταχώρησης από την Επιτροπή, ή Κράτος Μέλος, και η προετοιμασία και η υποβολή του φακέλου για την ουσία σύμφωνα με το Παραρτήματος XV (που προετοιμάζεται από Κράτος μέλος ή τον ECHA).

Ο φάκελος περιέχει την ανάλυση κινδύνου και την αξιολόγηση της επικινδυνότητας της ουσίας, εναλλακτικές ουσίες ή τεχνολογικές διαδικασίες, τις κοινωνικοοικονομικές επιπτώσεις από την επιβολή του περιορισμού, τα συμπεράσματα από τη δημόσια διαβούλευση, τις θέσεις των επιτροπών του ECHA (εκθέσεων των επιτροπών RAC Risk Assessment Committee και SEAC Socio Economic Assessment Committee του ECHA) ως προς την ανάλυση της επικινδυνότητας και των κοινωνικοοικονομικών επιπτώσεων. Όταν προκύψει μη αποδεκτός κίνδυνος, τότε η Ευρωπαϊκή Επιτροπή προτείνει την αναθεώρηση του Παραρτήματος XVII του Κανονισμού.

Εκτός από την συνήθη διαδικασία αναθεώρησης του Παραρτήματος XVII υπάρχει και η απλοποιημένη διαδικασία (που αναμένεται να είναι και ταχύτερη για την επιβολή περιορισμών) και που περιγράφεται στο Άρθρο 68(2) και αφορά τις καρκινογόνες, μεταλλαξιογόνες και τοξικές ουσίες (KMT ή CMR) των τύπων 1^A και 1B που μπορούν να παράγονται αυτούσιες ή σε μείγματα και μπορούν να χρησιμοποιούνται από τους καταναλωτές.

Στην περίπτωση αυτή δεν απαιτείται η προετοιμασία του φακέλου του Παραρτήματος XV. Η περίπτωση των ουσιών CMR στα κλωστοϋφαντουργικά προϊόντα έχει επιλεγεί ως η πρώτη περίπτωση για την εφαρμογή της «απλοποιημένης» διαδικασίας που σχετίζεται με καταναλωτικά αγαθά, καθώς

είναι ευρείας χρήσης. Αφορούν προϊόντα όπου υπάρχει έκθεση του ανθρώπινου οργανισμού κατά την επαφή με το δέρμα, και έχουν εκφρασθεί ανησυχίες από τα κράτη μέλη και τους συνδέσμους βιομηχανιών.

2.1 Εργαλείο Συντονισμού των Δημόσιων δραστηριοτήτων (Public Activities Coordination Tool PACT)

Ο οργανισμός ECHA προσφέρει το Εργαλείο Συντονισμού των Δημόσιων δραστηριοτήτων (PACT) όπου για συγκεκριμένη ουσία δίνεται η επισκόπηση των δραστηριοτήτων των Δημόσιων Αρχών βάσει του κανονισμού REACH και του κανονισμού CLP. Οι δραστηριότητες αυτές καθορίζονται από την Ολοκληρωμένη Κανονιστική Στρατηγική του ECHA (ECHA's Integrated Regulatory Strategy).

Το PACT για μια δεδομένη ουσία, παρέχει τις επικαιροποιημένες πληροφορίες σχετικά με τις προγραμματισμένες, τις υπό-εξέλιξη, και τις ολοκληρωμένες δραστηριότητες του ECHA και ή των Δημόσιων Αρχών των Κρατών Μελών στους ακόλουθους τομείς:

- Δημιουργία και αξιολόγηση δεδομένων - αξιολόγηση φακέλου, αξιολόγηση ουσιών, αξιολόγηση ανεπίσημων κινδύνων (PBT / vPvB / ED).
- Ανάλυση περιπτώσεων για τη Διαχείριση του Κανονιστικού Πλαισίου (Regulatory Management Option Analysis).
- Διαχείριση Επικινδυνότητας με την Επιβολή Κανονιστικού Πλαισίου (Regulatory Risk Management) μέσω των εργαλείων της α) εναρμονισμένη ταξινόμηση και επισήμανση (CLP), β) της κατάταξης ουσιών ως ουσιών πολύ υψηλών κινδύνων (Substances of Very High Concern, και γ) την επιβολή περιορισμών.

Για κάθε ουσία είναι διαθέσιμες και προσβάσιμες όλες οι παραπάνω ενέργειες και πληροφορίες αν υπάρχουν.

2.2 Επιλογή ανάλυσης κανονιστικής διαχείρισης (Regulatory management option analysis)

Η λίστα με τις ουσίες που είναι στη διαδικασία επιλογή ανάλυσης κανονιστικής διαχείρισης (regulatory management option analysis (RMOA)) περιλαμβάνει όλες τις ουσίες που βρίσκονται υπό αυτήν την διαδικασία, αλλά και τις ουσίες για τις οποίες έχει ολοκληρωθεί η αξιολόγηση τους μέχρι την έναρξη της διαχείρισης SVHC Road map τον Φεβρουάριο 2013.

2.3 Λίστες Προτεραιότητας του ECHA για την Αξιολόγηση της Ανάλυσης κινδύνου

Πριν τεθεί σε ισχύ ο κανονισμός REACH, το κανονιστικό πλαίσιο για τις χημικές ουσίες που διακινούνταν στην αγορά και την βιομηχανία αποτελούνταν από διάφορους κανονισμούς και οδηγίες. Ο κανονισμός (ΕΟΚ) αριθ. 793/93 του Συμβουλίου - γνωστός και ως κανονισμός για τις υπάρχουσες ουσίες (Existing Substances Regulation - ESR) - ήταν ένας από αυτούς. Εισήγαγε ένα ολοκληρωμένο πλαίσιο για την αξιολόγηση και τον έλεγχο των «υπαρχουσών ουσιών» (ουσίες που κυκλοφορούσαν στην αγορά πριν από το 1982).

Με βάση το ολοκληρωμένο πλαίσιο αξιολόγησης ESR, η Επιτροπή, σε συνεννόηση με τα κράτη μέλη, θα καταρτίζει τακτικά κατάλογους ουσιών προτεραιότητας που απαιτούν άμεση προσοχή λόγω των ενδεχόμενων επιπτώσεών τους στην ανθρώπινη υγεία ή το περιβάλλον. Από το 1994 έως το 2007 (έναρξη ισχύος του REACH), τέσσερις τέτοιοι κατάλογοι προτεραιότητας δημοσιεύθηκαν, με συνολικά 141 ουσίες.

Ο πίνακας παρέχει πλήρη επισκόπηση των αξιολογήσεων κινδύνου που πραγματοποιούνται από τα κράτη μέλη για κάθε μία από τις 141 ουσίες που περιλαμβάνονται στους τέσσερις καταλόγους προτεραιότητας.

2.4 Εναρμονισμένη ταξινόμηση – Πίνακας 3 στο Παράρτημα IV του Κανονισμού CLP

Ο ECHA συνέταξε πίνακα που περιέχει όλες τις ενημερώσεις για την εναρμονισμένη ταξινόμηση και επισήμανση επικίνδυνων ουσιών, οι οποίες διατίθενται στον πίνακα 3 του παραρτήματος VI του κανονισμού CLP.

Η εναρμονισμένη ταξινόμηση και επισήμανση των επικίνδυνων ουσιών επικαιροποιείται μέσω της "Προσαρμογής με βάση την τεχνική πρόοδο (ATP) (Adaptation to technical progress)", η οποία εκδίδεται ετησίως από την Ευρωπαϊκή Επιτροπή. Μετά την υιοθέτηση της γνωμοδότησης για την εναρμονισμένη ταξινόμηση και επισήμανση μιας ουσίας από την επιτροπή αξιολόγησης κινδύνων (RAC), η Ευρωπαϊκή Επιτροπή λαμβάνει απόφαση και δημοσιεύει τον επικαιροποιημένο κατάλογο σε ATP.

Ο πίνακας που περιέχει όλες τις ενημερώσεις για την εναρμονισμένη ταξινόμηση και επισήμανση της επικίνδυνης ουσίας διατίθεται στον ιστότοπο του ECHA.

2.5 Νέες Πρωτοβουλίες για περιορισμούς σε επιπλέον ουσίες στα καταναλωτικά προϊόντα (Ουσίες που εγείρουν Υψηλή Ανησυχία)

Σημαντικός στόχος του νέου συστήματος που θεσπίζεται από τον κανονισμό είναι να ενθαρρυνθεί και, σε ορισμένες περιπτώσεις, να εξασφαλισθεί ότι οι ουσίες που προκαλούν σοβαρές ανησυχίες (Substances of Very High Concern) θα αντικατασταθούν τελικά από λιγότερο επικίνδυνες ουσίες ή τεχνολογίες όταν υπάρχουν κατάλληλες εναλλακτικές λύσεις που είναι τεχνικά και οικονομικά βιώσιμες.

Ο μηχανισμός έχει ως πρώτο βήμα την ταυτοποίηση των Χημικών Ουσιών Σοβαρής Ανησυχίας από τον ECHA, το δεύτερο βήμα είναι η υιοθέτηση καταλόγου των ουσιών που απαιτούν την αδειοδότηση, τρίτο βήμα είναι η αίτηση για την αδειοδότηση από μέρους των παρασκευαστριών εταιριών. Στον κατάλογο των ουσιών SVHC υπάρχουν 173 ουσίες, και οι 43 από αυτές έχει απαιτηθεί να υπαχθούν στο καθεστώς της διαδικασίας αδειοδότησης του Παραρτήματος XIV. Στον κατάλογο των 173 ουσιών ενδιαφέροντος περιλαμβάνονται τρεις κύριες κατηγορίες ουσιών :

- οι ουσίες με δράση καρκινογόνα, μεταλλαξιογόνος ή τοξική για την αναπαραγωγή (KMT) ή στην αγγλική "carcinogenic, mutagenic or toxic for reproduction (CMR)".

Εκτός από τις ουσίες CMR οι οποίες θεωρούνται επικίνδυνες λόγω της δράσης τους και εγείρουν σοβαρές ανησυχίες, θα πρέπει να ληφθούν πρόνοιες για περιορισμούς σε επιπλέον ουσίες που ναι μεν δεν ανήκουν στις CMR αλλά είναι και αυτές ουσίες που εγείρουν σοβαρές ανησυχίες.

- οι ανθεκτικές, βιοσυσσωρεύσιμες τοξικές (ABT), (αγγλικά: persistent, bioaccumulative and toxic (PBT)),
- άκρως ανθεκτικών και βιοσυσσωρεύσιμων ουσιών (αΑαΒ) (αγγλικά: very persistent and very bioaccumulative (vPvB)),
- άλλες ουσίες που έχει προσδιορισθεί, κατά περίπτωση, από επιστημονικά στοιχεία ότι προκαλούν πιθανές σοβαρές επιπτώσεις στην ανθρώπινη υγεία ή στο περιβάλλον ισοδύναμου επιπέδου ανησυχίας με αυτά που αναφέρονται παραπάνω (όπως π.χ. ουσίες που έχουν ιδιότητες ενδοκρινικής διαταραχής).

Οι ουσίες που εντάσσονται σε κάποια από τις παραπάνω κατηγορίες όπως είναι οι βρωμιωμένοι επιβραδυντές φλόγας (π.χ. Εξαβρωμοκυκλοωδεκάνιο, δεκαβρομοδιφαινυλαιθέρας), κάποιοι φθαλικοί εστέρες, αιθοξυλιωμένοι εννεύλοφαινόλη και τα παράγωγά της, δεκαπενταφθοροοκτανοϊκό οξύ (PFOA) δεν απαγορεύονται αλλά υπόκεινται σε υποχρεώσεις για πληροφόρηση όπως αν περιέχονται σε περιεκτικότητα > 0.1% υπάρχει υποχρέωση για ασφαλή χειρισμό και οι καταναλωτές έχουν το δικαίωμα να πάρουν επιπλέον πληροφορίες εντός 45 ημερών.

Οι ουσίες που προκαλούν **Ευαισθητοποίηση δέρματος** ανήκουν στις ουσίες που προκαλούν Σοβαρές ανησυχίες. Η ένταξη των ουσιών δερματικής ευαισθητοποίησης στις ουσίες που Εγείρουν Υψηλή Ανησυχία, σε συνδυασμό με τις σχετικές υπάρχουσες μελέτες του Γαλλικού και Ινστιτούτου Δημόσιας

Υγείας προκάλεσαν την ενεργοποίηση της διαδικασίας επιβολής περιορισμών για τις ουσίες αυτές, για τις οποίες αναμένεται να τεθούν περιορισμοί.

2.5.1 Πως διαμορφώνονται οι κατάλογοι των Ουσιών που Εγείρουν Υψηλή Ανησυχία

Ουσίες που ενδέχεται να έχουν σοβαρές και συχνά μη αναστρέψιμες επιπτώσεις στην υγεία του ανθρώπου και στο περιβάλλον (όπως περιγράφηκε στην παραπάνω παράγραφο) καθορίζονται ως Ουσίες που Εγείρουν Σοβαρές Ανησυχίες (SVHCs). Εάν μια ουσία αναγνωρίζεται ως SVHC, θα προστεθεί στον κατάλογο υποψήφιων για ενδεχόμενη συμπερίληψη στη λίστα αδειοδότησης.

Τα κράτη μέλη ή ο Ευρωπαϊκός Οργανισμός Χημικών Προϊόντων (ECHA), κατόπιν αιτήματος της Ευρωπαϊκής Επιτροπής, μπορούν να προτείνουν μια ουσία ως SVHC με την προετοιμασία ενός φακέλου σύμφωνα με τις απαιτήσεις που ορίζονται στο Παράρτημα XV του REACH. Οι εκθέσεις του Παραρτήματος XV είναι διαθέσιμες προκειμένου τα ενδιαφερόμενα μέρη να υποβάλλουν τις παρατηρήσεις τους.

2.5.2 Τι σημαίνει ότι η ουσία βρίσκεται στον κατάλογο για τα κριτήρια του Παραρτήματος III

Ο ECHA κατήρτισε κατάλογο ουσιών σύμφωνα με τα κριτήρια του παραρτήματος III του κανονισμού REACH. Σκοπός είναι να διευκολυνθούν οι καταχωρίζοντες, προκειμένου να μπορούν να αναγνωρίζουν εάν υποχρεούνται να προσκομίσουν τις πληροφορίες που απαιτούνται κατ' ελάχιστο ή εάν οφείλουν να προσκομίσουν το σύνολο των πληροφοριών που προβλέπονται στο παράρτημα IV.

Το ευρετήριο καταρτίστηκε χρησιμοποιώντας δημόσιες βάσεις δεδομένων με πειραματικά δεδομένα και με τη χρήση αποτελεσμάτων του μοντέλου (Q)SAR. Ενδείξεις για επικίνδυνες τοξικολογικές ή οικοτοξικολογικές ιδιότητες, καθώς και πληροφορίες σχετικά με τις χρήσεις σε συνάρτηση με άλλες διαθέσιμες σχετικές πληροφορίες πρέπει να συγκρίνονται με τα κριτήρια του παραρτήματος III.

Το γεγονός ότι μια ουσία δεν περιλαμβάνεται στον παρόντα κατάλογο δεν συνεπάγεται κατ' ανάγκη ότι τα κριτήρια του παραρτήματος III δεν πληρούνται. Ομοίως, εάν μια ουσία περιέχεται στο εν λόγω ευρετήριο, ο καταχωρίζων εξακολουθεί να μπορεί να κάνει χρήση των μειωμένων απαιτήσεων πληροφοριών, εφόσον αυτό δικαιολογείται.

Πρέπει να επισημανθεί ότι το ευρετήριο δεν αποτελεί εργαλείο ταξινόμησης, υποδεικνύει μόνο ενδείξεις που προκαλούν ανησυχία. Για παράδειγμα, το γεγονός ότι μια ουσία αναφέρεται ως «πιθανό μεταλλαξιογόνο» δεν σημαίνει ότι ο ECHA την θεωρεί ουσία ταξινομημένη ως μεταλλαξιογόνο. Προτού ληφθεί απόφαση σχετικά με την ανάγκη ταξινόμησης θα πρέπει να ληφθούν υπόψη όλα τα στοιχεία.

Στην παρούσα εργασία Έγινε διασταύρωση των στοιχείων που βρέθηκαν στα δείγματα που εξετάστηκαν με τον κατάλογο των ουσιών που πληρούν τα κριτήρια του παραρτήματος III. Στα δείγματα που εξετάστηκαν στην παρούσα μελέτη, βρέθηκαν να είναι στον κατάλογο του παραρτήματος Annex III, **39 ουσίες** (Παρατίθενται στην παράγραφο 9.7).

2.6 Η Διαβούλευση για την επιβολή περιορισμών σε καρκινογόνες ουσίες (CMR 1A και CMR1B) – Άρθρο 68 (2) στα κλωστοϋφαντουργικά και ο Νέος Κανονισμός ΕΕ 2018/1513

Στα πλαίσια του Άρθρου 68(2) του Κανονισμού EC No 1907/2006 (REACH), ενεργοποιήθηκε η διαδικασία Διαβούλευσης για την επιβολή περιορισμών σε επικίνδυνες ουσίες της κατηγορίας των καρκινογόνων-μεταλλαξιογόνων-τοξικών (CMR 1A και CMR 1B) στα κλωστοϋφαντουργικά είδη τον ρουχισμό και την υπόδηση. Η διαβούλευση στις αρμόδιες επιτροπές του Οργανισμού ECHA και DGGROW UNIT D1 REACH ενεργοποιήθηκε τον Μάρτιο του 2015 ενώ η τελική υιοθέτηση έγινε στο τέλος του 2017, και ως αποτέλεσμα προέκυψε ο νέος Κανονισμός (ΕΕ) 2018/1513¹, ο οποίος αποτελεί τροποποίηση – προσθήκη στον Κανονισμό 1907/2006 REACH στον οποίο προστίθεται ως επιπλέον καταχώρηση η καταχώρηση 72 στο Παράρτημα XVII, με αναλυτική παράθεση των ουσιών ενδιαφέροντος στο Προσάρτημα 12 και τα επιτρεπόμενα όριά τους.

Η διαδικασία που προκρίθηκε περιελάμβανε διαβούλευση με τα κράτη μέλη για να επιλεγούν οι περιπτώσεις, και οι λίστες των CMR ουσιών που παρουσιάζονται στα υφάσματα/ενδύματα σύμφωνα με εκθέσεις κρατών μελών και πληροφοριών του ECHA, δημόσια διαβούλευση για συλλογή πληροφοριών, συναντήσεις με τους ενδιαφερόμενους (stake-holders), καθορισμός του πεδίου εφαρμογής, των ουσιών ενδιαφέροντος και των ορίων, τεχνική υποστήριξη με τα κράτη μέλη, μη κυβερνητικές οργανώσεις, εργαστήρια ελέγχου, βιομηχανία, και ανάπτυξη της τελικής πρότασης επιβολής περιορισμών, και υιοθέτηση της στο τέλος του 2017.

Αναλυτικότερα, στη διαδικασία του άρθρου 68 (2) δημιουργήθηκαν 3 κατάλογοι καρκινογόνων ουσιών που μπορεί να υπάρχουν στα κλωστοϋφαντουργικά προϊόντα, 1) από πετρελαϊκά προϊόντα, 2) από αζωχρώματα (direct dyestuff and pigments) 3) από άλλες πηγές (σταθεροποιητές, επιβραδυντές φλόγας, πλαστικοποιητές). Στη σχετική διαδικασία συμμετείχαν με τις συμβολές τους 59 εκπρόσωποι οργανισμών, και 10 ιδιώτες.

Το πεδίο εφαρμογής περιελάμβανε είδη ένδυσης και υπόδησης όπου υπάρχει συνεχείς επαφή με το δέρμα, ένδυση εσώρουχα, είδη κολύμβησης, κασκόλ, είδη υπόδησης από ύφασμα και τεχνητό δέρμα, τεχνητές γούνες και πλαστικό υλικό, και άλλα κλωστοϋφαντουργικά προϊόντα όπου υπάρχει επαφή με το δέρμα όπως και τα είδη ένδυσης όπως τα κλινοσκεπάσματα, μαξιλαροθήκες, πετσέτες και υπνόσακοι, αλλά και τα είδη ταπετσαρίας. Στο πεδίο εφαρμογής δεν περιλαμβάνονται τα μεταλλικά μέρη των ειδών ένδυσης / κλωστοϋφαντουργίας, τα είδη κλωστοϋφαντουργίας εκτός των ειδών ένδυσης με περιορισμένη επαφή με το δέρμα, όπως τα χαλιά οι κουρτίνες και **τα λευκά είδη εστίασης**, τα είδη υπόδησης, και τα μέρη των ειδών ένδυσης που αποτελούνται από φυσικό δέρμα, και γούνα. Στο πεδίο εφαρμογής δεν περιλαμβάνονται τα μεταχειρισμένα είδη.

Οι ουσίες ενδιαφέροντος είναι η φορμαλδεΐδη, τα βαρέα μέταλλα (ουσίες κάδμιο, χρώμιο, αρσενικό, μόλυβδος), χλωριωμένοι αρωματικοί υδρογονάνθρακες, φθαλικοί εστέρες, πολικοί απρωτικοί διαλύτες (NMP, DMAC, DMF), βενζένιο και πολυαρωματικοί υδρογονάνθρακες, αζωχρωστικές και αρυλοαμίνες, επίσης ορισμένες αζωχρωστικές ουσίες. Τα όρια διαμορφώθηκαν ειδικά σε κάθε ένωση, και καθορίστηκαν από τα όρια που έχουν επιβληθεί από τις σχετικές διακηρύξεις – πρωτοβουλίες του κλάδου με σκοπό την πιστοποίηση της ποιότητας των αντικειμένων, καθώς και από τα όρια των υπάρχουσών πρότυπων αναλυτικών μεθόδων για τον έλεγχο των περιορισμών. Οι περιορισμοί διαμορφώνονται ως κατά βάρος περιεκτικότητα επί του υλικού.

Υπήρξε συνολική γνωμοδότηση και άλλων υπηρεσιών της Επιτροπής στην πρόταση επιβολής περιορισμών (REACH Adco), και γνωμοδότηση του ECHA Forum για την εφαρμογή των ελέγχων επί των περιορισμών, καθώς και δημόσια διαβούλευση μέσω του μηχανισμού της ανατροφοδότησης. Τέλος υπήρξε διαβούλευση και επικύρωση από την επιτροπή REACH της ΕΕ. Στον Κανονισμό 1907/2006 (Κανονισμός REACH) οι σχετικοί περιορισμοί στο Παράρτημα XVII οι προϋπάρχοντες περιορισμοί στα κλωστοϋφαντουργικά και τα είδη υπόδησης είναι το εξασθενές χρώμιο στα δερμάτινα είδη (περιορισμός 47), η Αιθοξυλιωμένη εννεύλοφαινόλη περιορισμός 46), και οι αζωχρωστικές και αζωχρώματα (περιορισμός 43).

2.7 Τι σημαίνει η ουσία να ανήκει στη δράση Community Rolling Action Plan (CoRAP)

Αν κάποια ουσία περιλαμβάνεται σε αυτόν τον κατάλογο, σημαίνει ότι κάποιο κράτος μέλος την έχει αξιολογήσει ή θα αξιολογήσει τα επόμενα χρόνια. Ο κατάλογος ονομάζεται Κοινοτικό Σχέδιο Κυλιόμενης δράσης (CoRAP). Για κάθε ουσία, ο πίνακας δείχνει το κράτος μέλος αξιολόγησης, το (προγραμματισμένο) έτος αξιολόγησης και μια σύντομη περιγραφή για τους λόγους που οδήγησαν στην καταχώρισή της στον κατάλογο.

2.8 Πρόταση περιορισμών από τη Σουηδία και τη Γαλλία για τις ευαισθητοποιητικές/ερεθιστικές/ και διαβρωτικές ουσίες

2.8.1 Υποβολή πρότασης Περιορισμού από τη Σουηδία και τη Γαλλία

Μια πρόταση περιορισμού που θα ενταχθεί στο Παράρτημα VII του Κανονισμού REACH μπορεί να καταρτιστεί από ένα κράτος μέλος ή από τον ECHA κατόπιν αιτήματος της Επιτροπής ή με δική της πρωτοβουλία για ουσίες που περιλαμβάνονται στον κατάλογο αδειοδότησης. Αποτελεί νομική απαίτηση για ένα κράτος μέλος να κοινοποιεί στον ECHA την πρόθεσή του να καταρτίσει φάκελο περιορισμού. Η προκαταρκτική ειδοποίηση δίνει τη δυνατότητα στα ενδιαφερόμενα μέρη να προγραμματίσουν και να προετοιμαστούν για να σχολιάσουν αργότερα.

Τα ενδιαφερόμενα μέρη μπορούν να παρακολουθήσουν την πρόοδο μιας πρότασης μέσω της διαδικασίας περιορισμού, από την κοινοποίηση της πρόθεσης έως την έγκριση των τελικών γνωμών από την επιτροπή αξιολόγησης κινδύνου (RAC) και την επιτροπή κοινωνικοοικονομικής ανάλυσης (SEAC), και έγκριση του περιορισμού από την Ευρωπαϊκή Επιτροπή.

Κατά την διάρκεια της διαδικασίας διαβούλευσης για την εισαγωγή και έγκριση περιορισμών τα ενδιαφερόμενα μέρη (παρασκευαστές, κατασκευαστές, βιομηχανίες, φορείς εκπροσώπησης βιομηχανικών κλάδων) ενθαρρύνονται να υποβάλλουν αιτήματα και τις σχετικές πληροφορίες για εξαιρέσεις από το πεδίο των περιορισμών ώστε να ληφθούν υπό όψιν κατά την προπαρασκευαστική φάση του φακέλου.

Στα πλαίσια της διαδικασίας εισαγωγής περιορισμών τα κράτη μέλη **Σουηδία και Γαλλία** τον Ιούνιο του 2019² υπέβαλλαν την πρότασή τους για περιορισμούς σε ευαισθητοποιητικές ουσίες στα κλωστοϋφαντουργικά, στο δέρμα, γούνα, και δορά δέρματος. Η έκθεση περιλαμβάνει την πρόταση για περιορισμό της διάθεσης στην αγορά ενδυμάτων, υποδημάτων (και άλλων αντικειμένων που έρχονται σε επαφή με το ανθρώπινο δέρμα όπως τα ενδύματα) που περιέχουν ουσίες ευαισθητοποιητικές του δέρματος. Ο προτεινόμενος περιορισμός στοχεύει στη μείωση του κινδύνου που διατρέχουν οι καταναλωτές μέσω της ευαισθητοποίησης του δέρματος. Η ευαισθητοποίηση του δέρματος είναι μια επίδραση στην υγεία που οδηγεί σε μια δια βίου ευαισθησία σε ένα συγκεκριμένο αλλεργιογόνο. Όταν ένα άτομο ευαισθητοποιηθεί σε αλλεργιογόνο, πρέπει να αποφύγει την έκθεση σε αυτό για το υπόλοιπο της ζωής του, προκειμένου να αποφευχθούν αλλεργικές αντιδράσεις. Η δημόσια διαβούλευση διήρκεσε μεταξύ 19/06/2019 και 19/12/2019.

Στο πεδίο ενδιαφέροντας αυτού του νέου Περιορισμού που αναμένεται να επιβληθεί για τις ουσίες που προκαλούν δερματική ευαισθητοποίηση περιέχονται ουσίες που έχουν εναρμονισμένη ταξινόμηση CLP κατά τον Κανονισμό 1272/2008 ως ευαισθητοποιητικές του δέρματος τάξης 1 (**skin sens 1**) **1030 ουσίες**, 11 ουσίες που έχουν καταχωρηθεί ως ευαισθητοποιητικές του δέρματος τάξης 1α (skinsens 1A), και 9 ουσίες που έχουν καταχωρηθεί ως ευαισθητοποιητικές του δέρματος τάξης 1β (skinsens 1β). Επίσης περιλαμβάνονται 24 ουσίες αζωχρωμάτων (C.I. DISPERSE DYES).

Είναι σημαντικό να ληφθεί υπόψη ότι η ευαισθητοποίηση του δέρματος δεν αποτελεί κατηγορία προτεραιότητας σύμφωνα με τον CLP (άρθρο 36 του κανονισμού CLP) και συνεπώς πολλές χημικές ουσίες με αλλεργιογόνες ιδιότητες δεν θα έχουν ακόμη εναρμονισμένες ταξινομήσεις ως ευαισθητοποιητικές του δέρματος. Ως εκ τούτου, το να περιορισθούν οι ουσίες ενδιαφέροντος μόνο σε ουσίες με **εναρμονισμένη ταξινόμηση** κρίθηκε ανεπαρκές ώστε να μειώσει σημαντικά τον κίνδυνο δερματικών ευαισθητοποιητικών ουσιών στα υφάσματα, το δέρμα, το δέρμα και τη γούνα.

Συνεπώς, στην πρόταση περιορισμού προτείνεται την προσθήκη των χρωμάτων διασποράς στο πεδίο εφαρμογής (βλ. Πίνακα 4 Κατάλογος ανησυχητικών ουσιών) που έχουν δηλωθεί ότι προκαλούν ACD όταν υπάρχουν σε κλωστοϋφαντουργικά ή δερμάτινα είδη. Όλες αυτές οι ουσίες περιλαμβάνονται σε προαιρετικά συστήματα επισήμανσης όπως το πρότυπο Oeko-tex, το Bluesign, το παγκόσμιο πρότυπο για τα οικολογικά κλωστοϋφαντουργικά προϊόντα, το οικολογικό σήμα της ΕΕ και το οικολογικό σήμα Nordic Swan και σε καταλόγους (βιομηχανικές λίστες) περιορισμών σε ουσίες κατάλογοι περιορισμένων ουσιών (Manufacturing Restricted Substances lists) όπως η πρωτοβουλία Μηδενικής Ελευθέρωσης Επικίνδυνων Χημικών Ουσιών λόγω των ευαισθητοποιητικών ιδιοτήτων του δέρματος.

Ορισμένες από τις ουσίες που εμπίπτουν στο πεδίο εφαρμογής (ως ευαισθητοποιητικές του δέρματος) έχουν εναρμονισμένη ταξινόμηση και ως CMR (Καρκινογόνα-Μεταλλαξιογόνα-Τοξικά στην αναπαραγωγή) και επομένως οι περιορισμοί τους καλύπτονται από την ένταξή του στην καταχώρησης 72 για τα υφαντουργικά (Καταχώρηση 72 του παραρτήματος XVII του κανονισμού REACH). Επιπλέον, ορισμένες ουσίες που έχουν ταξινομηθεί ως ευαισθητοποιητές του δέρματος στην κατηγορία 1 / 1A / 1B σύμφωνα με τον κανονισμό CLP έχουν ήδη περιοριστεί στο πλαίσιο του κανονισμού REACH ή άλλων τομεακών κανονισμών, όπως ο κανονισμός για τα βιοκτόνα ΕΚ 528/2012³. Σε περίπτωση που συνυπάρχουν παράλληλοι κανονισμοί για την ίδια ουσία, σύμφωνα με την πρόταση προτείνεται η εφαρμογή του κανονισμού με το αυστηρότερο όριο.

Στην πρόταση περιορισμού γίνεται αναφορά στην μελέτη Anses 2018⁴, επισημάνθηκε η παρουσία και άλλων ουσιών επειδή βρέθηκαν πολλές φορές σε είδη ένδυσης και υπόδησης και μπορεί να εγείρουν ανησυχίες ως ουσίες ευαισθητοποίησης του δέρματος, ακόμα και αν δεν ήταν οι ουσίες που προκάλεσαν την ευαισθητοποίηση στους ασθενείς όταν προσδιορίστηκαν οι συγκεντρώσεις τους στα συγκεκριμένα αντικείμενα. Επιπλέον, ακόμη και αν οι ουσίες αυτές δεν έχουν εναρμονισμένες ταξινομήσεις ως ευαισθητοποιητικές του δέρματος σύμφωνα με τον κανονισμό CLP, μπορεί να υπάρχουν περιορισμοί τους σε άλλους κανονισμούς (π.χ. κανονισμός για τα καλλυντικά προϊόντα) ή μπορεί να έχουν κοινοποιηθεί από εταιρίες και παραγωγούς ως ευαισθητοποιητικές του δέρματος σύμφωνα με τον CLP. Στην μελέτη του Γαλλικού Φορέα, μεταξύ άλλων προτείνονται τέσσερις ουσίες που έχουν ευαισθητοποιητική δράση και εμφανίζονται σε μεγάλο αριθμό αντικειμένων ενδιαφέροντος: **βενζοϊκός βενζυλεστέρας cas#120-51-4, 2-φαινοξυ αιθανόλη cas# 122-99-6, βουτυλ-υδροξυτολουόλιο cas# 128-37-0, και p-tert-βουτυλ-φαινόλη cas #98-54-0.**

2.8.2 Υιοθέτηση πρότασης από τις Επιτροπές Risk Assessment Committee και Socio Economic Assessment Committee (SEAC)

Μετά το πέρας της δημόσιας διαβούλευσης ενεργοποιήθηκε η διαδικασία της διαβούλευσης στις επιτροπές RAC και SEAC του ECHA. Στις 22 Σεπτεμβρίου 2020 - Η SEAC ενέκρινε την πρόταση της Γαλλίας και της Σουηδίας για περιορισμό ευαισθητοποιητικών ουσιών δέρματος σε είδη κλωστοϋφαντουργίας, δέρματος, συνθετικού δέρματος, δέρματος και γούνα. Προηγήθηκε η θετική γνωμοδότηση της Επιτροπής Αξιολόγησης Κινδύνων (RAC) τον Μάρτιο του 2020. Και οι δύο επιτροπές κατέληξαν στο συμπέρασμα ότι η επιβολή του περιορισμού σε επίπεδο ΕΕ είναι το καταλληλότερο μέσο για την αντιμετώπιση των κινδύνων για τους πολίτες της ΕΕ.

Εάν εγκριθεί, ο περιορισμός θα αποτρέψει πολλά άτομα από την ανάπτυξη νέων αλλεργιών στο δέρμα, ενώ θα ανακουφίσει επίσης τα συμπτώματα πολλών από εκείνους που ήδη υποφέρουν. Η επιβολή του περιορισμού αναμένεται να οδηγήσει σε οφέλη για την υγεία ισοδύναμα με τουλάχιστον 708 εκατομμύρια ευρώ ετησίως. Η SEAC κατέληξε στο συμπέρασμα ότι τα αναμενόμενα οφέλη της πρότασης σε σχέση με το κόστος για την κοινωνία είναι ευνοϊκά για την επιβολή του περιορισμού.

Η δερματική ευαισθητοποίηση οδηγεί σε δια βίου ευαισθησία σε συγκεκριμένο αλλεργιογόνο. Επί του παρόντος, υπάρχει αυξανόμενη ανησυχία για την δερματική ευαισθητοποίηση από την έκθεση σε χημικές ουσίες σε κλωστοϋφαντουργικά προϊόντα και δερμάτινα προϊόντα, καθώς εκτιμάται ότι στην Ευρωπαϊκή Ένωση, έως 5 εκατομμύρια άνθρωποι έχουν ήδη ευαισθητοποιηθεί ενώ ενεργοποιούνται μέχρι και 180.000 νέες περιπτώσεις (άτομα) ετησίως.

2.9 Λειτουργία του φόρουμ REACH Adco

Για τον έλεγχο της εφαρμογής των απαιτήσεων του Κανονισμού REACH έχει θεσμοθετηθεί σύμφωνα με το άρθρο 76 και 86 η δημιουργία φόρουμ ανταλλαγής πληροφοριών το οποίο συντονίζει δίκτυο των αρχών των κρατών μελών που είναι αρμόδιες για την επιβολή της εφαρμογής του παρόντος κανονισμού. Το φόρουμ αυτό είναι το **REACH ADCO** και φροντίζει για τον έλεγχο της εφαρμογής των Κανονισμών του CLP, PIC (import/export of very hazardous chemicals) και των Βιοκτόνων. Ο οργανισμός ECHA διευθύνει τη γραμματεία του Forum και η Ευρωπαϊκή Επιτροπή είναι παρατηρητής των εργασιών. Στα πλαίσια των καθηκόντων της λειτουργίας του το Forum προτείνει, συντονίζει και

αξιολογεί σχέδια εναρμονισμένης επιβολής της εφαρμογής και κοινές επιθεωρήσεις. Στις εκτεταμένες καμπάνιες συμμετέχουν 25-29 κράτη μέλη, ενώ στις μικρότερες 5-16 κράτη μέλη.

Στην ολομέλεια Forum 19 (2016) το Φόρουμ αποφάσισε ότι το σχέδιο REACH-EN-FORCE 4 (REF-4) θα εστίαζε στην εφαρμογή των περιορισμών του παραρτήματος XVII του κανονισμού REACH. Το πεδίο εφαρμογής και οι 14 μεμονωμένες καταχωρίσεις περιορισμού που επρόκειτο να καλυφθούν αποφασίστηκαν στην ολομέλεια Forum 21. Οι επιθεωρήσεις έγιναν το 2016 και η υποβολή έκθεσης έγινε 2017. Συμμετείχαν 29 κράτη μέλη, έγινε συνεργασία και με τις τελωνειακές αρχές, το 20% των προϊόντων που ελέγχθηκαν ήταν προϊόντα του ηλεκτρονικού εμπορίου, και βρέθηκαν μη συμμορφώσεις σε προϊόντα άγνωστης προέλευσης, ενώ για τα προϊόντα με γνωστή προέλευση τα προερχόμενα από την Ασία, είχαν τα μεγαλύτερα ποσοστά μη συμμόρφωσης. **Για το εξασθενές χρώμιο στα Δερμάτινα Είδη έγιναν 466 έλεγχοι και βρέθηκαν 13.3% μη συμμορφώσεις, ενώ για τις αζωχρωστικές και αζωχρώματα έγιναν 450 έλεγχοι και βρέθηκαν 1.1% μη συμμορφώσεις.**

Επίσης το Φόρουμ έχει προτείνει ένα Κατάλογο Αναλυτικών Τεχνικών⁵ για την διενέργεια των ελέγχων του Παραρτήματος XVII και περιλαμβάνει αναλυτικές τεχνικές για τους 42 περιορισμούς. Αναμενόταν έλεγχος και αναθεώρηση εντός 2019.

3. Ανθρώπινο δέρμα και έκθεση σε ρυπαντές μέσω της δερματικής επαφής.

Το ανθρώπινο δέρμα (skin) είναι το μεγαλύτερο όργανο του ανθρώπου, με μεγάλη επιφάνεια εκτεθειμένη στον περιβάλλον. Οι χημικές ουσίες ενδιαφέροντος ως προς την εξέταση τους κατά την επαφή με το ανθρώπινο δέρμα, είναι χημικές ουσίες με μοριακό βάρος μικρότερο από 1000 Da, και σταθερά κατανομής οκτανόλης /νερού πολικότητας, logKow, μεταξύ 0.7 και 5.9, που έχουν την δυνατότητα να διαπεράσουν το επιδερμικό φράγμα με μεγαλύτερο απορρόφηση για τιμές μεταξύ 1 και 2 (βιβλιογραφικές αναφορές: Sartorelli et. Al. 1998⁶, Boset. Al. 2000) .

Για μία χημική ουσία ο συντελεστής κατανομής της για το διφασικό σύστημα οκτανόλης /νερού, ορίζεται ως ο λόγος της συγκέντρωσης της χημικής ουσίας στην οκτανόλη, προς την συγκέντρωση στην υδατική φάση. Ο συντελεστής κατανομής οκτανόλης νερού είναι μέτρο της λιποφιλικότητας της ουσίας σε σχέση με την υδροφιλικότητα της και χρησιμοποιείται στην χημεία περιβάλλοντος και την φαρμακοχημεία για να χαρακτηρίσει την βιοσυσώρευση της ουσίας σε ζωντανούς οργανισμούς (που αποτελούνται από λιπώδη ιστό), αλλά και την βιοανθεκτικότητα μιας ουσίας, καθώς ουσίες με υψηλό συντελεστή κατανομής οκτανόλης /νερού, τείνουν να συσσωρεύονται στους λιπώδεις ιστούς.

Πέρα από τον συντελεστή κατανομής οκτανόλης νερού, και το μοριακό βάρος της ουσίας, θα πρέπει να βρεθεί πειραματικά εργαστηριακά με in vitro ή in vivo μελέτες ο συντελεστής διαπερατότητας της ουσίας μέσω του ανθρώπινου δέρματος. Υπάρχει η διδακτορική μελέτη του ερευνητή Harrie Buist, 2016⁷, ο οποίος ανασκοπεί βιβλιογραφικά όλα τα μοντέλα συσχέτισης του συντελεστή διαπερατότητας του δέρματος, κατά πόσο είναι επιτυχή στο να προβλέπουν πειραματικές τιμές, και καταλήγει να προτείνει ένα μοντέλο. Με βάση το προτεινόμενο μοντέλο, θα γίνει μελέτη σε επόμενη φάση ποιες ουσίες που έχουν βρεθεί στην παρούσα μελέτη αποτελούν ουσίες άμεσης προτεραιότητας, από την άποψη ότι θα μπορούσαν να έχουν υψηλή πιθανότητα να διεισδύουν στο ανθρώπινο σώμα.

4. Περιγραφή των Δειγμάτων – Αριθμός και Είδη

Μεταξύ Ιανουαρίου 2018 και Δεκεμβρίου 2020, αναλύθηκαν **118 δείγματα ενδιαφέροντος** κλωστοϋφαντουργικών, δερμάτινων ειδών, και ειδών υπόδησης. Η πλειοψηφία των δειγμάτων προέρχονταν από δειγματοληψίες των υπηρεσιών του ΓΧΚ για τον έλεγχο των δειγμάτων ως προς τον Κανονισμό REACH. Ένα μέρος προέρχεται από ελέγχους άλλων δημόσιων φορέων για προμήθεια ρουχισμού -υπόδησης, καθώς και 2 δείγματα από καταγγελίες πολιτών για φαινόμενα δερματικής αλλεργίας.

Οι επίσημοι έλεγχοι περιλαμβάνουν αναλύσεις για τον προσδιορισμό της συμμόρφωσης ως προς τους περιορισμούς

- της καταχώρησης 43, παρ. 1, 2, και το προσάρτημα 8, του παραρτήματος XVII του Κανονισμού 1907/2006/EK όπως έχει τροποποιηθεί και ισχύει αναφορικά με τις αζωχρωστικές και τα αζωχρώματα σε κλωστοϋφαντουργικά προϊόντα και δερμάτινα αντικείμενα που ενδέχεται να απελευθερώνουν ορισμένες αρωματικές αμίνες
- της καταχώρησης 47, παράγραφοι 5 και 6 του παραρτήματος XVII του Κανονισμού 1907/2006/EK όπως έχει τροποποιηθεί και ισχύει αναφορικά με την παρουσία ενώσεων του εξασθενούς χρωμίου σε δερμάτινα αντικείμενα,
- της καταχώρησης 61, του παραρτήματος XVII του Κανονισμού 1907/2006/EK όπως έχει τροποποιηθεί και ισχύει ως προς την παρουσία φουμαρικού διμεθυλεστέρα σε αντικείμενα και μέρη αυτών,
- της καταχώρησης 50, παρ. 5, του Παραρτήματος XVII του Κανονισμού 1907/2006/EK, όπως έχει τροποποιηθεί και ισχύει, αναφορικά με τους πολυαρωματικούς υδρογονάνθρακες σε ελαστομερή μέρη σε αντικείμενα.

Εξετάζονται **118 δείγματα ενδιαφέροντος**,

- στις κατηγορίες **κλωστοϋφαντουργικά είδη (83 είδη)**, όπως ύφασμα, νήμα (4 δείγματα), ένδυμα (ενηλίκων, παιδικά), εσώρουχα (ενηλίκων, παιδικά), μαγιό (ενηλίκων, παιδικά), ύφασμα σε παιδικά παιχνίδια-κούκλες, ύφασμα σε είδη καθημερινής χρήσης (όπως πιάστρες και γάντια για την κουζίνα)
- **δερμάτινα είδη (35 δείγματα)** (υποδήματα, γάντια, ζώνες, κάλυμμα τιμονιού), επίσης εξετάστηκε και μέρος ενός επίπλου (**μαξιλάρια καναπέ**) που προήλθε από καταγγελία για συμβάν δερματικής αλλεργίας. Στα ενδύματα περιλαμβάνονται εσώρουχα, εποχιακά είδη (αποκριάτικες και χριστουγεννιάτικες στολές), μαγιό.

Κάποια από τα 118 δείγματα αποτελούνται από περισσότερα από ένα υλικά-υποδείγματα, π.χ. ένδυμα μπορεί να έχει κόκκινο και μαύρο ύφασμα, ένα είδος οικιακής χρήσης (όπως σεντ πιάστρας γάντι) που περιέχει αφρώδες γέμισμα ή και υφασμάτινα μέρη και πολυμερή μέρη, υπόδημα μπορεί να έχει μέρη από δέρμα, πλαστικό και ύφασμα, και αφρώδες πολυουρεθάνης. **Συνολικά αναλύονται 172 υποδείγματα.**

Από τα δείγματα έμφαση δόθηκε στα κλωστοϋφαντουργικά ως προς τις ουσίες ενδιαφέροντος, ενώ για τα δερμάτινα είδη περιλαμβάνονται τα είδη που έχουν αξιόλογες συγκεντρώσεις σε ομόλογες ενώσεις του φουμαρικού διμεθυλεστέρα. Από τα αφρώδη και πλαστικά είδη **δόθηκε έμφαση** σε ομόλογες ενώσεις του φουμαρικού διμεθυλεστέρα καθώς και στις δισοκυανιούχες ενώσεις.

Τα κλωστοϋφαντουργικά είδη που αφορούν χρήση από παιδιά είναι 50. Περιλαμβάνονται 16 είδη μπλούζες και κολάν, 9 χριστουγεννιάτικα είδη (στολές, σκούφοι), 3 αποκριάτικες στολές, 3 υφάσματα σε υποδήματα, 15 εσώρουχα και μαγιό, και 4 υφάσματα σε παιχνίδια – κούκλες.

Ο κατάλογος των δειγμάτων που εξετάστηκαν με την περιγραφή τους βρίσκεται στην Ενότητα 11 Παράρτημα 2 Είδος –αριθμός –περιγραφή αναλυόμενων δειγμάτων..

5. Μεθοδολογία Περιγραφή των μεθόδων ανάλυσης

Χρησιμοποιήθηκαν δύο μέθοδοι προετοιμασίας για την ανάλυση περιεχομένων ουσιών

5.1 Μέθοδος εκχύλισης με υδατικό διαλύτη και αναγωγική δράση

Εφαρμόζεται η μέθοδος προσδιορισμού αρωματικών αμινών που προέρχονται από αζωχρώματα και βασίζεται στις δύο πρότυπες μεθόδους ENISO 17234-1:2010 Δέρμα – Χημικές δοκιμές για τον προσδιορισμό ορισμένων αζωχρωμάτων σε βαμμένα δέρματα – Μέρος 1: Προσδιορισμός ορισμένων αρωματικών αμινών από αζωχρώματα, και EN 14362-1:2012 Κλωστοϋφαντουργικά προϊόντα – Μέθοδοι προσδιορισμού συγκεκριμένων αρωματικών αμινών που προέρχονται από αζωχρώματα – Μέρος 1: Ανίχνευση της χρήσης ορισμένων αζωχρωμάτων προσιτών με ή χωρίς εκχύλιση.

Οι αρωματικές αμίνες που παράγονται κατά την αναγωγική δράση δίνουν τις ενδείξεις για την ύπαρξη αζωχρωμάτων που είναι το αντικείμενο των περιορισμών, και όχι οι ίδιες οι αρωματικές αμίνες. Εξάλλου στις περιπτώσεις που παράγονται αρωματικές αμίνες (όπως π.χ. το 2,4 διαμινοτολουένιο που μπορεί να προέρχονται από άλλες πηγές – υδρόλυση δισοκυανιούχων ενώσεων) είναι απαραίτητο να εκτελεστεί η ανάλυση χωρίς αναγωγική δράση προκειμένου να προσδιορισθεί αν η αρωματική αμίνη διατίθεται από το αντικείμενο με την εκχύλιση και χωρίς την αναγωγική δράση.

Η αναγωγική δράση μέσω τις οποίες μετατρέπονται οι ελεγχόμενες ουσίες-αζωχρώματα προς αρωματικές αμίνες που μπορούν να προσδιορισθούν, μπορεί όμως να αναπαραχθεί ως δράση από τα επιδερμικά βακτήρια, ή επιδερμικό ή συστηματικό μεταβολισμό και στον ανθρώπινο οργανισμό, και έτσι η δημιουργία τους και η διάθεσή τους να έχει ανεπιθύμητες τοξικολογικές ιδιότητες, ιδιαίτερα ιδιότητες καρκινογένεσης και αλλεργικής αντίδρασης⁸.

Στην παρούσα εργασία εκτός από την ανάλυση των ελεγχόμενων 22 ουσιών αρωματικών αμινών που περιλαμβάνονται στον κατάλογο των ουσιών στόχων των δύο πρότυπων μεθόδων, αναζητούνται άλλες αρωματικές αμίνες που δημιουργούνται και έχουν ιδιότητες καρκινογένεσης και αλλεργικής αντίδρασης.

Γίνεται εκχύλιση με υδατικό διαλύτη ελαφρά όξινο σε μέτρια θερμοκρασία και ακολουθεί αναγωγή με χρήση αναγωγικού παράγοντα, ενώ εξακολουθεί η ανάδευση σε μέτρια θερμοκρασία. Έπειτα το υδατικό εκχύλισμα με τις ουσίες μετά την αναγωγή τους εκχυλίζονται από την υδατική σε οργανική φάση μέσω στήλης με υλικό **γης διατόμων**. Η διαδικασία εκχύλισης είναι απαραίτητη για την αλλαγή της υδατικής φάσης σε πολική προκειμένου να προχωρήσουμε σε αέριο-χρωματογραφική ανάλυση, ενώ επιπλέον προσομοιάζει την διαδικασία εκχύλισης – διάχυσης των οργανικών ουσιών μέσω του ανθρώπινου δέρματος. Επίσης η αναγωγική δράση είναι απαραίτητη προκειμένου να προσδιορισθούν τα αζωχρώματα που μέσω της αναγωγικής δράσης.

5.2 Μέθοδος εκχύλισης με ακετόνη

Χρησιμοποιήθηκε η μέθοδος με εκχύλιση με ακετόνη για 1 ώρα στους 60°C σε λουτρό υπερήχων. Χρησιμοποιείται 1gδ δείγματος και 10ml διαλύτη εκχύλισης ακετόνη. Μετά την εκχύλιση γίνεται παραλαβή του διαλύτη εκχύλισης και φιλτράρισμα με φίλο αναγεννημένης κυτταρίνης και προσθήκη εσωτερικών προτύπων. Δεν γίνεται περαιτέρω συμπύκνωση του εκχυλίσματος.

6. Μοντέλο ποσοτικοποίησης- προσδιορισμού συγκεντρώσεων ουσιών ενδιαφέροντος

6.1 Ποσοτική εκτίμηση – Χρήση καμπύλων βαθμονόμησης.

Η ποσοτικοποίηση γίνεται με κατασκευή καμπύλων βαθμονόμησης με χρήση πρότυπων ουσιών υψηλής καθαρότητας, και με χρήση εσωτερικών προτύπων δευτεριομένων ουσιών.

Καμπύλες βαθμονόμησης κατασκευάστηκαν για την περιοχή συγκεντρώσεων προσδιορισμού στο χρωματογραφικό σύστημα GC-MS και σε χαμηλότερες συγκεντρώσεις για το σύστημα GC-MS-MS. Στο Παράρτημα 2. Πρότυπες ουσίες υπάρχει κατάλογος με τις χημικές ουσίες για τις οποίες παρελήφθησαν πρότυπα και παρασκευάστηκαν πρότυπα διαλύματα βαθμονόμησης με το αντίστοιχο εύρος συγκεντρώσεων.

6.2 Ημι-ποσοτική εκτίμηση της συγκέντρωσης-Εμπειρικό μοντέλο

Για τις ουσίες που υπάρχουν πρότυπα ο προσδιορισμός τους έγινε με καμπύλες βαθμονόμησης, ενώ για τις ουσίες που δεν υπάρχουν πρότυπες ουσίες αναφοράς, εφαρμόστηκε ημιποσοτική μέθοδος για να προσδιορισθούν οι συντελεστές απόκρισης της αέριας χρωματογραφίας με τη χρήση φυσικοχημικών ιδιοτήτων της ουσίας.

Η ημι-ποσοτική-εμπειρική μέθοδος βασίστηκε στην δημοσίευση Bergmann, Point, Scott, 2018⁹, οι οποίοι ανέλυσαν την απόκριση 197 ουσιών και χρησιμοποιώντας τις φυσικοχημικές τους ιδιότητες πρότειναν μια εμπειρική σχέση για την απόκριση συστήματος αέριας χρωματογραφίας GC-MS. Οι 197

πρότυπες ουσίες που χρησιμοποιήθηκαν περιελάμβαναν πολυαρωματικούς υδρογονάνθρακες (PAH), φυτοφάρμακα, πολυχλωριωμένων διφαινυλίων (PCB), πολυβρωμοδιφαινυλαιθέρες (PBDEs) και επιβραδυντές φλόγας (φωσφορικά άλατα), φαινόλες. Οι φυσικοχημικές ιδιότητες που χρησιμοποιήθηκαν ως ανεξάρτητες μεταβλητές του μοντέλου προσδιορισμού ήταν οι: Μοριακό βάρος (MW), τοπική πολική επιφάνεια (PSA), ο συντελεστής του Νόμου του Henry, ο συντελεστής κατανομής οκτανόλης-νερού (logP), συντελεστής κατανομής οκτανόλης-αέρα (K_{oa}), η σταθερά διάστασης (pK_a), αφθονία υποκατάστασης αλογόνου και ετεροάτομου, και η αφθονία κλασματικών ιόντων εξετάστηκε (FIA). Η συναρτησιακή σχέση που προβλέπει την αφθονία του φάσματος μάζας της ουσίας μετά από την διαδικασία προσαρμογής των παραμέτρων για ελαχιστοποίηση του σφάλματος και βελτιστοποίηση της προβλεπόμενης τιμής προέκυψε να είναι για συγκέντρωση 0.5mg/L

$$\begin{aligned} \text{Log(predicted response of 0.5mg/L)} = & 9.372 + [0.05678 \log P] + [0.7394 \log(\text{FIA})] \\ & -1.169 \log(\text{MW}) - [0.173 \log(\text{PSA}+1)] + [(\log P - 5.045)(\log \text{MW}-2.432)(-0.2466)] \end{aligned}$$

Όπου PSA= topical polar surface area, τοπική πολική επιφάνεια (PSA), logP= octanol-water partition coefficient είναι ο συντελεστής κατανομής οκτανόλης νερού, MW – molecular weight, μοριακό βάρος, FIA = fractional ion abundance, κλασματική αφθονία ιόντων, και προσδιορίζεται ως ο λόγος αφθονίας του πιο άφθονου ιόντος, προς το άθροισμα όλων των ιοντικών αφθονιών.

Οι καθαρές αποκρίσεις του συστήματος διαιρέθηκαν με την προβλεπόμενη απόκριση του συστήματος για συγκέντρωση 0,5mg/L προκειμένου να προκύψει η συγκέντρωση σε mg/L,

$$\text{concentration} = \frac{\text{response} \times 0.5\text{mg/L}}{\text{predicted response of 0.5mg/L}}$$

Προκειμένου να προσδιορισθούν οι συντελεστές απόκρισης χρησιμοποιήθηκε η παραπάνω εμπειρική σχέση που προσδιορίστηκε από προσαρμογή των εμπειρικών συντελεστών για ελαχιστοποίηση του σφάλματος πρόβλεψης.

Στην ερευνητική εργασία στην οποία προτείνεται η εμπειρική σχέση, περιγράφεται πως έχει αναπτυχθεί ελέγχοντας τις αποκρίσεις για 195 ουσίες, όπου το 75% ανήκει στο σύνολο εκπαίδευσης (training set 147 χημικές ουσίες) ενώ το σύνολο ελέγχου αποτελείται από 49 χημικές ουσίες (test set). Οι ουσίες που επιλέχθηκαν είναι ουσίες που μπορούν να προσδιορισθούν με αέρια χρωματογραφία GCMS. Το όριο των φυσικοχημικών παραμέτρων των ουσιών που χρησιμοποιήθηκαν για την κατασκευή του εμπειρικού μοντέλου είναι: MW μεταξύ 93 και 793 g/mol; Fractional ion abundance μεταξύ 0.0223 και 0.7849; logP – 3.77 to 10.14; PSA μεταξύ 0 και 202 Å². Οι φυσικοχημικές ανεξάρτητες παράμετροι του μοντέλου των 195 ουσιών που χρησιμοποιήθηκαν ήταν αντιπροσωπευτικοί των 1550 ουσιών που περιλαμβάνονται στην βάση δεδομένων που είχαν οι ερευνητές. Έγινε σύγκριση των κατανομών των υποσυνόλων των 197 ουσιών με την πλήρη βάση δεδομένων και προέκυψε ότι οι κατανομές δεν ήταν στατιστικά διαφορετικές.

Το μοριακό βάρος, MW, και η κλασματική αφθονία ιόντων, ήταν οι πιο σημαντικές παράμετροι του εμπειρικού μοντέλου. Το μοριακό βάρος έχει αντίστροφη εξάρτηση με την απόκριση του ανιχνευτή, καθώς ο ανιχνευτής μετρά την μοριακότητα της ουσίας και όχι την συγκέντρωση που είναι η προσδιοριζόμενη εμπειρική μεταβλητή. Για την ίδια συγκέντρωση λιγότερα μόρια μιας ουσίας με μεγάλο μοριακό βάρος, συγκρινόμενα με μία ελαφρύτερη ουσία, φθάνουν στον ανιχνευτή. Ο βαθμός και το προφίλ της διάσπασης επηρεάζουν την περιοχή της απόκρισης για το ιόν ποσοτικοποίησης και παρατηρήθηκε από τους μελετητές ότι η κλασματική αφθονία ιόντων ήταν σε θέση να προβλέψει την απόκριση.

Στην παρούσα εργασία προκειμένου να χρησιμοποιήσουμε την εμπειρική σχέση, για τις προσδιοριζόμενες ουσίες που ταυτοποιήθηκαν, αντλήθηκαν οι απαραίτητες φυσικοχημικές ιδιότητες από την τράπεζα πληροφοριών PUBCHEM (PSA= topical polar surface area, τοπική πολική επιφάνεια (PSA), logP= octanol-water partition coefficient, ο συντελεστής κατανομής οκτανόλης νερού, MW – molecular weight, μοριακό βάρος), και με χρήση του λογισμικού NIST Search προσδιορίστηκε η κλασματική αφθονία ιόντων, με βάση την απόκριση του ανιχνευτή.

Χρησιμοποιήθηκαν τα εσωτερικά πρότυπα ανθρακένιο-d10 και ναφθαλένιο-d8, σε γνωστή συγκέντρωση στα διαλύματα που αναλύθηκαν, και η απόκριση σε σχέση με την αναμενόμενη απόκριση για συγκέντρωση 0,5mg/L, προέκυψε ο όγκος αερίου που αναλύθηκε από τον ανιχνευτή.

Έπειτα για την ουσία ενδιαφέροντος προσδιορίστηκε η συγκέντρωση για τον εμβολιασθέντα όγκο και εφαρμόζεται η διόρθωση για τον πραγματικά αναλυθέντα όγκο από τον ανιχνευτή που προέκυψε από το εσωτερικό πρότυπο, και προκύπτει η συγκέντρωση της ουσίας με βάση την εμπειρική σχέση. Η ημιποσοτική αυτή εκτίμηση **αποτελεί την ημιποσοτική εκτίμηση ή εμπειρικό μοντέλο 2.**

Η ημιποσοτική εκτίμηση ή εμπειρικό μοντέλο 1, αποτελεί απλοποίηση του εμπειρικού μοντέλου 2, όπου χρησιμοποιείται μόνο το μοριακό βάρος και η αφθονία της ουσίας, χωρίς να εξετάζονται παράμετροι για τον βαθμό διάσπασης του μορίου, και την πολικότητα της ουσίας. Το ημιεμπειρικό μοντέλο 1 είναι ακριβές για ουσίες που είναι άπολες, και δεν υφίστανται σημαντική διάσπαση κατά την ανίχνευση.

7. Υπολογιστικά πακέτα και βάσεις δεδομένων που χρησιμοποιήθηκαν στην παρούσα μελέτη

7.1 Τράπεζα πληροφοριών για τις χημικές και φυσικές ιδιότητες ουσιών PUBCHEM

Στον ιστότοπο <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/> του Εθνικού Ινστιτούτου Υγείας των ΗΠΑ διατηρείται τράπεζα πληροφοριών για τις φυσικοχημικές φυσικές ιδιότητες ουσιών. Στην τράπεζα πληροφοριών βρίσκονται πληροφορίες όπως οι παράμετροι τοπική πολική επιφάνεια (PSA) topocal polar surface area, ο συντελεστής κατανομής οκτανόλης-νερού (logP) logP= octanol-water partition coefficient, MW, το μοριακό βάρος, καθώς και η τυπολογία της απεικόνισης SMILES χρήσιμη για την περιγραφή της ουσίας ως δεδομένο εισόδου στο υπολογιστικό μοντέλο QSAR.

Το PubChem είναι η μεγαλύτερη συλλογή χημικών πληροφοριών με ελεύθερη πρόσβαση στον κόσμο. Η αναζήτηση γίνεται με χρήση το όνομα, μοριακό τύπο, δομή και άλλα αναγνωριστικά, ή τον αριθμό CAS. Προκύπτουν οι χημικές και φυσικές ιδιότητες, βιολογικές δράσεις, πληροφορίες ασφάλειας και τοξικότητας, διπλώματα ευρεσιτεχνίας, βιβλιογραφικές παραπομπές και άλλα.

Όλες οι απεικόνισης των μοριακών δομών των ουσιών που παρατίθενται στην παρούσα εργασία σε σχήματα προέρχονται από τις απεικόνισης στην βάση δεδομένων PUBCHEM.

7.2 Σύστημα αναπαράστασης μορφής χημικών ενώσεων SMILES

Το σύστημα απλοποιημένης μοριακής γραμμικής απεικόνισης (Simplified molecular-input line-entry system ή SMILES) είναι μια αναπαράσταση για την περιγραφή της μορφής-δομής χημικής ένωσης με χρήση γραμμικής σημειογραφίας χρησιμοποιώντας σύντομες συμβολοσειρές ASCII. Οι συμβολοσειρές SMILES μπορούν να εισαχθούν στους περισσότερους μοριακούς επεξεργαστές για μετατροπή σε δισδιάστατες ή τρισδιάστατες αναπαραστάσεις της δομής των μορίων.

Για την εισαγωγή στο πρόγραμμα η απεικόνιση SMILES των χημικών ουσιών βρέθηκαν στον ιστότοπο ελεύθερης πρόσβασης λογισμικό PUBCHEM. <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/>.

7.3 Υπολογιστικά μοντέλα QSAR για την αξιολόγηση της δραστηριότητας της ουσίας Υπολογιστικό πακέτο QSAR – VEGA

Τα υπολογιστικά –μοντέλα ποσοτικής συσχέτισης της δομής και δράσης χημικών ουσιών (Quantitative structure–activity relationship) είναι μοντέλα παλινδρόμησης ή ταξινόμησης που χρησιμοποιούνται στις χημικές και βιολογικές επιστήμες και τη μηχανική. Τα μοντέλα **παλινδρόμησης** QSAR συσχετίζουν ένα σύνολο μεταβλητών «πρόβλεψης» (X) και προβλέπουν το μέγεθος μιας μεταβλητής απόκρισης, (Y), ενώ τα μοντέλα **ταξινόμησης** QSAR χρησιμοποιούν τις μεταβλητές πρόβλεψης για να κατατάξουν την ουσία σε συγκεκριμένη κατηγορία της μεταβλητής απόκρισης.

Στη μοντελοποίηση QSAR, οι μεταβλητές πρόβλεψης είναι συνήθως οι φυσικοχημικές ιδιότητες της ουσίας ή κάποιες θεωρητικές μεταβλητές περιγραφικές της δομής της ουσίας, ενώ η μεταβλητή

απόκρισης QSAR είναι συνήθως η βιολογική δραστηριότητα της ουσίας. Τα μοντέλα QSAR βρίσκουν την συσχέτιση της χημικής δομής με την δράση της ουσίας σε ζωντανούς οργανισμούς (βιολογική δράση). Τα μοντέλα QSAR και ειδικότερα το μοντέλο VEGA QSAR¹⁰ χρησιμοποιείται από τον ECHA προκειμένου να ταυτοποιηθούν οι ουσίες που ικανοποιούν τα κριτήρια του Παραρτήματος III, του Κανονισμού Reach και θα πρέπει να υπαχθούν σε αδειοδότηση, καθώς από τη δομή της προκύπτει ότι θα προκαλέσει προβλήματα στους βιολογικούς ιστούς.

Το υπολογιστικό πρόγραμμα QSAR-VEGA είναι διαθέσιμο με ελεύθερη πρόσβαση στο διαδίκτυο www.vegahub.eu. Εφαρμόζει πολλαπλά υπολογιστικά QSAR μοντέλα. Ως δεδομένα εισόδου δέχεται την χημική ουσία σε μορφολογία SMILES και παράγει 4 κατηγορίες εκθέσεων – για την Τοξικότητα (Toxicity), την Τοξικότητα στο Οικοσύστημα (Ecotoxicity), την Περιβαλλοντική επίπτωση (ανθεκτικότητα και βιοδιασπασσιμότητα της ουσίας - Environment (Persistence and biodegradability)). Υπάρχουν συνολικά 76 μοντέλα που εφαρμόζονται στο πακέτο VEGA. Τα 76 μοντέλα του λογισμικού VEGA παρατίθενται στην Ενότητα 13 Παράρτημα 4- Μοντέλα αξιολόγησης QSAR στο λογισμικό VEGA.

7.4 Βάση δεδομένων φασμάτων μάζας

Χρησιμοποιήθηκε η βάση δεδομένων φασμάτων μάζας NIST 2017, και το πρόγραμμα διαχείρισης φασμάτων και αναζήτησης NIST Mass Spectral Search 2.3. Η κύρια βιβλιοθήκη της βάσης δεδομένων περιλαμβάνει **267376 φάσματα μάζας**

NIST Standard Reference Database 1A, NIST/EPA/NIH Mass Spectral Library (NIST 17) and NIST Mass Spectral Search Program (Version 2.3) For Use with Microsoft® Windows User's Guide The NIST Mass Spectrometry Data Center April 2017 U.S. Department of Commerce National Institute of Standards and Technology Standard Reference Data Program Gaithersburg, MD 20899.¹¹

8. Ουσίες που ανιχνεύτηκαν

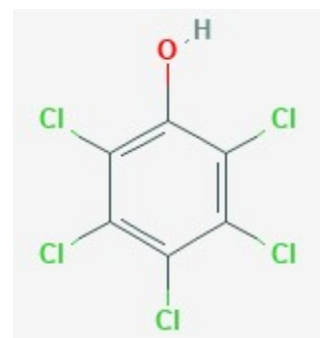
Οι ουσίες που ανιχνεύτηκαν στην παρούσα μελέτη βρίσκονται συγκεντρωμένες στην Ενότητα 14 Παράρτημα 5 –Κατάλογος χημικών ουσιών ενδιαφέροντος που ανιχνεύτηκαν. Είναι περίπου 150 ουσίες, μεταξύ των οποίων περιλαμβάνονται οι 22 αρωματικές αμίνες του Κανονισμού REACH και οι 8 πολυκυκλικοί αρωματικοί υδρογονάνθρακες. Τα μοριακά βάρη των ουσιών που αναλυθήκαν κυμαίνονται μεταξύ 107 και 446, ο συντελεστής κατανομής οκτανόλης-νερού (logP) κυμαίνεται μεταξύ -0,2 και 11,6, τοπική πολική επιφάνεια (PSA) topocal polar surface area, κυμαίνεται μεταξύ 0 και 118.

8.1 Ουσίες που χρησιμοποιούνται ως βιοκτόνα

8.1.1 Πενταχλωροφαινόλη, cas# 87-86-5

Είναι οργανοχλωριωμένο φυτοφάρμακο, που χρησιμοποιείται και κατά την μεταφορά σαν μυκητοκτόνο. Έχει ταξινομηθεί κατά CLP. Σύμφωνα με την εναρμονισμένη ταξινόμηση και επισήμανση (CLP00) που έχει εγκριθεί από την Ευρωπαϊκή Ένωση, αυτή η ουσία είναι θανατηφόρα σε περίπτωση **εισπνοής**, είναι τοξική σε περίπτωση κατάποσης, είναι τοξική σε επαφή με το δέρμα, είναι πολύ τοξική για την υδρόβια ζωή, είναι πολύ τοξική για την υδρόβια ζωή με μακρά διαρκείς επιδράσεις, προκαλεί σοβαρό ερεθισμό των ματιών, **είναι ύποπτη ότι προκαλεί καρκίνο, προκαλεί ερεθισμό του δέρματος και μπορεί να προκαλέσει αναπνευστικό ερεθισμό.**

Για την πενταχλωροφαινόλη υπάρχει ο περιορισμός του Κανονισμού REACH καταχώρηση 22 του Παραρτήματος XVII, ότι η Πενταχλωροφαινόλη και τα άλατα και οι εστέρες της δεν πρέπει να διατίθεται στην αγορά ούτε να χρησιμοποιείται — ως ουσία, — ως συστατικό άλλων ουσιών ή σε μείγματα, σε συγκέντρωση ίση ή μεγαλύτερη από 0,1 % κατά βάρος.



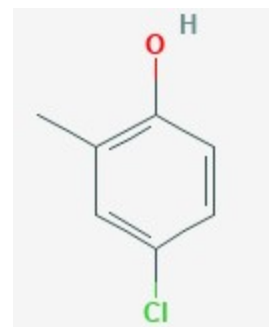
Η απεικόνιση κατά SMILES της ουσίας είναι C1(=C(C(=C(C(=C1Cl)Cl)Cl)Cl)Cl)O.

Η πενταχλωροφαινόλη βρίσκεται κυρίως σε μάλλινα και ακρυλικά υφάσματα όπου αναμένεται να αναπτυχθούν παρασιτικοί μικροοργανισμοί, καθώς και σε υφάσματα που χρησιμοποιούνται σε υποδήματα. Η πενταχλωροφαινόλη βρέθηκε σε **10 δείγματα** (3 ακρυλικά και 1 πολυεστερικό νήμα πλεξίματος, 2 υφάσματα σε υπόδημα και παντόφλα, και ύφασμα καλύμματος μαξιλαριού και 3 δείγματα δερμάτινων ειδών). Ημιποσοτικά προσδιορίστηκε να έχει συγκέντρωση μεταξύ 0,6 και 12mg/Kg ή χρησιμοποιώντας την ημιποσοτική εκτίμηση μεταξύ 8,7 και 180mg/Kg.

8.1.2 4-chloro-2-methylphenol cas#1570-64-5

Είναι ουσία που χρησιμοποιείται ως βιοκτόνο, χρησιμοποιείται και ως φυτοφάρμακο.

Σύμφωνα με την εναρμονισμένη ταξινόμηση, και επισήμανση που έχει εγκριθεί από την Ευρωπαϊκή Ένωση, η ουσία προκαλεί σοβαρά εγκαύματα στο δέρμα και βλάβη στα μάτια, είναι τοξική όταν εισπνέεται και πολύ τοξική για την υδρόβια ζωή. Επιπλέον, η ταξινόμηση που παρέχεται από τις εταιρείες στον ECHA στις καταχωρίσεις REACH αναγνωρίζει ότι αυτή η ουσία μπορεί να προκαλέσει αναπνευστικό ερεθισμό.



Η απεικόνιση κατά SMILES της ουσίας είναι CC1=C(C=CC(=C1)Cl)O.

Σύμφωνα με το λογισμικό VEGA-QSAR, η πρόβλεψη είναι ότι η ουσία είναι μη μεταλλαξιογόνος, για όλα τα μοντέλα που χρησιμοποιήθηκαν (Ames test) model (CAESAR) 2.1.13- model (SarPy/IRFMN) 1.0.7- model (ISS) 1.0.2 -model (KNN/Read-Across) 1.0.0 με καλή αξιοπιστία του αποτελέσματος για όλα τα μοντέλα.

Η πρόβλεψη για την ουσία σύμφωνα με το μοντέλο (CAESAR) 2.1.9 είναι ότι η ουσία είναι καρκινογόνος, αλλά το αποτέλεσμα δεν είναι αξιόπιστο, θα πρέπει να επαναξιολογηθεί καθώς ορισμένα μόρια παρόμοιας δομής που βρίσκονται στο σύνολο προσδιορισμού (training set) έχουν πειραματικές τιμές που διαφωνούν με την προβλεπόμενη τιμή. P (Καρκινογόνο): 0,521 (MH-Καρκινογόνο): 0,479. Το ίδιο για το μοντέλο (ISS) 1.0.2. Σύμφωνα με το μοντέλο (IRFMN/Antares) 1.0.0 η πρόβλεψη για την ουσία είναι ότι είναι MH-καρκινογόνος με καλή αξιοπιστία της πρόβλεψης, με κάποιες αστοχίες στις προβλέψεις παρόμοιων μορίων. Το ίδιο για το μοντέλο (IRFMN/ISSCAN-CGX) 1.0.0. Η πρόβλεψη σύμφωνα με το μοντέλο Skin Sensitization model (CAESAR) 2.1.6 είναι ότι πρόκειται για **ευαισθητοποιητική ουσία** και το αποτέλεσμα είναι αξιόπιστο. O (Ενεργό): 0,89 O (Ανενεργό): 0,12. Σύμφωνα με το μοντέλο Skin Sensitization model (IRFMN/JRC) 1.0.0 η πρόβλεψη είναι ότι πρόκειται για ευαισθητοποιητική ουσία, με μέτρια αξιοπιστία του μοντέλου, καθώς ουσίες που βρίσκονται στο σύνολο πρόρρησης (training set) έχουν πρόβλεψη που δεν συμπίπτει με τις πειραματικές τιμές.

Βρέθηκε σε **14 δερμάτινα είδη**, και στο ύφασμα παπουτσιού παντόφλας, καθώς και στο ύφασμα σε δερμάτινο είδος (γάντια μηχανής) που υπήρχε και στο δερμάτινο μέρος. Ημιποσοτικά προσδιορίστηκε να έχει συγκέντρωση μεταξύ 0.8 και 72mg/Kg ή χρησιμοποιώντας την ημιποσοτική εκτίμηση 2 μεταξύ 4.7 και 409 mg/Kg.

8.1.3 Περμεθρίνη -cis.Cas# 52645-53-1 Περμεθρίνη -trans.Cas# 51877-74-8

Η περμεθρίνη, που πωλείται με το εμπορικό σήμα Nix μεταξύ άλλων, είναι φάρμακο και εντομοκτόνο. Ως φάρμακο, χρησιμοποιείται για τη θεραπεία ψώρας και απομάκρυνση ψειρών. Εφαρμόζεται στο δέρμα ως κρέμα ή λοσιόν. Ως εντομοκτόνο, μπορεί να ψεκαστεί σε ρούχα ή στους ιστούς των εντόμων προκειμένου για αποπαρασίτωση.

Σύμφωνα με την εναρμονισμένη ταξινόμηση και επισήμανση (CLP00) που εγκρίθηκε από την Ευρωπαϊκή Ένωση, η ουσία αυτή είναι πολύ τοξική για την υδρόβια ζωή με μακροχρόνιες επιδράσεις, είναι επιβλαβής σε περίπτωση κατάποσης, είναι επιβλαβής αν εισπνέεται και μπορεί **να προκαλέσει αλλεργική δερματική αντίδραση** (αλλεργιογόνο). Η ουσία βρίσκεται στο παράρτημα Annex VI του CLP ως SkinSens. 1.

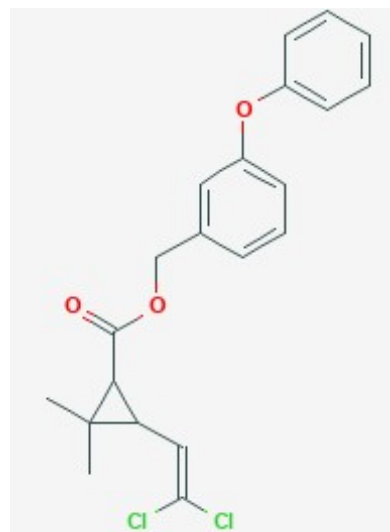
Η απεικόνιση κατά SMILES της ουσίας είναι

CC1(C(C1C(=O)OCC2=CC(=CC=C2)OC3=CC=CC=C3)C=C(Cl)Cl)C

Η ουσία έχει καταχωρηθεί στον κατάλογο για τα κριτήρια του Παραρτήματος III.

Είναι ουσία ύποπτη ως βιοσυσσωρευτική. Τα δεδομένα EpiSuite που περιλαμβάνονται στην Εργαλειοθήκη του VEGA QSAR περιέχουν τουλάχιστον μία πειραματική τιμή της παραμέτρου log Kow ίση ή μεγαλύτερη από 4,5 # Η ουσία είναι ύποπτη ως μεταλλαξιογόνος: Το μοντέλο μεταλλαξιογένεσης CAESAR στην πλατφόρμα SAR VEGA (Q) προβλέπει ότι η χημική ουσία είναι μεταλλαξιογόνος (υπάρχει πειραματική τιμή) # είναι ανθεκτική στο περιβάλλον: Η Δανέζικη βάση δεδομένων QSAR περιέχει πληροφορίες που υποδηλώνουν ότι η ουσία δεν είναι άμεσα βιοαποικοδομήσιμη # Ύποπτη ως ευαισθητοποιητική του : Το Toolbox “Protein binder alerts for skin sensitization” του μοντέλου OASIS v1.3 δίνει ειδοποίηση για ευαισθητοποίηση του δέρματος. Το μοντέλο ευαισθητοποίησης δέρματος CAESAR στην πλατφόρμα SAR VEGA (Q) προβλέπει ότι η χημική ουσία είναι ευαισθητοποιητής (μέτρια αξιοπιστία).

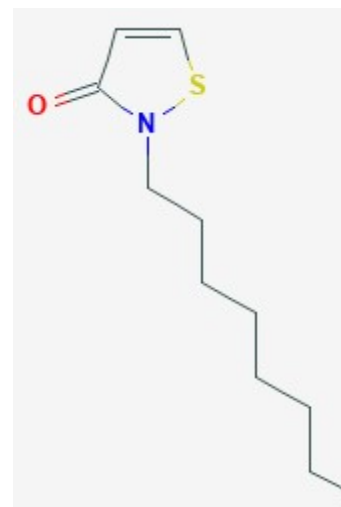
Η ουσία βρέθηκε σε **2 δείγματα** που έχουν ποσοστό μάλλινης ίνας στην σύστασή τους, χειμερινό ύφασμα, και μάλλινη μπλούζα σε συγκεντρώσεις 21mg/Kg και 494mg/Kg (ή σύμφωνα με την ημιποσοτική εκτίμηση 2, 49mg/Kg και 1143mg/Kg. Το χειμερινό ύφασμα περιέχει και την ουσία Permethrin-trans σε διπλάσια συγκέντρωση από την αντίστοιχη για την ουσία -cis.



8.1.4 Octhilinone or 3(2H)-Isothiazolone, 2-octyl- Cas # 26530-20-1

Octhilinone is a member of the class of 1,2-thiazole that is 1,2-thiazol-3-one substituted on the nitrogen (position 2) by an octyl group.

Είναι μυκητοκτόνος αντιβακτηριδιακός παράγοντας, χρησιμοποιείται σε σπασμογόνα δέντρα για τη θεραπεία καρκίνου σε φυτά και άλλων μυκητιακών και βακτηριδιακών παθήσεων των φυτών. Δεν είναι εγκεκριμένη για τη χρήση της στην Ευρωπαϊκή Κοινότητα, ως βακτηριοκτόνο φυτό προστατευτικό. Θεωρείται **περιβαλλοντικός επιμολυντής**, ξενοβιοτική ουσία (**συνθετική** χημική ουσία, που δεν είναι φυσικώς ευρισκόμενη στη φύση). Η ουσία έχει εγκριθεί για χρήση ως βιοκτόνο στην Ευρωπαϊκή Οικονομική Ζώνη ή / και στην Ελβετία μόνο στη συντήρηση ξύλου, ενώ εξετάζεται η έγκριση για χρήση ως βιοκτόνο κατά τη συντήρηση προϊόντων, ταινίες συντήρησης, συντήρηση ινών, δέρματος, καουτσούκ ή πολυμερών, συντήρηση υλικών κατασκευής, συντήρηση υγρών συστημάτων, συντήρηση υγρών εργασίας / κοπής.



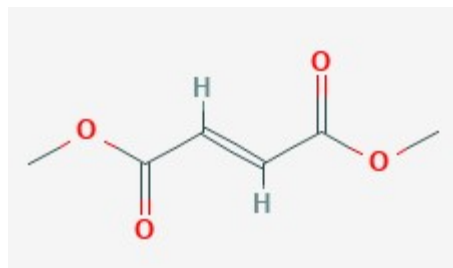
Η ουσία χρησιμοποιείται ως βιοκτόνο και παράγεται/εισάγεται στην ευρωπαϊκή οικονομική ζώνη σε ποσότητες μεταξύ 1 και 10 τόνους. Η ουσία χρησιμοποιείται ως βιοκτόνο για την διατήρηση προϊόντων, διατήρηση ινών, δέρματος, ελαστομερών, και πολυμερών.

Βρέθηκε σε **τέσσερα δείγματα δερμάτων** σε συγκεντρώσεις μεταξύ 1,7 και 26,9mg/Kg ή μεταξύ 20,2-322 mg/Kg με βάση την σε ημιποσοτική εκτίμηση 2

8.2 Ουσίες που χρησιμοποιούνται ως Βιοκτόνα - Εστέρες του φουμαρικού και του μηλεϊνικού οξέος.

8.2.1 Διμεθυλεστέρας του φουμαρικού οξέος, Dimethyl fumarate (DMFu), Cas #624-49-7

Οι εστέρες του φουμαρικού και του μηλεϊνικού οξέος χρησιμοποιούνται ως βιοκτόνα (εναντίων ιών και μυκήτων) σε αντικείμενα, με υφάνσιμα και δερμάτινα μέρη, σε υποδήματα και έπιπλα. Ο διμεθυλεστέρας του φουμαρικού οξέος που έχει χρησιμοποιηθεί ως αντιμυκητιακό σε υποδήματα και δερμάτινα έπιπλα εναντίον της μούχλας σε υγρά περιβάλλοντα κατά την αποθήκευση, έχει κατηγορηθεί για αλλεργιογόνο δράση του. Η χρήση του στα αντικείμενα (υποδήματα και έπιπλα) έχει περιορισθεί με τον κανονισμό 412/2012¹² (τροποποίηση στο Παράρτημα XVII του Κανονισμού REACH 1907/2006 καταχώρηση 61). Δεν πρέπει να χρησιμοποιείται σε αντικείμενα ή μέρη τους σε συγκεντρώσεις μεγαλύτερες από **0,1mg/kg**.



Στις περιπτώσεις που ανιχνεύτηκε σε αντικείμενα και υποδήματα το DMF βρισκόταν σε μικρά σακουλάκια τα οποία είχαν τοποθετηθεί στο εσωτερικό των επίπλων ή είχαν προστεθεί στις συσκευασίες των υποδημάτων. Στη συνέχεια, η ουσία εξατμιζόταν και εμποτίζε το προϊόν, προστατεύοντάς το από τη μούχλα. Ωστόσο, η διαδικασία αυτή είχε επιπτώσεις και στους καταναλωτές οι οποίοι έρχονταν σε επαφή με τα εν λόγω προϊόντα. Το DMFu ερχόταν σε επαφή με το δέρμα των καταναλωτών και προκαλούσε ορισμένα επώδυνα κρούσματα ευαισθητοποίησης (δερματίτιδα εξ επαφής)¹³. Σε ορισμένες περιπτώσεις αναφέρθηκαν επίσης οξείες αναπνευστικές διαταραχές. Η δερματίτιδα είναι ιδιαίτερα δύσκολο να αντιμετωπιστεί, ενώ η ευαισθητοποίηση είναι μη αναστρέψιμη. Λόγω των ευαισθητοποιητικών ιδιοτήτων του DMFu, η έκθεση σε αυτόν μπορεί να προκαλέσει ανεπιθύμητες ενέργειες, σε πολύ χαμηλές συγκεντρώσεις, σε ευαισθητοποιημένα άτομα.

8.2.2 Ομόλογοι εστέρες του φουμαρικού και μηλεϊνικού εστέρα- Χρήσεις και ευαισθητοποιητική δράση

Εκτός όμως από τον διμεθυλεστέρα του φουμαρικού οξέος, ενδέχεται σε αντικείμενα, με υφάνσιμα και δερμάτινα μέρη, σε υποδήματα και έπιπλα να χρησιμοποιούνται ο διβουτυλεστέρας του φουμαρικού και του μηλεϊνικού οξέος καθώς και ο δι(αίθυλεξυλ)εστέρας του φουμαρικού και του μηλεϊνικού οξέος, ως υπολείμματα βιοκτόνων (ιδιαίτερα στα μάλλινα υφάσματα).

Σύμφωνα με την αξιολόγηση των Επιτροπών του ECHA Committee for Risk Assessment (RAC), Committee for Socio-economic Analysis (SEAC)¹⁴, για τον διμεθυλεστέρα του φουμαρικού οξέος (Διμεθυλεστέρας του φουμαρικού οξέος, DMFu), υπάρχουν αρκετές ομόλογες ενώσεις του φουμαρικού διμεθυλεστέρα, δύο κυρίως τύπων εστέρων του φουμαρικού και μηλεϊνικού οξέος με υψηλότερες αλκοόλες. Δεδομένης της παρόμοιας δομής τους αναμένεται να έχουν την ίδια μικροβιοκτόνο αντιμυκητική δράση, όπως το DMFu. Όμως διαπιστώνεται ότι ομόλογες ενώσεις του DMFu, θα μπορούσαν να έχουν δυσμενείς επιδράσεις συγκρίσιμες με αυτές που παρατηρούνται με DMFu, και για αυτό δεν θα πρέπει να συμπεριληφθούν στις εναλλακτικές του DMFu για την ίδια λειτουργικότητα (βιοκτόνο δράση). Ωστόσο, δεν υπήρχαν ενδείξεις ότι ομόλογες ενώσεις του διμεθυλεστέρα του φουμαρικού οξέος είχαν χρησιμοποιηθεί σε αντικείμενα ως βιοκτόνα, και ως εκ τούτου, δεν φαινόταν αναγκαία η επιβολή του περιορισμού και στις ομόλογες ενώσεις.

Συγκεκριμένα, κατά τη συγγραφή της μελέτης του ECHA από τους Γάλλους εθνικούς εκπρόσωπους¹⁵ έγιναν επαφές με τους εκπροσώπους 5 επιμελητηρίων των υφαντουργιών, επιπλοποιών, δερματοποιών, υποδηματοποιών, και κατασκευαστών προϊόντων ένδυσης, της Γαλλίας προκειμένου να διαπιστωθεί αν χρησιμοποιούνται ομόλογες ενώσεις του DMFu ώστε να επιβληθούν παρόμοιοι περιορισμοί και για τις ομόλογες ενώσεις DMFu. Η Ένωση Επιπλοποιών δήλωσε ότι δεν χρησιμοποιεί DMFu και ομόλογες ενώσεις του DMFu ενώ οι υποδηματοποιοί δήλωσαν ότι δεν εξέτασαν για την ύπαρξη ομόλογων ενώσεων του DMFu στα υποδήματα. Οι άλλες ενώσεις επαγγελματιών δεν απάντησαν στα ερωτήματα για την ύπαρξη των ομολόγων ενώσεων του DMFu. Κατόπιν των παραπάνω διατυπώθηκε η άποψη ότι δεν υπάρχει αναγκαιότητα επιβολής περιορισμών σε ομόλογες ενώσεις του DMFu παρόλο που μπορεί να ενέχουν παρόμοιους κινδύνους διότι δεν αναμένεται να χρησιμοποιούνται για την ίδια λειτουργικότητα με το DMFu.

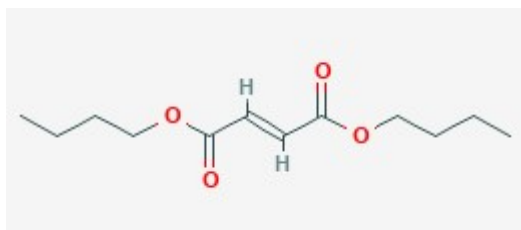
Ειδικότερα, για τις επιπτώσεις των ομολόγων του DMFu ενώσεων, σε μελέτη Εθνικής Επιτροπής της Γαλλίας (National Coordination Committee for Toxicovigilance) CCTV 2009¹⁶ παρατίθενται ομόλογες ενώσεις του DMFu που προκάλεσαν δερματικές διαταραχές: Συγκεκριμένα, ο διαιθυλεστέρας του φουμαρικού οξέος προξένησε δερματικό ερεθισμό σε φοιτητή χημείας και σε 7 εθελοντές. Επίσης διαπιστώθηκε ότι προξενούσε και δερματική ευαισθητοποίηση. Ο μονοαιθυλοφουμαρικός εστέρας προκάλεσε εξανθήματα κατά την εφαρμογή φαρμάκου κατά της ψωρίασης. Ο διμεθυλεστέρας του μηλεϊνικού οξέος προκάλεσε δερματικό ερεθισμό σε κουνέλια και αρουραίους και θεωρήθηκε ευαισθητοποιητής. Επιπλέον, επιβεβαιώθηκε μια διαδραστική ευαισθητοποίηση μεταξύ φουμαρικού και μηλεϊνικού οξέος. Ο διαιθυλεστέρας του μηλεϊνικού οξέος προκάλεσε δερματίτιδα σε εργαζόμενη σε εργαστήριο, προσβάλλοντας αρχικά τα χέρια της. Κατά τη διάρκεια της έκθεσής της για δεύτερη φορά, η δερματίτιδα επεκτάθηκε στα αντιβράχια της και στο πρόσωπό της, ενώ εμφάνισε συμπτώματα ναυτίας και πυρετού. Ο διβουτυλεστέρας του μηλεϊνικού οξέος αναφέρθηκε ότι προκαλεί δερματικό ερεθισμό και ευαισθητοποίηση. Επιβεβαιώθηκε αλλεργική αντίδραση στην έκθεση με μηλεϊνική διαιθυλγλυκόλη σε 6 άτομα και σε διοκτυλομελαϊκό που περιέχεται σε μια ενυδατική κρέμα, σε μια γυναίκα. Όπως αναφέρθηκε προηγουμένως, ο διμεθυλεστέρας μηλεϊνικού οξέος είχε δυνατότητα ευαισθητοποίησης (Heimann K.G. et al. 1991¹⁷).

8.2.3 Μηλεϊνικός διμεθυλεστέρας (cas#624-48-6)

Η ουσία δεν έχει ταξινομηθεί κατά CLP αλλά έχει αξιολογηθεί από παρασκευαστές ως ερεθιστική του δέρματος τύπου 2, και ευαισθητοποιητική του δέρματος τύπου 1, και είναι ουσία που μπορεί να προκαλέσει αλλεργική αντίδραση κατά την επαφή με το ανθρώπινο δέρμα

8.2.4 Φουμαρικός διβουτυλεστέρας (Cas# 105-75-9)

Η ουσία δεν έχει ταξινομηθεί κατά CLP αλλά έχει αξιολογηθεί από παρασκευαστές ως ερεθιστική του δέρματος τύπου 2, και ευαισθητοποιητική του δέρματος τύπου 1, και είναι ουσία που μπορεί να προκαλέσει αλλεργική αντίδραση κατά την επαφή με το ανθρώπινο δέρμα.

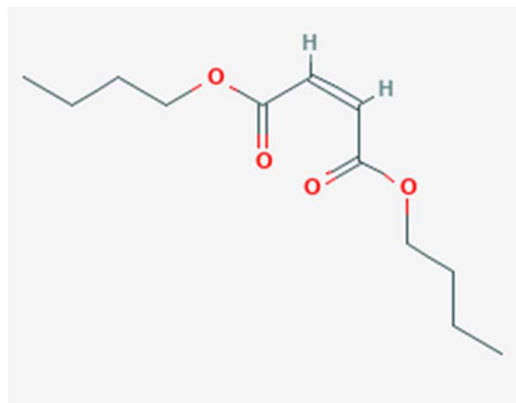


Η ουσία φουμαρικός διβουτυλεστέρας βρέθηκε σε 7 δερμάτινα είδη στο δερμάτινο μέρος σε συγκεντρώσεις μεταξύ 0,3 και 1500mg/Kg. Η υψηλότερη συγκέντρωση βρέθηκε σε γάντια αθλητικά με δερμάτινα, υφασμάτινα και αφρώδη μέρη. Επίσης βρέθηκε σε 3 υφασμάτινα μέρη από δερμάτινο είδος, και σε αφρώδη υλικά σε οικιακά είδη (πιάστρα κουζίνας και γάντι κουζίνας) σε συγκεντρώσεις μεταξύ 0,3 και 5 mg/Kg. Επίσης προσδιορίστηκε σε υψηλές συγκεντρώσεις σε πλαστικό υπόδημα σε καταγγελία για δερματική ευαισθητοποίηση σε συγκεντρώσεις σε συγκεντρώσεις 1200mg/Kg και 400mg/Kg στα πλαστικά μέρη, και σε συγκεντρώσεις 1300mg/Kg και 1800 mg/Kg στα αφρώδη μέρη. Οι παραπάνω προσδιορισμοί έγιναν με σύστημα χρωματογραφίας GC-MS. Επιπλέον έγιναν προσδιορισμοί στο σύστημα χρωματογραφίας GC-MS/MS.

8.2.5 Μηλεϊνικός διβουτυλεστέρας (cas #105-76-0)

Η ουσία δεν έχει ταξινομηθεί κατά CLP αλλά έχει αξιολογηθεί από παρασκευαστές ως ερεθιστική του δέρματος τύπου 2, και ευαισθητοποιητική του δέρματος τύπου 1, και είναι ουσία που μπορεί να προκαλέσει αλλεργική αντίδραση κατά την επαφή με το ανθρώπινο δέρμα

Εκχύλιση με ακετόνη και καμπύλη βαθμονόμησης με πρότυπη ουσία- Σύστημα χρωματογραφίας GC-MS: Βρέθηκε σε 16 δείγματα (8-υποδήματα δερμάτινα, ή με δέρμα και πλαστικό και αφρώδη μέρη, 2 ζευγάρια δερμάτινα γάντια, και ζώνη και κάλυμμα τιμονιού, 3 είδη οικιακής χρήσης, 1 μαξιλάρι καναπέ) σε συγκεντρώσεις από 0,6 έως 3800mg/Kg.

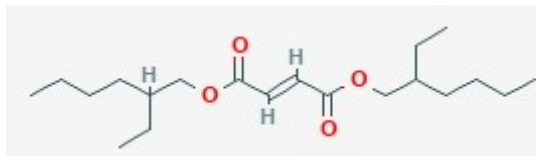


Η υψηλότερη συγκέντρωση 3800mg/Kg βρέθηκε σε υπόδημα με πλαστικά μέρη και αφρώδη μέρη πολυουρεθάνης, και συγκεκριμένα στο αφρώδες μέρος του υποδήματος κάτω από τη φόδρα της εσωτερικής σόλας (Δείγμα καταγγελίας). Υψηλή συγκέντρωση (1500mg/Kg) προσδιορίστηκε επίσης σε αθλητικά γάντια με δερμάτινα και υφασμάτινα μέρη, καθώς και στο αφρώδες μέρος μαξιλάρι καναπέ (συγκέντρωση 12mg/Kg) (Δείγμα καταγγελίας).

Εκχύλιση με ακετόνη και καμπύλη με πρότυπη ουσία με σύστημα αέριας χρωματογραφίας GC-MS-MS: Βρέθηκε σε 16 δείγματα κλωστοϋφαντουργικών ειδών σε συγκεντρώσεις μεταξύ 0,3mg/Kg (όριο ανίχνευσης) και 2.4mg/Kg. Οι μεγαλύτερες συγκεντρώσεις βρέθηκαν στην ελαστική ταινία σε εσώρουχο παιδικό σε συγκέντρωση 2mg/Kg και σε παιδική μπλούζα σε συγκέντρωση 2,4mg/Kg.

8.2.6 Δι(2αίθυλξυλ)εστέρας του φουμαρικού οξέος Cas# 141-02-6

Η ουσία αυτή δεν έχει ταξινομηθεί κατά CLP αλλά έχει αξιολογηθεί από παρασκευαστές ως ερεθιστική του δέρματος τύπου 2.



Η απεικόνιση κατά SMILES της ουσίας είναι:
CCCCC(CC)COC(=O)C=CC(=O)OCC(CC)CCCC

(Υπάρχει πειραματική τιμή ότι η ουσία δεν είναι ενεργή σε φαινόμενα ενδοκρινικής διαταραχής)

Μέθοδος προσδιορισμού συγκέντρωσης: Μέθοδος αζωχρωμάτων: Βρέθηκε σε 14 δερμάτινα είδη σε συγκεντρώσεις μεταξύ μεταξύ 1,8 και 216,1mg/Kg (Ημιποσοτική εκτίμηση-εμπειρικό μοντέλο 1) ή 13,3mg/Kg έως 1628,3mg/Kg (Ημιποσοτική εκτίμηση Εμπειρικό μοντέλο-2).

Μέθοδος προσδιορισμού συγκέντρωσης: Εκχύλιση με ακετόνη και καμπύλη βαθμονόμησης με πρότυπη ουσία: Βρέθηκε σε 4 δερμάτινα είδη σε συγκεντρώσεις σε συγκεντρώσεις 8, 23, 150, 1290 mg/Kg. Η μεγαλύτερη συγκέντρωση (1290mg/Kg) βρέθηκε σε δερμάτινα γάντια εργασίας. Βρέθηκε σε 3 πλαστικά μέρη υποδημάτων σε συγκεντρώσεις 38, 50, 187 mg/Kg, σε μέρη πολυουρεθάνης (αφρώδες) σε υπόδημα σε συγκέντρωση 5mg/Kg, σε αφρώδη μέρη στο γέμισμα γαντιού και πιάστρα κουζίνας σε συγκέντρωση 5 και 9mg/Kg.

Μέθοδος Προσδιορισμού: Μέθοδος αζωχρωμάτων: Σε δύο σύμμικτα υφάσματα με μαλλί (μπααραθέα στρατού χειμερινή και καλοκαιρινή) σε συγκέντρωση 95 και 274mg/Kg (Ημιποσοτική εκτίμηση-εμπειρικό μοντέλο 1) ή 715mg/Kg έως 2067mg/Kg (Ημιποσοτική εκτίμηση Εμπειρικό μοντέλο-2), μία μάλλινη κάλτσα, και ένα ύφασμα υποδήματος σε συγκέντρωση 4,3 και 6,2mg/Kg (Ημιποσοτική εκτίμηση-εμπειρικό μοντέλο 1) ή 33mg/Kg έως 47mg/Kg (Ημιποσοτική εκτίμηση Εμπειρικό μοντέλο-2).

Μέθοδος προσδιορισμού συγκέντρωσης: Εκχύλιση με ακετόνη και καμπύλη βαθμονόμησης με πρότυπη ουσία με σύστημα αέριας χρωματογραφίας GC-MS-MS: Βρέθηκε σε 26 δείγματα

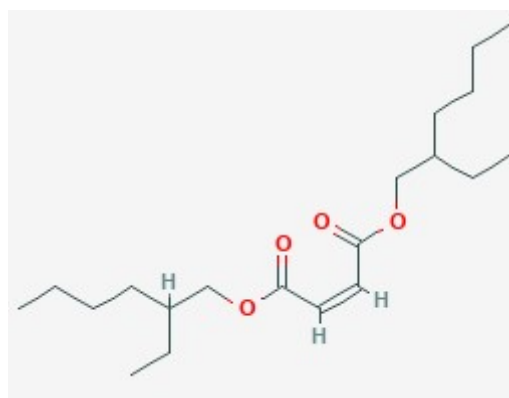
κλωστοϋφαντουργικών ειδών σε συγκεντρώσεις μεταξύ 0,12mg/Kg και 91mg/Kg. Οι μεγαλύτερες συγκεντρώσεις βρέθηκαν σε 2 μαγιό, 1 μαγιό παιδικό σε συγκέντρωση 91mg/Kg, και σε ένα μαγιό ενηλίκων σε συγκέντρωση 64mg/Kg.

Παρατηρούμε ότι σε είδη κλωστοϋφαντουργικά που στην σύνθεση τους περιέχουν μάλλινη ίνα βρίσκουμε υψηλές συγκεντρώσεις της ουσίας. Ο ερεθισμός που εμφανίζουν μερικοί άνθρωποι στο μαλλί ενδεχομένως δεν προέρχεται από το ίδιο το μαλλί αλλά από τα εντομοκτόνα και μυκητοκτόνα που προστίθενται για να το προστατεύσουν από την προσβολή παρασιτικών εντόμων. Σε πρόσφατη έρευνα του διεθνούς Συμβουλίου Μαλλιού έχει προκύψει ότι όχι μόνο το μαλλί δεν προκαλεί ερεθισμό-αλλεργία σε ανθρώπους με ευαίσθητα δέρματα, αλλά αντίθετα το εκλεκτής ποιότητας Superfine Merino μπορεί να ενδείκνυται για χρήση από ασθενείς με έκζεμα ¹⁸.

8.2.7 Δι(2αίθυλεξυλ)εστέρας του μηλεϊνικού οξέος Cas# 142-16-5

Η ουσία δεν έχει ταξινομηθεί κατά CLP αλλά έχει αξιολογηθεί από παρασκευαστές ως ερεθιστική του δέρματος τύπου 2, και ευαισθητοποιητική του δέρματος τύπου 1, και είναι ουσία που μπορεί να προκαλέσει αλλεργική αντίδραση κατά την επαφή με το ανθρώπινο δέρμα.

Μέθοδος προσδιορισμού συγκέντρωσης: Εκχύλιση με ακετόνη και καμπύλη βαθμονόμησης με πρότυπη ουσία-Σύστημα χρωματογραφίας GC-MS: Βρέθηκε σε 7 δείγματα (3-υποδήματα δερμάτινα, ή με δέρμα και πλαστικό και αφρώδη μέρη, 1 ζευγάρι δερμάτινα γάντια, 1 πορτοφόλι, 1 είδος οικιακής χρήσης (γάντι κουζίνας) σε συγκεντρώσεις από 4 έως 630mg/Kg. Η υψηλότερη συγκέντρωση 630 mg/Kg βρέθηκε σε δερμάτινα γάντια εργασίας. Υψηλή συγκέντρωση (15mg/Kg) προσδιορίστηκε επίσης σε δερμάτινο πορτοφόλι.



Εκχύλιση με ακετόνη και καμπύλη βαθμονόμησης με πρότυπη ουσία με σύστημα αέριας χρωματογραφίας GC-MS-MS: Βρέθηκε σε 19 δείγματα κλωστοϋφαντουργικών ειδών σε συγκεντρώσεις μεταξύ 0,12 mg/Kg και 23mg/Kg. Οι μεγαλύτερες συγκεντρώσεις βρέθηκαν σε 1 εσώρουχο και 1 μαγιό παιδικό σε συγκέντρωση 23mg/Kg, και σε συγκέντρωση 9mg/Kg αντίστοιχα.

8.3 Ουσίες που χρησιμοποιούνται για την εφαρμογή βαφών διασποράς

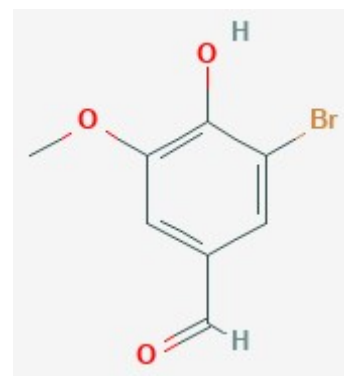
8.3.1 Βενζαλδεΰδες αλογονωμένες - Benzaldehyde, 3-bromo-4-hydroxy-5-methoxy- Cas#2973-76-4

Η ουσία μπορεί να χρησιμοποιηθεί σύμφωνα με την δημοσιευμένη πατέντα US patent , US 3962221A ¹⁹... για την εφαρμογή βαφών διασποράς του τύπου των Bisanil και για υφάσματα τύπου πολυεστέρα και χρωματισμούς από γαλάζιο έως κίτρινο..

Σύμφωνα με την ταξινόμηση που παρέχεται από εταιρείες στον ECHA στις κοινοποιήσεις CLP, η ουσία προκαλεί σημαντικό οφθαλμικό ερεθισμό (eye irritant 2), σοβαρό ερεθισμό του δέρματος (skin irritant 2), και μπορεί να προκαλέσει ευαισθητοποίηση του αναπνευστικού συστήματος.

Η ουσία έχει καταχωρηθεί στον κατάλογο για τα κριτήρια του Παραρτήματος III.

Με βάση την αξιολόγηση του Παραρτήματος III και ειδικά τα μοντέλα (QSAR, ISSCAN, VEGA (Q)SAR, CAESAR Mutagenicity model in VEGA, CAESAR skin sensitization in VEGA (Q) SAR, DART) η ουσία είναι ύποπτη ως καρκινογόνος, ύποπτη ως επικίνδυνη για το υδάτινο περιβάλλον, ύποπτη ως μεταλλαξιογόνος, ύποπτη για ανθεκτικότητα

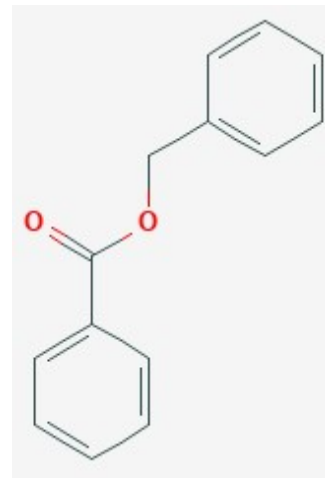


στο περιβάλλον:

Η απεικόνιση κατά SMILES της ουσίας είναι COC1=C(C(=CC(=C1)C=O)Br)O.

8.3.2 Βενζοϊκός βενζυλεστέρας, Benzyl benzoate, Cas # 120-51-4

Ο βενζοϊκός βενζυλεστέρας υπόκειται σε υποχρεωτική επισήμανση στα καλλυντικά προϊόντα σύμφωνα με τον κανονισμό (ΕΚ) αριθ. 1223/2009. Βρίσκεται στον κατάλογο 26 αλλεργιογόνων αρωμάτων. Ο βενζοϊκός βενζυλεστέρας φαίνεται να χρησιμοποιείται στα κλωστοϋφαντουργικά προϊόντα ως επιταχυντής της δράσης για την χρώση των υλικών από πολυεστέρα και πολυεστέρα / μαλλί ή ως υποκατάστατης χλωροβενζολίων και άλλων αρωματικών διαλυτών (διφαινύλια, φαινυλοξείδια κ.λπ.). που ταξινομούνται ως Ανθεκτικοί Περιβαλλοντικοί Επιμολυντές (Persistent Organic Pollutants). Η ουσία αυτή δεν έχει εγκριθεί στην Ευρώπη σύμφωνα με τον κανονισμό (ΕΕ) αριθ. 528/2012 (κανονισμός για τα βιοκτόνα) στην κατηγορία PT18 (εντομοκτόνα). Εντούτοις, ενδέχεται να χρησιμοποιείται εκτός της Ευρωπαϊκής Ένωσης ως βιοκτόνο κατά των ακάρεων κατά την παραγωγή, συσκευασία ή αποστολή εισαγόμενων αντικειμένων.



Η εν λόγω ουσία έχει ταξινομηθεί ως οξείας τοξικότητας κατηγορίας 4 από τον κανονισμό CLP. Ο βενζοϊκός βενζυλεστέρας προσδιορίστηκε στη βιοϊατρική μελέτη Anses, 2018²⁰ σε τρία είδη ανδρικών υποδημάτων και τρία νέα υποδήματα (που προκάλεσαν δερματική αλλεργία εξ'επαφής, ακόμη και αν η αντίδραση δεν προήλθε από τον βενζοϊκό βενζυλεστέρα) σε συγκεντρώσεις που κυμαίνονται από 13 έως 45 mg / kg (στα 885 mg / kg σε ένα δείγμα αλλά με υποψία εξωτερικής μόλυνσης). Ανιχνεύθηκε επίσης μετά από θερμική εκχύλιση σε οκτώ νέα υφαντουργικά είδη και 11 δείγματα που συμπεριλήφθηκαν στη βιοϊατρική μελέτη.

Σύμφωνα με τις πληροφορίες που παρατίθενται στον ιστότοπο Pubchem, ο βενζοϊκός βενζυλεστέρας είναι ένα από τα παλαιότερα παρασκευάσματα που χρησιμοποιούνται για τη θεραπεία της ψώρας. Η ψώρα είναι δερματική λοίμωξη που προκαλείται από τα ακάρεα *sarcoptes scabiei*. Χαρακτηρίζεται από έντονο κνησμό (ιδιαίτερα τη νύχτα), ερυθρές κηλίδες και μπορεί να οδηγήσει σε δευτερογενή λοίμωξη. Ο βενζοϊκός βενζυλεστέρας είναι θανατηφόρο για το συγκεκριμένο ακάρεο και θεωρείται αποτελεσματικό. Χρησιμοποιείται επίσης για τη θεραπεία της προσβολής από ψείρες στο κεφάλι και το σώμα. Ο βενζοϊκός βενζυλεστέρας δεν είναι η ενδεδειγμένη θεραπεία για ψώρα λόγω των ερεθιστικών ιδιοτήτων του.

Η απεικόνιση κατά SMILES της ουσίας είναι C1=CC=C(C(=C1)COC(=O)C2=CC=CC=C2

Στην παρούσα μελέτη ο βενζοϊκός βενζυλεστέρας βρέθηκε σε **12 δείγματα** (τούλι αποκριατικής παιδικής σχολής, νήμα πλεξίματος, κούκλα (εμπορική ονομασία 6) παιδική υφασμάτινη πορτοκαλί ύφασμα, φόρεμα για κούκλα χρώματος καφέ, εσώρουχο εμπορική ονομασία 3, και εσώρουχο εμπορική ονομασία 4, σε εσώρουχο ενηλίκων, σε μαγιό ενηλίκων και σε πάνινο χριστουγεννιάτικο αξεσουάρ) και σε συγκεντρώσεις μεταξύ 4,5 και 885mg/Kg. (Ημιποσοτική εκτίμηση 11,5mg/Kg έως 2196 mg/Kg).

Έγινε και **ποσοτική εκτίμηση** της περιεκτικότητας με εκχύλιση με ακετόνη και με καμπύλη βαθμονόμησης με πρότυπη ουσία. Η χρωματογραφική ανάλυση και επεξεργασία παρατίθεται στο Παράρτημα. Η ανάλυση έγινε σε **50 δείγματα κλωστοϋφαντουργικών** ((συνολικά πρόκειται για 77 υποδείγματα καθώς για κάποια από τα δείγματα υπάρχουν περισσότερα από ένα υποδείγματα, λόγω διαφορετικού χρωματισμού ή/και τύπου υφάσματος). Η ανάλυση έγινε με σύστημα αέριας χρωματογραφίας GC-MS και σύστημα αέριας χρωματογραφίας GC-MS-MS. Το όριο ανίχνευσης για το σύστημα GC-MS είναι 0.5mg/L (3μl εμβολιασμού) ή 5 mg/Kg υφάσματος, ενώ το όριο ανίχνευσης για το σύστημα GC-MS-MS είναι 0,01mg/L (1μl εμβολιασμού) ή 0,1 mg/Kg υφάσματος. Λόγω επιμολύνσεων των πολυμερών που χρησιμοποιούνται το όριο ανίχνευσης είναι **0,25mg/Kg** υφάσματος (βλέπε Παράρτημα). Μόνο σε 5 δείγματα η ουσία προσδιορίζεται κάτω του ορίου των

επιμολύνσεων. Στα υπόλοιπα δείγματα η ουσία βρίσκεται μεταξύ **0,29 mg/Kg και 486,6mg/Kg**. Η μεγαλύτερη συγκέντρωση βρίσκεται σε μαγιά ενηλίκων όπου προσδιορίστηκε συγκέντρωση 487mg/Kg.

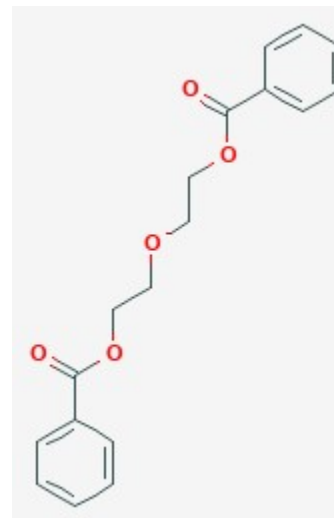
8.3.3 Diethylene glycol dibenzoate cas # 120-55-8

Η ουσία είναι πλαστικοποιητής και χρησιμοποιείται στη βιομηχανία των κλωστοϋφαντουργικών όπως και ο βενζοϊκός βενζυλεστέρας ως βοηθητικός παράγοντας για την βαφή των ειδών. Δεν παρουσιάζει την αλλεργιογόνο δράση που έχει ο βενζοϊκός βενζυλεστέρας. Δεν αφήνει την έντονη όξινη οσμή που αφήνει στα υφάσματα ο βενζοϊκός βενζυλεστέρας.

Η απεικόνιση κατά SMILES της ουσίας είναι C1=CC=C(C(=C1)C(=O)OCCOCCOC(=O)C2=CC=CC=C2

Η πρόβλεψη είναι ότι η ουσία είναι MH-μεταλλαξιογόνος με συνδυασμένη βαθμολογία 0,525 βασισμένη σε 4 μοντέλα, αλλά το αποτέλεσμα μπορεί να μην είναι αξιόπιστο. Θα πρέπει να ελεγχθεί και να δοθεί ιδιαίτερη βαρύτητα, στο γεγονός ότι η πρόβλεψη για ορισμένα μόρια παρόμοιας δομής που βρίσκονται στο σύνολο προσδιορισμού έχουν πειραματικές τιμές που διαφωνούν με την προβλεπόμενη τιμή. Η πρόβλεψη είναι ότι πρόκειται για καρκινογόνο ουσία, αλλά το αποτέλεσμα μπορεί να μην είναι αξιόπιστο. Η πρόβλεψη για ορισμένα μόρια παρόμοιας δομής που βρίσκονται στο σύνολο προσδιορισμού έχουν πειραματικές τιμές που διαφωνούν με την προβλεπόμενη τιμή.

Η ουσία έχει πρόσφατα αξιολογηθεί. Κράτος μέλος αξιολόγησης Λιθουανία²¹. Η ουσία χαρακτηρίστηκε ως μη ενέχουσα κινδύνους και δεν βρέθηκε να είναι ευαισθητοποιητής του δέρματος. Πραγματοποιήθηκε μελέτη για τον προσδιορισμό της πιθανότητας ευαισθητοποίησης του δέρματος σε ινδικά χοιρίδια (Dunkin-Hartley) της εξεταζόμενης ουσίας DEGDB.



Το DEGDB δεν παρουσίασε στοιχεία ευαισθητοποίησης του δέρματος (υπερευαισθησία κατά την επαφή μετά από προηγούμενη έκθεση) σε κανένα από τα ζώα στα οποία δοκιμάστηκε (Registration dossier, study report, 1998).

Η ουσία περιέχεται σε 3 δείγματα, σε ύφασμα σε παιδική παντόφλα, σε μαγιά ανδρικό, και σε φόδρα επενδύτη ψύχους, σε συγκεντρώσεις μεταξύ 448-567 mg/Kg ή μεταξύ 2355-2987 mg/Kg με βάση την ημιποσοτική εκτίμηση 2.

8.4 Ουσίες που χρησιμοποιούνται ως UV σταθεροποιητές- Θειαζόλες και Βενζοθειαζόλες και βενζοσουλφαναμίδια

Οι βενζοθειαζόλες είναι αρωματικές ετεροκυκλικές ενώσεις που χρησιμοποιούνται στην παραγωγή ελαστομερών κυρίως ως επιταχυντές του βουλκανισμού, και σε άλλες βιομηχανικές χρήσεις ως βιοκτόνα. Επίσης χρησιμοποιούνται στα υφάσματα ως σταθεροποιητές UV. Με βάση την εργασία των B. J. Brüscheweiler et al. 2014²², οι ουσίες αυτές μπορούν να διαπεράσουν τον φραγμό του δέρματος και να εισέλθουν στον ανθρώπινο οργανισμό. Οι βενζοθειαζόλες μπορεί να ανήκουν και στα βιοκτόνα και να προστίθενται στις υφάνσιμες ίνες για την κατεργασία τους για λόγους υγιεινής. Οι βενζοθειαζόλες που ανιχνεύονται στα υφάνσιμα σύμφωνα με την παραπάνω εργασία και είναι στην λίστα προτεραιοτήτων Α (καρκινογόνες-μεταλλαξιογόνες – τοξικές στην αναπαραγωγή), είναι η 2-amino-5-nitrothiazol (Cas # 121-66-4) η 2-amino-6-methoxybenzothiazol (cas# 1747-60-0), η 2-amino-6-nitrobenzothiazol (cas# 6285-57-0), και η 3-amino-5-nitro-2,1-benzisothiazol (cas# 14346-19-1).

Επίσης, στην εργασία των P. Herrero, et.al, 2014²³ διαπιστώνεται ότι οι βενζοτριαζόλες, βενζοθειαζόλες και βενζοσουλφαναμίδια, χρησιμοποιούνται για την παραγωγή αντικειμένων καθημερινής χρήσης, συμπεριλαμβανομένων, των υφασμάτων και δερμάτων, και ανιχνεύονται στο υδάτινο περιβάλλον και σε λύματα, απόθεσης, και υδατικά απόβλητα κατεργασίας βιομηχανικών μονάδων.

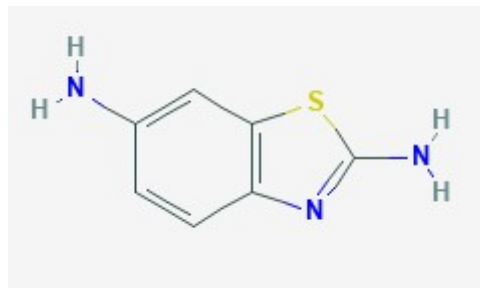
Ουσίες που βρίσκονται στα υφάνσιμα που μελετήθηκαν στην παρούσα εργασία είναι: 1,3-Benzothiazole-2,6-diamine (1 δείγμα), και η 2-Amino-5,6-dichloro-benzothiazole (14 δείγματα).

Μεταξύ των θειοζολών που βρέθηκαν είναι η 3(2H)-Isothiazolone, 2-octyl- (1 δείγμα).

8.4.1 1,3-Benzothiazole-2,6-diamine #5407-51-2 (συνώνυμο: 2,6 benzothiazole-diamine)

Σύμφωνα με την ταξινόμηση που παρέχεται από εταιρείες στον ECHA στις κοινοποιήσεις CLP, η ουσία προκαλεί σημαντικό οφθαλμικό ερεθισμό (eye irritant 2), σοβαρό ερεθισμό του δέρματος (skin irritant 2) και μπορεί να προκαλέσει ευαισθητοποίηση του αναπνευστικού συστήματος. (Η ουσία είναι καταχωρημένη μόνο με το cas number και όχι με το όνομά της όπως η γενική πρακτική).

Η απεικόνιση κατά SMILES της ουσίας είναι:
C1=CC2=C(C=C1N)SC(=N2)N



Η πρόβλεψη είναι ότι η ουσία είναι μεταλλαξιογόνος, αλλά το αποτέλεσμα υποδεικνύει κρίσιμες πτυχές, οι οποίες πρέπει να ελεγχθούν, όπως ότι ορισμένα μόρια παρόμοιας δομής που βρίσκονται στο σύνολο προσδιορισμού έχουν πειραματικές τιμές που διαφωνούν με την προβλεπόμενη τιμή. Η πρόβλεψη είναι ότι πρόκειται για καρκινογόνο ουσία, αλλά το αποτέλεσμα μπορεί να μην είναι αξιόπιστο. (P (Καρκινογόνο): 0,545 P (MH-Καρκινογόνο): 0,455.) Η πρόβλεψη είναι ότι πρόκειται για ευαισθητοποιητική ουσία, αλλά το αποτέλεσμα μπορεί να μην είναι αξιόπιστο. (O (Ενεργό): 0,960 (Ανενεργό): 0,04)

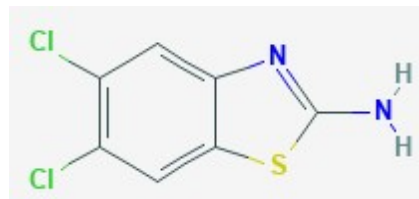
Η ουσία περιέχεται σε 1 δείγμα σε χριστουγεννιάτικη στολή για παιδιά, σε συγκέντρωση 44 mg/Kg ή 340mg/Kg με βάση την ημιποσοτική εκτίμηση 2.

8.4.2 5,6-dichlorobenzothiazol-2-amine cas #24072-75-1 (συνώνυμο: 2-Amino-5,6-dichloro-benzothiazole)

Σύμφωνα με την ταξινόμηση που παρέχεται από εταιρείες στον ECHA στις κοινοποιήσεις CLP, η ουσία είναι επιβλαβής σε περίπτωση κατάποσης.

Η ουσία **έχει** καταχωρηθεί στον κατάλογο του παραρτήματος III (Annex III) ουσιών που παράγονται μεταξύ 1-10 τόνους και είναι ύποπτες για καρκινογένεση, ή/και μεταλλαξιογένεση ή/και τοξικότητα στην αναπαραγωγή κατηγορίας 1A ή 1B.

Με βάση την αξιολόγηση του Παραρτήματος III και ειδικά τα μοντέλα (QSAR, ISSCAN, VEGA (Q)SAR, CAESAR Mutagenicity model in VEGA, CAESAR skin sensitization in VEGA (Q) SAR, DART) η ουσία είναι ύποπτη ως καρκινογόνος, ύποπτη ως επικίνδυνη για το υδάτινο περιβάλλον, ύποπτη ως μεταλλαξιογόνος, ύποπτη για ανθεκτικότητα στο περιβάλλον, ύποπτη ως τοξική για την αναπαραγωγή.



Η κανονική απεικόνιση SMILES της ουσίας είναι C1=C2C(=CC(=C1Cl)Cl)SC(=N2)N

Αναλυτικότερα, η πρόβλεψη είναι ότι η ουσία είναι μεταλλαξιογόνος, αλλά δίνεται ένδειξη ότι το αποτέλεσμα πρέπει να επαναξιολογηθεί, καθώς ορισμένα μόρια παρόμοιας δομής που βρίσκονται στο σύνολο πρόβλεψης (training set) έχουν πειραματικές τιμές που διαφωνούν με την προβλεπόμενη τιμή. Η πρόβλεψη είναι ότι πρόκειται για MH- καρκινογόνο ουσία, αλλά το αποτέλεσμα μπορεί να μην είναι αξιόπιστο. P (Καρκινογόνο): 0,408P (MH-Καρκινογόνο): 0,592. Η πρόβλεψη είναι ότι πρόκειται για ευαισθητοποιητική ουσία, αλλά το αποτέλεσμα μπορεί να μην είναι αξιόπιστο. O (Ενεργό): 0,990 (Ανενεργό): 0,01.

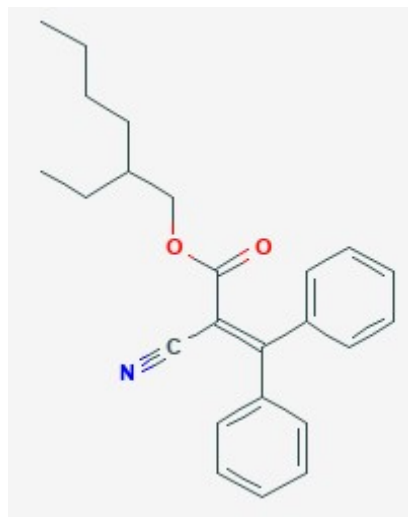
Η ουσία περιέχεται σε **14 δείγματα** (δύο υφάσματα φορεμάτων σε κούκλα, ένα ύφασμα διακοσμητικού μαξιλαριού, σε 2 χριστουγεννιάτικες στολές, σε 2 αποκριάτικες στολές, σε χριστουγεννιάτικα διακοσμητικά, μπότα, και σκούφο, σε ένα παιδικό εσώρουχο, σε ένα παιδικό μπλουζάκι σε ένα φουλάρι, σε συγκεντρώσεις μεταξύ 1,6-569mg/Kg ή μεταξύ 24-8416mg/Kg με βάση την ημιποσοτική εκτίμηση 2.

8.4.3 Octocrylene (cas # 6197-30-4)

Το οκτοκυρλένιο είναι οργανική ένωση που χρησιμοποιείται κυρίως ως συστατικό σε αντηλιακά και καλλυντικά. Πρόκειται για σταθεροποιητή της UV ακτινοβολίας. Είναι εστέρας που σχηματίζεται από την αντίδραση του 3,3-διφαινυλο-κυανο-ακρυλικού εστέρα με 2-αιθυλξανάλη. Είναι ξώδες, ελαιώδες υγρό που είναι διαυγές και άχρωμο.

Σύμφωνα με την ταξινόμηση που παρέχουν οι εταιρείες στον ECHA στις καταχωρίσεις REACH, η ουσία είναι πολύ τοξική για τους υδρόβιους οργανισμούς με μακροχρόνιες επιπτώσεις. Η ουσία είναι υπό αξιολόγηση από τον ECHA ως Ανθεκτική, Βιοσυσσωρευτική και Τοξική.

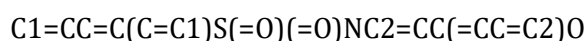
Η ουσία βρίσκεται **σε τρία από τα δείγματα** που εξετάστηκαν (σε ύφασμα σε παιδική παντόφλα, σε ύφασμα –σκούφος ξωτικού) σε συγκεντρώσεις 6 και 19 mg/Kg αντίστοιχα ή 161 και 499 mg/Kg με βάση την ημιποσοτική εκτίμηση 2.



8.4.4 Benzenesulfonamide, N-(3-hydroxyphenyl)- Cas# 59149-19-8

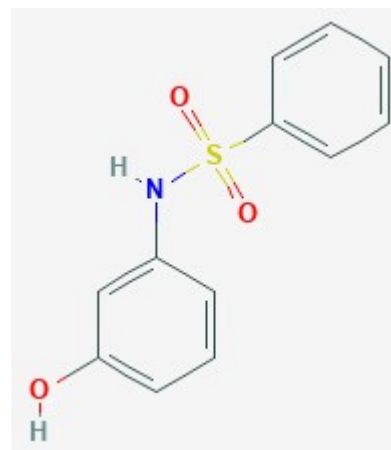
Σύμφωνα με την ταξινόμηση που παρέχουν οι εταιρείες στον ECHA στις ειδοποιήσεις CLP, η ουσία είναι επιβλαβής σε περίπτωση κατάποσης. AcuteTox. 4, SkinIrrit. 2, EyeIrrit. 2A, STOTSE 3.

Η απεικόνιση κατά SMILES είναι:



Η ουσία έχει καταχωρηθεί στον κατάλογο για τα κριτήρια του Παραρτήματος III.

Από τα μοντέλα του λογισμικού QSAR – VEGA προκύπτει: ότι η ουσία είναι ΜΗ-μεταλλαξιόγonos με συνδυασμένη βαθμολογία 0,65 βασισμένη σε 4 μοντέλα. Μοντέλο πρόβλεψης καρκινογένεσης (CAESAR) 2.1.9. Η πρόβλεψη είναι ότι η ουσία είναι καρκινογόνος με μη αξιόπιστη πρόβλεψη P (Carcinogen): 0.538 P (NON-Carcinogen): 0.462.



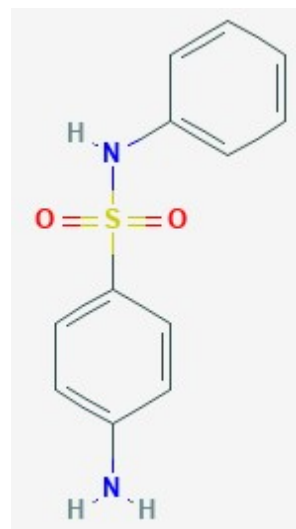
Μοντέλο πρόβλεψης καρκινογένεσης (ISS) 1.0.2: Η πρόβλεψη είναι ότι η ουσία είναι μη καρκινογόνος, αλλά το αποτέλεσμα δεν είναι αξιόπιστο. Μοντέλο ευαισθητοποίησης δέρματος (CAESAR) 2.1.6 και (IRFMN / JRC) 1.0.0: Η πρόβλεψη είναι ότι η ουσία είναι ευαισθητοποιητική του δέρματος, αλλά το αποτέλεσμα μπορεί να μην είναι αξιόπιστο. Η ουσία είναι ύποπτη ως επικίνδυνη για το υδάτινο περιβάλλον: # είναι ύποπτη ως μεταλλαξιογόνος, ύποπτη ως ανθεκτική στο περιβάλλον # ύποπτη ως τοξική για την αναπαραγωγή.

Η ουσία βρίσκεται **σε τέσσερα** από τα δείγματα που εξετάσθηκαν (σε δύο υφάσματα σε υπόδημα και παντόφλα, σε ένα φουλάρι, και σε φόδρα επενδύτη ψύχους) σε συγκεντρώσεις μεταξύ 26-395 mg/Kg ή μεταξύ 697-10720 mg/Kg με βάση την ημιποσοτική εκτίμηση 2.

8.4.5 Benzenesulfonamide, 4-amino-N-(phenyl)- Cas# 127-77-3

Η ουσία έχει καταχωρηθεί στον κατάλογο για τα κριτήρια του Παραρτήματος III.

Με βάση την αξιολόγηση του Παραρτήματος III και ειδικά τα μοντέλα (QSAR, ISSCAN, VEGA (Q)SAR, CAESAR Mutagenicity model in VEGA, CAESAR skin sensitization in VEGA (Q)SAR, DART). Η ουσία είναι ύποπτη ως καρκινογόνος (με βάση το μοντέλο ISSCAN), ενώ τα μοντέλα CAESAR, IRFMN/Antares, IRFMN/ISSCAN-CGX, προβλέπουν ότι είναι μη-καρκινογόνος. Είναι ύποπτη ως επικίνδυνη για το υδάτινο περιβάλλον, ύποπτη για ανθεκτικότητα στο περιβάλλον, δεν είναι εύκολα βιοαποικοδομήσιμη. Η ουσία είναι ύποπτη ως τοξική για την αναπαραγωγή. Η χρήση των δεδομένων της βιβλιοθήκης Developmental/Reproductive Toxicity library (PG) 1.1.0 προβλέπει ότι η ουσία είναι τοξική στην αναπαραγωγή με υψηλή αξιοπιστία. Η ουσία δεν προκαλεί ενδοκρινικές διαταραχές (μη-ενεργή ως προς την επίδραση στην προσάρτηση σε οιστρογόνα ή ανδρογόνα). Υπάρχει η πρόβλεψη ότι η ουσία είναι ευαισθητοποιητική του δέρματος (CAESAR 2.16 και IRFMN/JRC 1.0.0.), αλλά η πρόβλεψη μπορεί να μην είναι αξιόπιστη. Υπάρχει η πρόβλεψη με βάση 4 μοντέλα ότι είναι μη-μεταλλαξιόγόνος.



Η γραφή κατά SMILES της ουσίας είναι C1=CC=C(C=C1)NS(=O)(=O)C2=CC=C(C=C2)N

Η ουσία βρίσκεται σε τέσσερα από τα δείγματα που εξετάστηκαν (σε δέρμα νάπας, σε δέρμα γαντιών μηχανής, και δέρμα γαντιών εργασίας, και σε ένα παιδικό μπλουζάκι) σε συγκεντρώσεις μεταξύ 6 και 19 mg/Kg ή μεταξύ 12-37 mg/Kg με βάση την ημιποσοτική εκτίμηση 2.

8.4.6 Benzenesulfonamide, 2-methyl Cas 88-19-7

Η ουσία ανήκει στις καταχωρισμένες ουσίες του REACH με παραγωγή ≥ 10 μέχρι < 100 τόνους. Η ουσία χρησιμοποιείται στα ακόλουθα προϊόντα: μελάνια και τόνερ και χημικά εργαστηρίου, χρησιμοποιείται για την κατασκευή: χημικών και πλαστικών προϊόντων.

Σύμφωνα με την ταξινόμηση που παρέχουν οι εταιρείες στον ECHA στις ειδοποιήσεις CLP, αυτή η ουσία είναι επιβλαβής σε περίπτωση κατάποσης. AcuteTox. 4 (harmful if swallowed, harmful in contact with skin, SkinIrrit. 2, EyeIrrit. 2, STOTSE 3 (may cause respiratory irritation), Carc 1A (may cause cancer)). Η γραφή κατά SMILES της ουσίας είναι CC1=CC=CC=C1S(=O)(=O)N.

Σύμφωνα με το συνδυαστικό μοντέλο πρόβλεψης πρόκειται για μη-μεταλλαξιόγονο ουσία. Υπάρχει επίσης πειραματική τιμή για την ουσία, το αποτέλεσμα της είναι μη μεταλλαξιόγόνος. Υπάρχει πειραματική τιμή για την ουσία ότι είναι καρκινογόνος, ενώ η πρόβλεψη του μοντέλου CAESAR 2.1.9 είναι ότι η ουσία είναι μη-καρκινογόνος (P-carcinogen=0.36, P-non-carcinogen=0.64.) Το ίδιο και το μοντέλο Carcinogenicity model (ISS) 1.0.2 όπου η πρόβλεψη είναι μη-καρκινογόνος (δεν υπάρχουν δομικές διαμορφώσεις που εγείρουν ανησυχία). Το ίδιο για τα μοντέλα IRFMN/Antares 1.0.0, IRFMN/ISSCAN-CGX) 1.0.0. Σύμφωνα με το μοντέλο Developmental Toxicity model (CAESAR) 2.1.7 υπάρχει η πρόβλεψη ότι η ουσία είναι τοξική κατά την αναπαραγωγή. Για τα μοντέλα ενδοκρινικής διαταραχής, η ουσία είναι μη-δραστική δεν παρουσιάζει ροπή πρόσδεσης τους υποδοχείς οιστρογόνου, (Estrogen Receptor Relative Binding Affinity model (IRFMN)), αλλά και ανενεργή κατά την επίδραση της διαμεσολάβησης του υποδοχέα του οιστρογόνου, ή του ανδρογόνου (Estrogen – Androgen Receptor-mediated effect). Υπάρχει η πρόβλεψη ότι η ουσία είναι ευαισθητοποιητική του δέρματος αλλά η πρόβλεψη ενδέχεται να μην είναι αξιόπιστη (Skin Sensitization model (CAESAR) 2.1.6) ενώ αντίθετα είναι μη-ευαισθητοποιητική με χρήση του μοντέλου Skin Sensitization model (IRFMN/JRC) 1.0.0 αλλά πάλι με μικρή αξιοπιστία πρόβλεψης.

Βρέθηκε σε μία μπλούζα φωσφοριζέ - ντεγκραντέ σε υψηλή συγκέντρωση μεταξύ 125-1335 mg/Kg

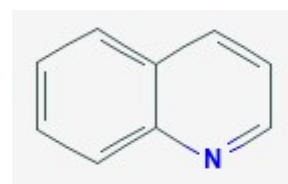
8.5 Ουσίες που χρησιμοποιούνται στις βαφές - Quinolines

Οι βασικές πηγές της κινολίνης στα κλωστοϋφαντουργικά προϊόντα είναι οι βαφικές ουσίες και συγκεκριμένα οι κυανιούχες βαφές για τις οποίες χρησιμοποιούνται ως πρόδρομες ουσίες τα 2 και 4 μέθυλ παράγωγά της κινολίνης. Εξαιτίας της τιμής του συντελεστή κατανομής οκτανόλης/νερού (Log K_{ow}=2,08) η ουσία μπορεί να απορροφηθεί από το ανθρώπινο δέρμα. Έχει αποδειχθεί ότι προκαλεί ερεθισμό του δέρματος και έχει προκαλέσει χρωμοσομικές ηπατικές μεταβολές σε πειραματόζωα (mice) και ο Οργανισμός Προστασίας Περιβάλλοντος των Ηνωμένων Πολιτειών της Αμερικής (EPA) έχει ταξινομήσει τις ουσίες αυτές στην κατηγορία B2, ουσία πιθανώς καρκινογόνα για τον ανθρώπινο οργανισμό.

Οι κινολίνες που ανιχνεύονται στα δείγματα που εξετάστηκαν είναι η κινολίνη (Cas #91-22-5), καθώς και ισομερής και ομόλογες της, μεταξύ των οποίων η μέθυλ-κινολίνη (Cas # 91-63-4), η αίθυλ-κινολίνη (Cas#1613-34-9) και η ίσοκινολίνη (Cas # 119-65-3).

8.5.1 Quinoline –Cas#91-22-5, MW = 129,16

Σύμφωνα με την αξιολόγηση από τον ECHA όπου υπάρχει εναρμονισμένη ταξινόμηση και επισήμανση: Η ουσία αυτή μπορεί να προκαλέσει καρκίνο, είναι τοξική για τους υδρόβιους οργανισμούς με μακροχρόνιες επιδράσεις, είναι επιβλαβής κατά την κατάποση, είναι επιβλαβής κατά την επαφή με το ανθρώπινο δέρμα, προκαλεί σοβαρό οφθαλμικό ερεθισμό (irritation), είναι ύποπτη για την πρόκληση γενετικών ανωμαλιών, και προκαλεί δερματικό ερεθισμό (irritation).



Σύμφωνα με τις καταχωρήσεις του REACH έχει γίνει Regulatory Management Option Analysis (RMOA) (Κανονιστική διαχείριση επιλογών ανάλυσης) από την Ιρλανδία με ημερομηνία 21 Μάιου 2015. Στην συγκεκριμένη τρισέλιδη έκθεση που είναι δημοσιευμένη στην ιστοσελίδα του REACH διαπιστώνεται ότι δεν υπάρχει αναγκαιότητα για ειδικά μέτρα σε αντικείμενα καθώς η συγκεκριμένη ουσία δεν βρίσκεται σε αντικείμενα ώστε να χρειάζεται ειδικά μέτρα. Προκύπτει ότι οι εκθέσεις που προκύπτουν κάτω από την διαδικασία RMOA δεν είναι αξιόπιστες.

Η κινολίνη έχει μπει στη λίστα των ελεγχόμενων ουσιών για τα αντικείμενα ρουχισμού και τα συναφή εξαρτήματα σύμφωνα με τον Κανονισμό (ΕΕ) 2018/1531 που τροποποιεί το παράρτημα XVII του κανονισμού (ΕΚ) αριθ. 1907/2006 καθώς προσθέτει την Καταχώρηση 72 και το Προσάρτημα 12 στο οποίο περιλαμβάνεται η κινολίνη και έχει τεθεί όριο 50mg/Kg (όριο συγκέντρωσης κατά βάρος).

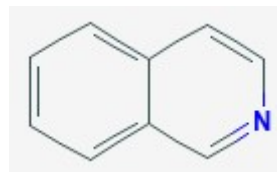
Η ουσία με βάση και την εργασία των Luongo, Thorsen and Ostman, 2014,²⁴ εμφανίζεται σε συνδυασμό με τα μέθυλο και διμέθυλο παράγωγά της και ισομερή της. Συγκεκριμένα περιλαμβάνονται οι ουσίες: 2-μεθυλο-κινολίνη, 4-μεθυλο-κινολίνη, 6-μεθυλο-κινολίνη, 7-μεθυλο-κινολίνη, 2,4-διμέθυλο-κινολίνη, 2,6-διμέθυλο-κινολίνη, ίσοκινολίνη, 1μέθυλο-ισοκινολίνη 3μέθυλο-ισοκινολίνη. Στην παραπάνω εργασία που περιελάμβανε 31 είδη ένδυσης προσδιορίστηκαν κινολίνες σε 29 από τα 31 είδη, με την κινολίνη να συνιστά το 50% της συνολικής ποσότητας κινολίνης-ισομερών και παραγώγων. Η ίσοκινολίνη ήταν το 13% της συνολικής ποσότητας κινολινών, και ακολουθούσε η 2 μέθυλο κινολίνη, με 7% της συνολικής ποσότητας, ενώ η 1-μέθυλο-ισοκινολίνη (με λιγότερο από 1%) ήταν η λιγότερο ευρισκόμενη κινολίνη. Η υψηλότερη συγκέντρωση που βρέθηκε στην παραπάνω εργασία ήταν 35,6mg/Kg ενδύματος. Επίσης το προφίλ των κινολινών ήταν παρόμοιο στα διαφορετικά δείγματα. Φαίνεται λοιπόν ότι οι κινολίνες δεν προστίθενται ως αμιγείς ουσίες αλλά ως μίγματα ισομερών χαμηλής καθαρότητας. Στην εργασία αυτή από τα 31 δείγματα προσδιορίζονται κινολίνη και ομόλογα και μέθυλο και διμέθυλο παράγωγα σε αξιόλογες συγκεντρώσεις (Κινολίνη μεταξύ 1,5 και 16,7mg/Kg, δηλαδή συνολική ποσότητα κινολινών στο πιο επιβαρυνόμενο δείγμα 34mg/Kg) σε 5 δείγματα (ποσοστό 16%), ενώ στα υπόλοιπα 26 δείγματα οι συγκεντρώσεις σε κινολίνη είναι μέχρι 0,16mg/Kg.

Στην παρούσα εργασία έγινε ποσοτική εκτίμηση της περιεκτικότητας με εκχύλιση με ακετόνη και με καμπύλη βαθμονόμησης με πρότυπη ουσία. Η ανάλυση έγινε σε **53 δείγματα υφασμάτων** (για κάποια από τα δείγματα υπάρχουν περισσότερα από δύο υποδείγματα –λόγω διαφορετικού χρωματισμού ή/και τύπου υφάσματος). Η ανάλυση έγινε με σύστημα αέριας χρωματογραφίας GC-MS

και σύστημα αέριας χρωματογραφίας GC-MS-MS. Το όριο ανίχνευσης για το σύστημα GC-MS είναι 0.4mg/L (3μl εμβολιασμού) ή 4mg/Kg υφάσματος, ενώ το όριο ανίχνευσης για το σύστημα GC-MS-MS είναι 0,01mg/L (1μl εμβολιασμού) ή 0,1mg/Kg υφάσματος. Μόνο σε έξι δείγματα η ουσία είναι κάτω του ορίου ανίχνευσης. Στα υπόλοιπα δείγματα η ουσία βρίσκεται μεταξύ **0,12mg/Kg και 163mg/Kg**. Οι μεγαλύτερες συγκεντρώσεις βρίσκονται στο κόκκινο ύφασμα στολής κλόουν 163mg/Kg, στο κόκκινο ύφασμα παιδικής στολής σπανιόλας 151mg/Kg, και σε πάνινο χριστουγεννιάτικο αξεσουάρ, 150mg/Kg. Στα δείγματα με υψηλή συγκέντρωση κινολίνης βρέθηκε να περιέχονται και οι άλλες ισομερείς ενώσεις και ακολουθούν το τυποποιημένο προφίλ κινολινών για το οποίο γίνεται λόγος στην εργασία των Luongo, Thorsen and Ostman, 2014.

8.5.2 IsoQuinoline –Cas#119-65-3

Δεν υπάρχει εναρμονισμένη ταξινόμηση από τον ECHA. Με βάση την ταξινόμηση που έχουν καταθέσει οι εταιρίες στον ECHA για την ταξινόμηση κατά REACH η ουσία είναι τοξική σε επαφή με το ανθρώπινο δέρμα, μπορεί να προκαλέσει καρκίνο, είναι επικίνδυνη κατά την κατάποση, προκαλεί σοβαρή οφθαλμική ερεθισμό, μπορεί να προκαλέσει μακροχρόνιες επιβλαβείς επιδράσεις σε υδρόβιους οργανισμούς, και προκαλεί δερματικό ερεθισμό (irritation)



Η ουσία δεν έχει καταχωρηθεί στο ANNEX III. Ενώ υπάρχει περιορισμός για την κινολίνη στον Κανονισμό (ΕΕ) 2018/1531 (50mg/Kg) δεν υπάρχει περιορισμός για την ισοκινολίνη. Θα πρέπει να αξιολογηθεί αν η ουσία θα πρέπει να δεχθεί παρόμοιους περιορισμούς με την ουσία κινολίνη, ή να προστεθεί σε ομαδικό περιορισμό με την ουσία κινολίνη.

Η απεικόνιση κατά SMILES είναι: C1=CC=C2C=NC=CC2=C1. Mutagenicity (Ames test) CONSENSUS model 1.0.3. Η πρόβλεψη είναι ότι η ουσία είναι μη μεταλλαξιογόνος, με επίδοση από το συνδυασμό των μοντέλων, 1, βασισμένο σε 3 πειραματικές τιμές (consensus score of 1). Η πρόβλεψη είναι ότι η ουσία είναι καρκινογόνος, αλλά το αποτέλεσμα δεν είναι αξιόπιστο.

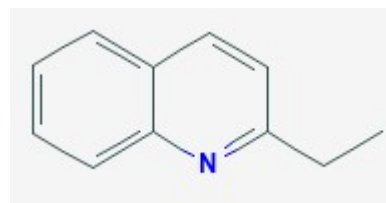
8.5.3 2-methylquinoline –Cas#91-63-4, MW 143.18

Δεν υπάρχει εναρμονισμένη ταξινόμηση από τον ECHA. Με βάση την ταξινόμηση που έχουν καταθέσει οι εταιρίες στον ECHA για την ταξινόμηση κατά REACH η ουσία είναι επιβλαβής αν καταποθεί, είναι επιβλαβής κατά την επαφή με το ανθρώπινο δέρμα, προκαλεί σοβαρό οφθαλμικό ερεθισμό, είναι ύποπτη να προξενήσει γενετικές ανωμαλίες, είναι επιβλαβής για τους υδρόβιους οργανισμούς με μακροχρόνιες επιδράσεις, και προκαλεί δερματικό ερεθισμό (irritation).

Η ουσία έχει καταχωρηθεί στο ANNEX III. Είναι ύποπτη ως μεταλλαξιογόνος, είναι ύποπτη ως ανθεκτική για το περιβάλλον, και είναι ύποπτη ως τοξική για την αναπαραγωγή. Ενώ υπάρχει περιορισμός για την κινολίνη στον Κανονισμό (ΕΕ) 2018/1531 (50mg/Kg) δεν υπάρχει περιορισμός για την 2-μέθυλκινολίνη. Θα πρέπει να αξιολογηθεί αν η ουσία θα πρέπει να δεχθεί παρόμοιους περιορισμούς με την ουσία κινολίνη, ή να προστεθεί σε ομαδικό περιορισμό με την ουσία κινολίνη.

8.5.4 2-ethylquinoline –Cas#1613-34-9

Σύμφωνα με την ταξινόμηση που παρέχουν οι εταιρίες στον ECHA κατά τις καταχωρήσεις CLP, η ουσία προκαλεί σοβαρό ερεθισμό των ματιών (eye irrit. 2a), προκαλεί ερεθισμό του δέρματος (skin irrit. 2) και μπορεί να προκαλέσει ερεθισμό του αναπνευστικού.



Η απεικόνιση κατά SMILES της ουσίας είναι:
CCC1=NC2=CC=CC=C2C=C1

Η πρόβλεψη από 4 μοντέλα είναι ότι η ουσία είναι μεταλλαξιογόνος με συνδυασμένη βαθμολογία 0,6 με βάση 4 μοντέλα. Η πρόβλεψη με το μοντέλο Carcinogenicity model (CAESAR) 2.1.9 είναι ότι είναι μη καρκινογόνος, με αξιόπιστη πρόβλεψη. Η πρόβλεψη είναι ότι η ουσία προκαλεί ευαισθητοποίηση του δέρματος (skin sensitization), αλλά η αξιολόγηση ενδεχομένως δεν είναι αξιόπιστη καθώς στο σύνολο

των ουσιών πρόβλεψης (training set) βρέθηκαν ουσίες με μέτρια συσχέτιση με την εξεταζόμενη ως προς τη δομή για τις οποίες υπήρχαν πειραματικές τιμές αξιολόγησης της δερματικής ευαισθητοποίησης.

Ενώ οι περιορισμοί που θα ισχύουν από την 20 Νοεμβρίου αφορούν την ουσία κινολίνη με όριο τα 50mg/Kg, η ουσία παρόμοιας δομής 2αίθυλκινολίνη βρίσκεται σε αρκετά δείγματα που εξετάστηκαν. Η ουσία βρέθηκε σε 7 δείγματα (στολή κλόουν, χριστουγεννιάτικη στολή, σε χριστουγεννιάτικο σκούφο, σε φορέματα για κούκλες, σε φουλάρι) σε συγκεντρώσεις μεταξύ 7-90mg/Kg ή μεταξύ 28-260 mg/Kg με βάση την ημιποσοτική εκτίμηση 2. Θα πρέπει να αξιολογηθεί αν η ουσία θα πρέπει να δεχθεί παρόμοιους περιορισμούς με την ουσία κινολίνη.

8.6 Ουσίες που προκαλούν ενδοκρινικές διαταραχές

8.6.1 Ουσία που προκαλεί ενδοκρινική διαταραχή –δισφαινόλη –Α

8.6.1.1) Βιβλιογραφική επισκόπηση μελετών δισφαινόλης-α σε αντικείμενα και νομοθετικά όρια

Η ουσία δισφαινόλη-α χρησιμοποιείται ως σταθεροποιητής σε πλαστικά αντικείμενα, ή αποτελεί το αρχικό μονομερές πολυκαρβονικών πολυμερών. Η ουσία βρίσκεται σε πολυκαρβονικά μπουκάλια –μπιμπερό για μωρά και βρέφη και έχουν τεθεί περιορισμοί στην χρήση και την μετανάστευση της ουσίας από υλικά σε επαφή με τρόφιμα. Επίσης χρησιμοποιείται στις εποξειδικές ρητίνες που αποτελούν την επίστρωση σε μεταλλικές κονσέρβες τροφίμων.

Επίσης, έχουν τεθεί περιορισμοί στην περιεκτικότητα σε δισφαινόλη-α σε θερμικό χαρτί (χαρτί αποδείξεων μηχανής). Επίσης με την Ευρωπαϊκή Οδηγία 2017/898²⁵ έχει περιοριστεί η μετανάστευση της δισφαινόλης-α από παιχνίδια από το όριο των **0,1mg/L σε 0,04mg/L**, και ο προσδιορισμός γίνεται με την εφαρμογή της σειράς προτύπων EN 71-10:2005²⁶, EN 71-9: 2005²⁷ και EN 71-11:2005²⁸. Στο πρότυπο αυτό προτείνεται να γίνει η εκχύλιση της ουσίας σε απιονισμένο νερό, όπου επιφάνεια 10cm² του παιχνιδιού εκχυλίζονται με 100ml νερού για περίοδο δοκιμής 1ώρας, και η ουσία προσδιορίζεται στο εκχύλισμα με υγρή χρωματογραφία και φθορισμομετρικό ανιχνευτή.

Στην εργασία των C. Freire et al, 2019²⁹ έγινε προσδιορισμός της δισφαινόλης-α σε 32 ζευγάρια καλτσών, για βρέφη και μωρά μέχρι 4 ετών, από 3 διαφορετικά καταστήματα. Για κάθε δείγμα δημιουργήθηκαν τρία υποδείγματα (για κάθε μία από τις περιοχές πέλματος, ποδιού, δαχτύλων). Η εκχύλιση έγινε με μίγμα διαλυτών ακετόνης/διχλωρομεθάνιο (1:4 v/v) και ο προσδιορισμός με σύστημα υγρής χρωματογραφίας και φασματογραφίας μάζας GC/Tandem/MS. Η αρχική εκχύλιση ήταν 0,5g υφάσματος σε 7,5ml μίγματος ακετόνης και διχλωρομεθανίου. Έγινε συμπύκνωση του εκχυλίσματος και η αναλογία υφάσματος/διαλύτη στο αναλυόμενο δείγμα ήταν 2g υφάσματος σε 1ml διαλύτη. Το όριο ανίχνευσης της δισφαινόλης-α με βάση το σύστημα και την αναλογία υφάσματος/διαλύτη εμβολιασμού είναι 0,7ng/g υφάσματος (ή 0,7μg/Kg υφάσματος ή **1,4μg/L διαλύτη**). Βρέθηκε δισφαινόλη-α στο 90,6% των δειγμάτων ενώ ξεπερνούσε το όριο σύμφωνα με το EN 71-9, 10, 11 που είναι 0,1ppm (αναλογία δείγματος 10cm² σε 100ml διαλύτη) σε ποσοστό 35,4%. Η συγκέντρωση της δισφαινόλης-α ήταν μεταξύ 75,6μg/Kg και 3736 μg/Kg από το κατάστημα 1 (τοπικοί παραγωγοί χαμηλού κόστους -local-low cost retailer), μεταξύ κάτω του ορίου ανίχνευσης και 27,6 μg/Kg από το κατάστημα 2 (διεθνής παραγωγός χαμηλού κόστους- international low cost retailer), και μεταξύ 4,44μg/Kg και 49,6 μg/Kg από το κατάστημα 3 (διεθνής παραγωγός υψηλότερης ποιότητας-higher quality international retailer).

8.6.1.2) Αποτελέσματα μελέτης προσδιορισμού δισφαινόλης-α στην παρούσα εργασία

Στην παρούσα εργασία έγινε ποσοτική εκτίμηση της περιεκτικότητας σε δισφαινόλη-α σε κλωστοϋφαντουργικά προϊόντα με εκχύλιση με ακετόνη και με καμπύλη βαθμονόμησης με πρότυπη ουσία. Η ανάλυση έγινε σε **50 δείγματα υφασμάτων** (συνολικά πρόκειται για 77 υποδείγματα καθώς για κάποια από τα δείγματα υπάρχουν περισσότερα από ένα υποδείγματα, λόγω διαφορετικού χρωματισμού ή/και τύπου υφάσματος). Η ανάλυση έγινε με σύστημα αέριας χρωματογραφίας GC-MS και σύστημα αέριας χρωματογραφίας GC-Tandem-MS. Το όριο ανίχνευσης για το σύστημα GC-Tandem-MS είναι 3μg/L (1μl εμβολιασμού), ενώ το όριο ποσοτικού προσδιορισμού είναι 9μg/L.

Προσδιορίζονται οι ουσίες ενδιαφέροντος μετά από εκχύλιση 1g υφάσματος με 10 ml ακετόνης. Όταν προσδιορίζεται δισφαινόλη-α μικρότερη από το όριο ποσοτικού προσδιορισμού, γίνεται επιπλέον συμπύκνωση των 10ml του εκχυλίσματος σε 1ml ακετόνη προκειμένου το όριο ανίχνευσης στο ύφασμα να ανάγεται σε **3μg/Kg υφάσματος**.

Η ουσία προσδιορίσθηκε σε 39 από τα 50 δείγματα υφασμάτων που αναλύθηκαν (Ποσοστό 78%). Σε 11 δείγματα η ουσία προσδιορίζεται κάτω του ορίου ανίχνευσης. Σε 10 δείγματα η ουσία προσδιορίζεται μεταξύ 0,05 και μικρότερη του 0,1mg/Kg, ενώ στα υπόλοιπα 29 δείγματα η ουσία βρίσκεται μεταξύ 0,1mg/Kg και 3,4mg/Kg. Επίσης, βρέθηκαν δύο πολύ υψηλές συγκεντρώσεις 70mg/Kg και 40mg/Kg. Οι μεγαλύτερες συγκεντρώσεις βρίσκονται σε χριστουγεννιάτικη στολή, σε συγκέντρωση **70mg/Kg** στο κόκκινο, και συγκέντρωση **40mg/Kg** στο πράσινο ύφασμά της. Επίσης, σε σκούφο ξωτικού στο κόκκινο και κίτρινο ύφασμα βρέθηκε η ουσία σε συγκέντρωση 3,4mg/Kg, και σε 1,5mg/Kg στο πράσινο ύφασμά της.

Περισσότερες πληροφορίες για την ανάπτυξη της μεθόδου, στοιχεία επαναληψιμότητας και προσδιοριζόμενες συγκεντρώσεις υπάρχουν στα Παραρτήματα της παρούσας εργασίας.

Η μέση συγκέντρωση στα παιδικά είδη (χωρίς να λαμβάνονται υπό όψιν οι υψηλές συγκεντρώσεις της χριστουγεννιάτικης στολής) είναι 0,388mg/Kg που βρίσκεται πολύ κοντά στην μέση συγκέντρωση που προσδιορίζεται στην εργασία των J. Xue et al 2017³⁰, όπου σε 77 δείγματα παιδικών ρούχων προσδιορίστηκε μέση συγκέντρωση της δισφαινόλης-α σε 0,366mg/Kg.

Η δισφαινόλη-α αναμένεται επίσης να βρίσκεται σε υφάσματα με θερμοχρωμικές ιδιότητες καθώς αποτελεί την βασική ουσία που προσδίδει τη συγκεκριμένη ιδιότητα στα λειτουργικά αυτά υφάσματα. Υπάρχει η εργασία των S.S. He et al³¹ αναλύθηκαν 12 δείγματα θερμοχρωμικών υφασμάτων και βρέθηκαν σε όλα υψηλές συγκεντρώσεις της δισφαινόλης-α μεταξύ 111 και 1426mg/Kg (οι 12 τιμές είναι (111, 143, 284, 441, 514, 567, 606, 608, 982, 1108, 1112, 1426 mg/Kg)

8.7 Πλαστικοποιητές

8.7.1 Φθαλικοί εστέρες

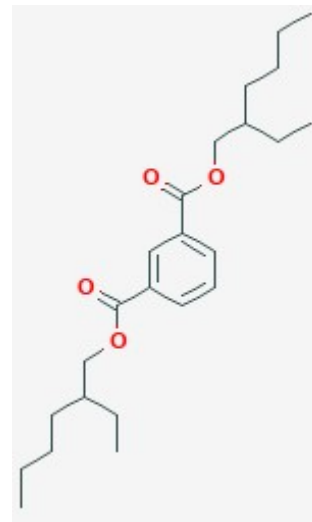
8.7.2 1,3-Benzenedicarboxylic acid, bis(2-ethylhexyl) ester Cas#137-89-3

Η ουσία δεν έχει εναρμονισμένη ταξινόμηση κατά CLP. Οι καταχωρίζοντες δηλώνουν ότι η ουσία μπορεί να προκαλέσει μακροχρόνιες βλαβερές επιπτώσεις στην υδρόβια ζωή και μπορεί να καταστρέψει την γονιμότητα και να προκαλέσει βλάβες στο έμβρυο .

Η ουσία έχει καταχωρηθεί στον κατάλογο του παραρτήματος III (Annex III) ουσιών που παράγονται μεταξύ 1-10 τόνους

- είναι ύποπτη για καρκινογένεση (τα μοντέλα CAESAR και ISS για την καρκινογένεση προβλέπουν ότι η ουσία είναι καρκινογόνος με υψηλή αξιοπιστία)
- ύποπτη ως τοξική στο υδάτινο περιβάλλον
- ύποπτη ως ανθεκτική στο περιβάλλον
- ύποπτη ως ευαισθητοποιητής του δέρματος (το μοντέλο CAESAR προβλέπει ότι η ουσία είναι ευαισθητοποιητική με μέτρια αξιοπιστία)
- ύποπτη ως τοξική στην αναπαραγωγή (το μοντέλο CAESAR προβλέπει ότι η ουσία είναι ευαισθητοποιητική με μέτρια αξιοπιστία).

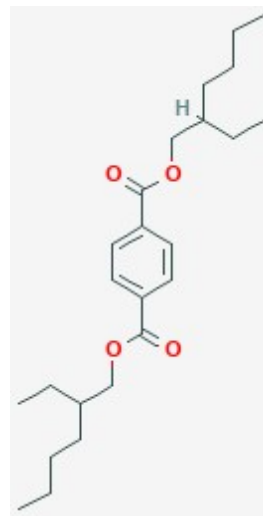
Η απεικόνιση κατά SMILES της ουσίας είναι CCCCC(CC)COC(=O)C1=CC(=CC=C1)C(=O)OCC(CC)CCCC



8.7.3 Bis(2-ethylhexyl) terephthalate Cas#6422-86-2

Η ουσία δεν έχει εναρμονισμένη ταξινόμηση κατά CLP. Οι καταχωρίζοντες δηλώνουν ότι η ουσία δεν εγείρει ανησυχίες. Η ουσία έχει χρησιμοποιηθεί ευρέως ως πλαστικοποιητής για να αντικαταστήσει τους φθαλικούς εστέρες που παρουσιάζουν μεγάλες ανησυχίες και κινδύνους. Η ουσία έχει υπαχθεί στην διαδικασία Risk Management Option Analysis, και αξιολογήθηκε από τη Γαλλία οπότε και εκδόθηκε η σχετική έκθεση³². Σύμφωνα με την έκθεση διαπιστώνεται ότι με τα διαθέσιμα δεδομένα η χρήση της ουσίας δεν εγκυμονεί κινδύνους για την υγεία ή το περιβάλλον. Το DEHTP δεν θεωρείται τοξικό για την αναπαραγωγή και δεν υπάρχουν κίνδυνοι για δράση ενδοκρινικής διαταραχής της ουσίας.

Ωστόσο, παραμένουν ορισμένες αβεβαιότητες. Συγκεκριμένα χρειάζονται επιπλέον πειραματικά δεδομένα ώστε να διαπιστωθεί η δράση της ουσίας ως PBT (απαιτούνται μελέτες για να διαπιστωθεί αν η ουσία είναι ανθεκτική στα ιζήματα και το έδαφος, και αν υπάρχει βιοσυσσώρευση της ουσίας στα υδρόβια σπονδυλωτά, και τοξικότητα στους επίγειους οργανισμούς).



Κατά δεύτερο λόγο, θα πρέπει να διερευνηθεί η επικινδυνότητα του 2-αιθυλεξανοϊκού οξέος, που είναι μεταβολίτης του DEHTP και που ταξινομείται ως Repro. 2 H361d, ως προς την τοξικότητα για το περιβάλλον. Το 2-αιθυλεξανοϊκό οξύ αξιολογείται από την Ισπανία στο πλαίσιο του REACH διαδικασία αξιολόγησης ουσιών (κατάλογος CoRAP 2012) και δεν απαιτείται επιπλέον δράση έως ότου η Ισπανία εκδώσει την αξιολόγησή της για τον μεταβολίτη και την επίδραση στο περιβάλλον. Όσον αφορά την ανθρώπινη υγεία, δεν υπάρχουν ενδείξεις ότι το 2-EHA σχηματίζεται κατά τη διάρκεια του μεταβολισμού DEHTP, και ως εκ τούτου δεν αναμένεται να δημιουργήσει κίνδυνο.

Συμπερασματικά, με βάση αυτές τις πληροφορίες, και λαμβάνοντας υπόψη ότι το DEHTP έχει αναπτυχθεί ως υποκατάστατο των φθαλικών ενώσεων πλαστικοποιητών (DEHP 1,2-Benzenedicarboxylic acid, bis(2-ethylhexyl) ester), η Χώρα μέλος Γαλλία που διεξάγει την αξιολόγηση πιστεύει ότι με τα μέχρι στιγμής διαθέσιμα δεδομένα, το DEHTP δεν απαιτεί περαιτέρω διαχείριση κινδύνων. Ωστόσο, η αξιολόγηση του DEHTP μπορεί να επανεξεταστεί ανάλογα με το αποτέλεσμα της αξιολόγησης του μεταβολίτη (2-αιθυλεξανοϊκό οξύ) από την Ισπανία.

Η απεικόνιση κατά SMILES της ουσίας είναι CCCCC(CC)COC(=O)C1=CC=C(C=C1)C(=O)OCC(CC)CCCC.

8.8 Αρωματικές αμίνες ελεγχόμενες από τον κανονισμό REACH και άλλες εκτός των ελεγχόμενων από το REACH

Η χρήση των αρωματικών αμινών στην βιομηχανία της κλωστοϋφαντουργίας συνδέεται με τη χρήση των αζωχρωμάτων που είναι οι σύνθετες ουσίες που αποτελούν τις πρόδρομες τους. Με την είσοδο του βαφικού χρώματος στον οργανισμό οι αζωχρωστικές μεταβολίζονται από τον οργανισμό και μετατρέπονται σε αρωματική αμίνη. Άλλη οδός για αζωχρώματα που δεν απορροφούνται από το ανθρώπινο δέρμα είναι μέσω της δράσης των βακτηρίων της ανθρώπινης επιδερμίδας που μεταβολίζουν της αζωχρωστικές σε αρωματικές αμίνες που με ευκολία διαπερνούν το δέρμα. Διάφορες μελέτες έχουν δείξει την δράση της καρκινογένεσης που μπορούν να έχουν οι ουσίες στον ανθρώπινο οργανισμό. Επίσης άλλη δράση των αρωματικών αμινών είναι η αλλεργιογόνος δράση. Έχει θεσπιστεί ο περιορισμός στον Κανονισμό 1907/2006 για τις 22 αμίνες που έχουν χαρακτηριστεί ως καρκινογόνες. Όμως τα τελευταία χρόνια ανιχνεύονται και άλλες αρωματικές αμίνες πέραν των 22 αμινών του Καταλόγου REACH

Στην Ενότητα 10, Παράρτημα-1 Ανάπτυξη μεθόδου στο σύστημα αέριας χρωματογραφίας GC/MS και GC/MS/MS, παρατίθεται η μεθοδολογία ανάπτυξης μεθόδου προσδιορισμού των αρωματικών αμινών του Κανονισμού REACH σε σύστημα χρωματογραφίας GC-MS, και σε σύστημα GC-MS/MS. Κατά την περίοδο της μελέτης βρέθηκε μόνο ένα δείγμα μπλούζας παιδικής που είχε αρωματικές αμίνες που ανήκουν στον πίνακα των ελεγχόμενων (βενζιδίνη, και 3,3'-διμέθοξυ βενζιδίνη) άνω των ορίων του Κανονισμού. Βρέθηκε ένα δείγμα να περιέχει ισομερή ένωση της όρθο-ανισιδίνης, την πάρα-ανισιδίνη,

σε συγκέντρωση 30mg/Kg, και βρέθηκε, και ένα δείγμα χριστουγεννιάτικος σκούφος με κόκκινο και πράσινο χρώμα όπου στο πράσινο χρώμα προσδιορίστηκε όρθο-τολουιδίνη σε συγκέντρωση κοντά στο νομοθετικό όριο.

Στις ακόλουθες παραγράφους παρατίθενται οι ουσίες -αρωματικές αμίνες που προσδιορίζονται με μεγάλη συχνότητα και υψηλές συγκεντρώσεις, εκτός των ελεγχόμενων 22 αρωματικών αμινών του Κανονισμού REACH.

Οι αρωματικές αμίνες μπορούν να καταταγούν σε δύο μεγάλες κατηγορίες, ως ουσίες **πρώτης προτεραιότητας, λίστα Α**, που έχουν ενδείξεις ότι προκαλούν καρκινογένεση, είναι μεταλλαξιογόνες, ή προκαλούν, και ουσίες δεύτερης προτεραιότητας, λίστας Β.

Στην λίστα Β, δεύτερης προτεραιότητας, εντάσσονται ουσίες που μπορεί να προκαλέσουν ευαισθητοποίηση κατά την δερματική επαφή. Η ευαισθητοποίηση κατά την δερματική επαφή παρατηρείται ιδίως στις ουσίες που περιέχουν τον δεσμό της πάρα-φαινυλενοδιαμίνης (p—phenylenediamine). Ο δεσμός της πάρα-φαινυλενοδιαμίνης, επάγει θετική αντίδραση κατά την Τοπική Δοκιμασία στους Λεμφαδένες (PPD induced a positive LLNA (local lymphnode assay) response), και επίσης παρατηρείται ότι η ενεργοποίηση του δεντρικού κυττάρου (dendritic cell) γίνεται όταν η πάρα-φαινυλενοδιαμίνη έχει χημικά προ-οξειδωθεί, ή μετά την έκθεση σε οξυγόνο. Η παρατήρηση αυτή υπάρχει στην εργασία των P. Aeby, et al. 2009³³. Το κέντρο Ελέγχου και Πρόληψης ασθενειών των ΗΠΑ (Centers for Disease Control and Prevention) έχει κατατάξει την ουσία ως ερεθιστική και ευαισθητοποιητική και έχει επισημάνει την ουσία με την ακόλουθη επισήμανση SK: DIR (IRR)-SEN.

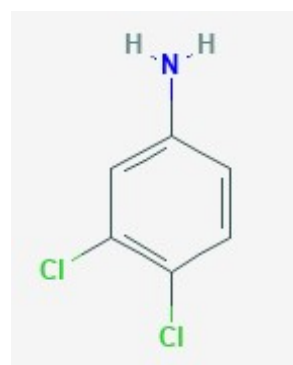
Το πρόθεμα DIR υποδεικνύει μη ανοσοποιητικά επαγόμενες άμεσες επιπτώσεις της χημικής ουσίας στο δέρμα, ή κοντά στο σημείο επαφής, που περιλαμβάνει διάβρωση, έναρξη ερεθισμού, κηλίδωση, ξάσπρισμα, και προσβολή της ακεραιότητας τους φραγμού της επιδερμίδας. (IRR), η υποσημείωση στην σημείωση DIR, υποδεικνύει ότι η χημική ουσία είναι ερεθιστική του δέρματος. Το πρόθεμα SEN υποδεικνύει ότι η έκθεση του δέρματος στην χημική ουσία μπορεί να προκαλέσει ή να συνεισφέρει στην έναρξη της Εξ' επαφής Αλλεργικής Δερματίτιδας, ή άλλης ανοσοποιητικά επαγόμενης αντίδρασης όπως υπερ-ευαισθητοποίησης των αεραγωγών (άσθμα).

Οι ουσίες στις παραγράφους 8.8.1-8.8.8 είναι ουσίες πρώτης προτεραιότητας.

Ενώ οι ουσίες δεύτερης προτεραιότητας παρατίθενται στις παραγράφους 8.8.9-8.8.16.

8.8.1 3,4-dichloroaniline –Cas#95-76-1

Σύμφωνα με την αξιολόγηση από τον ECHA. Εναρμονισμένη ταξινόμηση και επισήμανση: Είναι τοξική κατά την κατάποση, σε επαφή με το δέρμα, και κατά την εισπνοή, πολύ τοξική στο υδρόβιο περιβάλλον, με μακροχρόνια επίδραση, προκαλεί σοβαρή οφθαλμική βλάβη, και μπορεί να προκαλέσει αλλεργική δερματική αντίδραση. Έχει αξιολογηθεί για να ενταχθεί στις ουσίες άκρως ανθεκτικών και βιοσυσσωρευσιμων ουσιών (αΑαΒ) (very persistent and very bioaccumulative (vPvB)). Δεν πληροί τα κριτήρια για να ενταχθεί στις ΑΒ, ή στις αΑαΒ ουσίες (Αναβάλλεται η εξαγωγή συμπεράσματος, καθώς ενώ η ουσία είναι ύποπτη ως ανθεκτική, βιοσυσσωρεύσιμη και τοξική ή και άκρως ανθεκτική και βιοσυσσωρεύσιμη προς το παρόν δεν είναι εφικτό να ζητηθούν επιπλέον δεδομένα για να εξαχθεί το τελικό συμπέρασμα καθώς η ουσία παράγεται σε πολύ χαμηλές ποσότητες.)



Περιορισμένα δεδομένα γενotoξικότητας κατέληξαν σε αντικρουόμενα αποτελέσματα (positive sister chromatide exchange test, evidence of induction of spindle damage, negative micronucleous test), δεν υπήρχε μελέτη πρόκλησης καρκινογένεσης (CSTEE, 2003).

Η απεικόνιση κατά SMILES της ουσίας είναι: C1=CC(=C(C=C1N)Cl)Cl

Η πρόβλεψη για την ουσία είναι ότι είναι ΜΗ-μεταλλαξιόγόνος και ΜΗ-καρκινογόνος (με καλή αξιοπιστία). Η πρόβλεψη είναι ότι η ουσία είναι ευαισθητοποιητική του δέρματος, αλλά το λογισμικό δίνει ένδειξη ότι το αποτέλεσμα θα πρέπει να επαναξιολογηθεί καθώς η ακρίβεια πρόβλεψης για παρόμοια μόρια που περιελήφθησαν στο σύνολο πρόβλεψης (training set) έχουν πειραματικές τιμές που δεν συμπίπτουν με τις προβλέψεις (valueO(Active): 0.89 O (Inactive): 0.12).

Η ουσία περιέχεται σε **3 δείγματα** (στολή κλόουν, φουλάρι, παιδικό εσώρουχο), σε συγκεντρώσεις μεταξύ 3-44 mg/Kg ή μεταξύ 17-180 mg/Kg με βάση την ημιποσοτική εκτίμηση 2.

8.8.2 2,5-dichloroaniline –Cas#95-82-9

Δεν υπάρχει εναρμονισμένη ταξινόμηση από τον ECHA. Με βάση την ταξινόμηση που έχουν καταθέσει οι εταιρίες στον ECHA για την ταξινόμηση κατά REACH η ουσία είναι επιβλαβής κατά την κατάποση, είναι τοξική κατά την επαφή με το δέρμα, είναι τοξική αν εισπνευσθεί, είναι πολύ τοξική στους υδρόβιους οργανισμούς, και μπορεί να προκαλέσει καταστροφές σε όργανα μετά από μακροχρόνια και επαναλαμβανόμενη έκθεση. Η ουσία δεν έχει καταχωρηθεί στο Παράρτημα III.

8.8.3 P-nitro aniline – Cas # 100-01-6

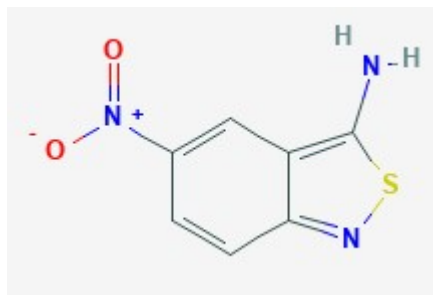
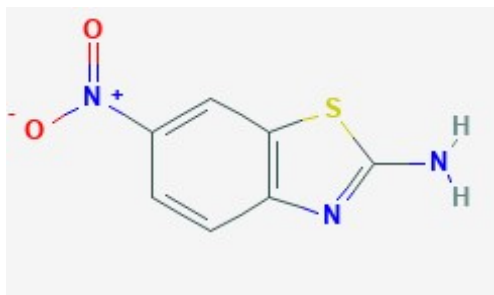
Η ουσία αυτή έχει εναρμονισμένη ταξινόμηση κατά τα ακόλουθα χαρακτηριστικά διακινδύνευσης (points of concern) Sfo=0.02 l/(mg/kg bw/day) (US EPA) Significant increase in hepatic haemangiosarcoma in male mice (NTP, 1993), Dutch Health council (2008) recommended to classify it as suspected human carcinogen. Περιέχεται στα ακόλουθα συνθετικά χρώματα C.I. Acid Black, Brown, Disperse Orange 1.1, 3, 25, 29,31, 33, 49, 73, 80, Red 1, 2,17,19,74, 135,278, Mordant Orange 1.

Η ουσία βρίσκεται σε δύο δείγματα αποκριάτικη στολή, και ύφασμα σε δερμάτινα γάντια γυμναστηρίου σε συγκεντρώσεις 22 και 48mg/Kg αντίστοιχα, ή 186 και 400mg/Kg χρησιμοποιώντας την ημιποσοτική εκτίμηση 2. Η ουσία βρίσκεται κυρίως σε δερμάτινα είδη, ειδικότερα βρέθηκε σε Δερμάτινο παιδικό υπόδημα-μποτάκι, Δέρμα κατεργασμένο νάπα γλώσσας, Δέρμα νάπα φυσικού προσώπου, δέρμα σε υποδήματα, δερμάτινα γάντια μηχανής με δέρμα ύφασμα πλαστικό, Δερμάτινα γάντια εργασίας με εσωτερικό ύφασμα, Δερμάτινο παιδικό υπόδημα, - δέρμα άνω μέρους, Δερμάτινη ζώνη με τρία στρώματα-χαρτόπετσο. Οι συγκεντρώσεις της ουσίας στα δέρματα είναι μεταξύ 19 και 120mg/Kg ή χρησιμοποιώντας την ημιποσοτική εκτίμηση 2 μεταξύ 96,3 και 2305mg/Kg.

8.8.4 5,6-dichlorobenzothiazol-2-amine cas #24072-75-1 (other name: 2-Amino-5,6-dichloro-benzothiazole)

Αναλυτικά οι προσδιορισμοί για την ουσία παρατίθεται στην παράγραφο για τις βενζοθειαζόλες. (Παράγραφος 8.4.2)

Η ουσία είναι παρόμοιας δομής με τις ουσίες 2-amino-6-nitrobenzothiazolcas#6285-57-0 και 3-amino-5-nitro-2,1-benzisothiazolcas # 14346-19-1 που είναι στις ουσίες της λίστας πρώτης προτεραιότητας.

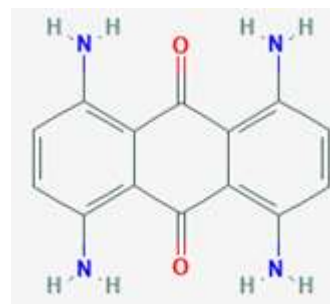


2-amino-6-nitrobenzothiazol cas#6285-57-0 3-Amino-5-nitro-2,1-benzisothiazole cas # 14346-19-1

8.8.5 1,4,5,8-Tetraaminoanthraquinone; C.I. Disperse Blue 1 Cas# 2475-45-8

Στον Κανονισμό 2018/1513 της 10 Οκτωβρίου 2018 έχει επιβληθεί περιορισμός στην ουσία 1,4,5,8-Tetraaminoanthraquinone; C.I. Disperse Blue 1 Cas#2475-45-8 με περιορισμό στη συγκέντρωση 50mg/Kg.

Παρόμοιες ουσίες με την ίδια βασική δομή βρέθηκαν σε 5 δείγματα όπως φαίνεται στις παρακάτω παραγράφους.



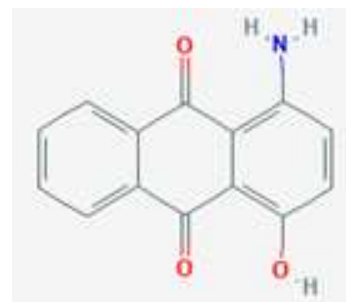
8.8.6 9,10-Anthracenedione, 1-amino-4-hydroxy, synonym: Disperse Red 15- Cas# 116-85-8

Η ουσία δεν έχει εναρμονισμένη ταξινόμηση κατά CLP. Η ουσία έχει καταχωρηθεί στον κατάλογο του παραρτήματος III (Annex III) ουσιών που παράγονται μεταξύ 1-10 τόνους και είναι ύποπτες για καρκινογένεση, ή/και μεταλλαξιογένεση ή/και τοξικότητα στην αναπαραγωγή κατηγορίας 1Α ή 1Β.

Η απεικόνιση κατά SMILES της ουσίας είναι: C1=CC=C2C(=C1)C(=O)C3=C(C=CC(=C3C2=O)O)N

Η ουσία είναι ύποπτη ως καρκινογόνος: Το μοντέλο καρκινογένεσης ISS στην πλατφόρμα της VEGA (Q) SAR προβλέπει ότι η χημική ουσία είναι καρκινογόνος (καλή αξιοπιστία) # είναι ύποπτη ως επικίνδυνη για το υδάτινο περιβάλλον (μέτρια αξιοπιστία)

Ύποπτη ως μεταλλαξιογόνος: Το μοντέλο μεταλλαξιογένεσης CAESAR και το μοντέλο ISSSTY στην πλατφόρμα VEGA (Q) SAR και προβλέπει ότι η χημική ουσία είναι μεταλλαξιογόνος (καλή αξιοπιστία). Επίσης το μοντέλο μεταλλαξιογένεσης KNN και το SARPY έχει πειραματική τιμή ότι η ουσία είναι μεταλλαξιογόνος.



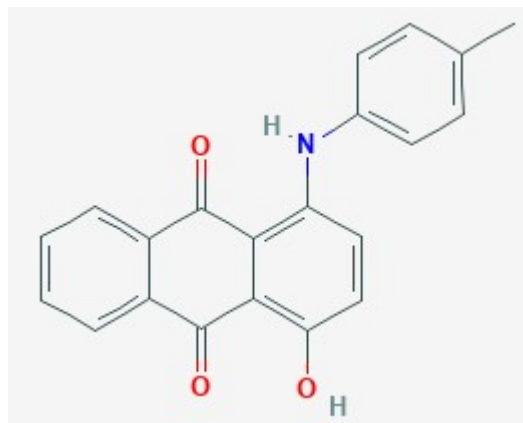
#Ύποπτη ως ανθεκτικοί επιμολυντές στο περιβάλλον, η ουσία δεν είναι άμεσα βίο αποικοδομήσιμη σύμφωνα με το μοντέλο (IRFMN) και την Δανέζικη βάση δεδομένων # Ύποπτη ως ευαισθητοποιητική της αναπνευστικής οδού # Ύποπτη ως τοξική για αναπαραγωγή: Το μοντέλο τοξικότητας για την ανάπτυξη-αναπαραγωγή του CAESAR στην πλατφόρμα VEGA (Q) SAR προβλέπει ότι η ουσία είναι τοξική στην αναπαραγωγή (καλή αξιοπιστία). Η πρόβλεψη είναι ότι η ουσία είναι ευαισθητοποιητής του δέρματος, αλλά το αποτέλεσμα μπορεί να μη είναι αξιόπιστο. O(Active): 0.87O(Inactive): 0.13.

Η ουσία βρίσκεται σε 1 δείγμα αποκριτικής στολής κλόουν, σε συγκέντρωση 10mg/Kg ή 50 mg/Kg με βάση την ημιποσοτική εκτίμηση 2.

8.8.7 1-hydroxy-4-(p-toluidine)anthraquinone cas#81-48-1

Η ουσία δεν έχει εναρμονισμένη ταξινόμηση κατά CLP. Οι καταχωρίζοντες δηλώνουν ότι η ουσία μπορεί να προκαλέσει μακροχρόνιες βλαβερές επιπτώσεις στην υδρόβια ζωή και μπορεί να προκαλέσει αλλεργική δερματική αντίδραση. Η ουσία έχει καταχωρηθεί στον κατάλογο του παραρτήματος III (Annex III) ουσιών που παράγονται μεταξύ 1-10 τόνους και είναι ύποπτες για καρκινογένεση, ή/και μεταλλαξιογένεση ή/και τοξικότητα στην αναπαραγωγή κατηγορίας 1Α ή 1Β.

Χρήσεις της ουσίας: προϊόντα επικάλυψης, δακτυλομπογιές, μελάνια και τόνερ, πολυμερή, προϊόντα επεξεργασίας δέρματος, χημικά χαρτιού και βαφές και



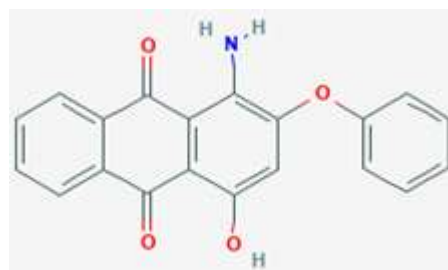
προϊόντα και βαφές επεξεργασίας υφασμάτων.

Η ουσία είναι ύποπτη ως καρκινογόνος: Το μοντέλο καρκινογένεσης ISS στην πλατφόρμα SAR της VEGA (Q) προβλέπει ότι η χημική ουσία είναι καρκινογόνος (καλή αξιοπιστία) # Ύποπτη ως μεταλλαξιογόνος: Το μοντέλο μεταλλαξιογένεσης CAESAR και το μοντέλο ISS στην πλατφόρμα SARPY VEGA (Q) προβλέπει ότι η χημική ουσία είναι μεταλλαξιογόνος (καλή αξιοπιστία). # Ύποπτη ως ευαισθητοποιητική της αναπνευστικής οδού: Το σχετικό λογισμικό δίνει προειδοποίηση για ευαισθητοποίηση του αναπνευστικού # Ύποπτη ως τοξική στην αναπαραγωγή: Το σχετικό λογισμικό DART v.1.0 δίνει προειδοποίηση για τοξικότητα στην αναπαραγωγή. Το μοντέλο τοξικότητας για την ανάπτυξη του CAESAR στην πλατφόρμα VEGA (Q) SAR προβλέπει ότι η ουσία είναι τοξική (μέτρια αξιοπιστία)

Η ουσία βρίσκεται σε 1 δείγμα ύφασμα κούκλας σε συγκέντρωση 221mg/Kg ή 1009mg/Kg με βάση την ημιποσοτική εκτίμηση 2.

8.8.8 9,10-Anthracenedione, 1-amino-4-hydroxy-2-phenoxy-, synonym: CI Disperse Red 60- Cas# 17418-58-5

Η ουσία δεν έχει εναρμονισμένη ταξινόμηση κατά CLP. Οι καταχωρίζοντες δηλώνουν ότι η ουσία μπορεί να προκαλέσει αλλεργική δερματική αντίδραση. Η πλειονότητα των καταχωρίζοντων δηλώνει ότι η ουσία είναι ευαισθητοποιητική του δέρματος. Η κανονική απεικόνιση κατά SMILES είναι C1=CC=C(C(=C1)OC2=C(C3=C(C(=C2)O)C(=O)C4=CC=CC=C4C3=O)N



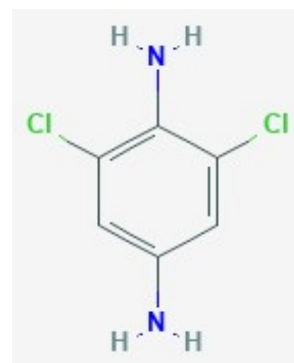
Η πρόβλεψη είναι ότι η ουσία είναι μεταλλαξιογόνος με ταύτιση των αποτελεσμάτων βασισμένων σε 3 πειραματικές τιμές. Η πρόβλεψη είναι ότι η ουσία είναι καρκινογόνος αλλά το αποτέλεσμα μπορεί να μην είναι αξιόπιστο. Το μοντέλο πρόβλεψης για την ευαισθητοποίηση του δέρματος (CAESAR) 2.1.6 δίνει θετική πρόβλεψη, αλλά το αποτέλεσμα μπορεί να μην είναι αξιόπιστο, ενώ το μοντέλο πρόβλεψης Skin Sensitization model (IRFMN/JRC) 1.0.0 δίνει αρνητική πρόβλεψη, και πάλι με χαμηλή αξιοπιστία.

Η ουσία βρίσκεται σε 2 δείγματα (ύφασμα παιδικού παπουτσιού παντόφλας, και νήμα πλεξίματος) σε συγκεντρώσεις 730 και 650mg/Kg ή 6704 και 5402 mg/Kg με βάση την ημιποσοτική εκτίμηση 2.

8.8.9 1,4-Benzenediamine, 2,6-dichloro- (synonym: 2,6-dichlorobenzene-1,4-diamine) cas #609-20-1

Για την ουσία δεν υπάρχει εναρμονισμένη ταξινόμηση από τον ECHA. Με βάση την ταξινόμηση που έχουν καταθέσει οι εταιρίες στον ECHA για την ταξινόμηση κατά REACH η ουσία είναι επιβλαβής κατά την κατάποση, προκαλεί σοβαρό οφθαλμικό ερεθισμό, είναι ύποπτη ότι προκαλεί καρκίνο, και μπορεί να επιφέρει συμπτώματα αλλεργίας ή άσθματος ή αναπνευστικές δυσκολίες αν εισπνευσθεί. Ιδιότητες που προκαλούν ανησυχία. Η πλειονότητα των καταχωρίσεων συμφωνούν ότι αυτή η ουσία είναι ευαισθητοποιητική για την αναπνοή.

Η ουσία **έχει** καταχωρηθεί στον κατάλογο του παραρτήματος III (Annex III) ουσιών που παράγονται μεταξύ 1-10 τόνους και είναι ύποπτες για καρκινογένεση, μεταλλαξιογένεση ή τοξικότητα στην αναπαραγωγή κατηγορίας 1A ή 1B.



Με βάση την αξιολόγηση του Παραρτήματος III (και ειδικά τα μοντέλα QSAR, ISSCAN, VEGA (Q)SAR, CAESAR Mutagenicity model in VEGA, CAESAR skin sensitization in VEGA (Q) SAR, DART) η ουσία έχει βρεθεί ότι είναι ύποπτη για καρκινογένεση, μεταλλαξιογένεση, ευαισθητοποίησης της αναπνευστικής οδού και του δέρματος, τοξική στην αναπαραγωγή, και ανθεκτική στο περιβάλλον.

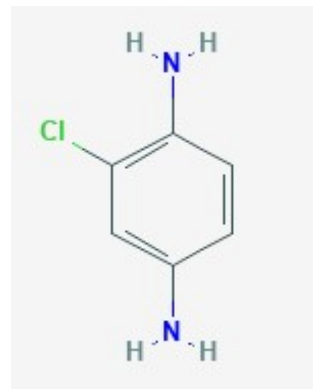
Η απεικόνιση κατά SMILES της ουσίας είναι: C1=C(C=C(C(=C1Cl)N)Cl)N.

Η ουσία περιέχεται σε **14 δείγματα** (δύο υφάσματα φορεμάτων σε κούκλα, ένα ύφασμα διακοσμητικού μαξιλαριού, σε ύφασμα παραλλαγής στρατού, σε ύφασμα στολής μπαραθέα στρατού, σε φόρμα στρατού, σε φουλάρι, σε ύφασμα σε δερμάτινο γάντι εργασίας, σε ύφασμα σε μποτάκι, σε μαγιό ανδρικό) σε συγκεντρώσεις μεταξύ 5-800mg/Kg ή μεταξύ 22-3472mg/Kg με βάση την ημιποσοτική εκτίμηση 2.

8.8.10 1,4-Benzenediamine, 2-chloro--Cas#615-66-7

Σύμφωνα με την ταξινόμηση που παρέχουν οι εταιρείες στον ECHA στις καταχωρίσεις REACH, η ουσία είναι επιβλαβής σε περίπτωση κατάποσης, προκαλεί σοβαρό ερεθισμό των ματιών, μπορεί να προκαλέσει αλλεργική δερματική αντίδραση και προκαλεί ερεθισμό του δέρματος. Υπάρχει ευρεία ταύτιση αξιολόγηση με την πλειονότητα των καταχωρήσεων να συμφωνούν ότι αυτή η ουσία προκαλεί ευαισθητοποίηση του δέρματος (skin sensitizer) (66,67% των καταχωρίσεων REACH). Η ουσία **δεν έχει** καταχωρηθεί στο ANNEXIII.

Η απεικόνιση κατά SMILES της ουσίας είναι: CCC1=NC2=CC=CC=C2C=C1.



Η πρόβλεψη για την ουσία είναι ότι είναι μεταλλαξιογόνος με συνδυασμένη βαθμολογία 1 με βάση μόνο μία πειραματική τιμή. Η πρόβλεψη είναι καρκινογόνος, αλλά με χαμηλή αξιοπιστία. Θα πρέπει να ελεγχθεί, αν η ουσία συγκρίθηκε με ουσίες παρόμοιας δομής (σωστή κατάταξη δομής), αλλά και αν οι προβλέψεις για τις ουσίες παρόμοιας δομής δεν συμπίπτουν με τις πειραματικές τιμές. Η πρόβλεψη είναι ότι η ουσία προκαλεί δερματική ευαισθητοποίηση με υψηλή αξιοπιστία πρόβλεψης.

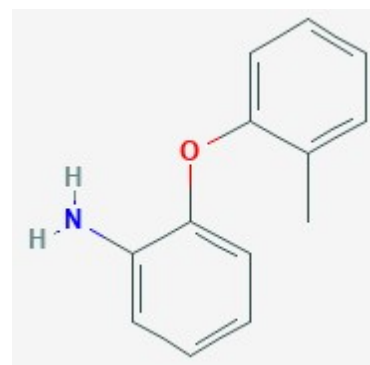
Η ουσία βρέθηκε σε **13 δείγματα** (σε χριστουγεννιάτικη στολή, χριστουγεννιάτικο σκούφο, χριστουγεννιάτικη θήκη μαξιλαριού, σε κάλυμμα διακοσμητικού μαξιλαριού, σε ύφασμα σε κούκλα σε δύο δείγματα υφασμάτων, σε δύο ανδρικά μαγιό, και σε ένα δείγμα σε ύφασμα σε μαγιό, σε ελαστική ταινία σε παιδικό εσώρουχο, σε ύφασμα σε μποτάκι και παιδική παντόφλα), σε συγκεντρώσεις μεταξύ 1 και 189 mg/Kg ή μεταξύ 3-5990 mg/Kg με βάση την ημιποσοτική εκτίμηση 2. Θα πρέπει να αξιολογηθεί αν η ουσία θα πρέπει να περιληφθεί στους περιορισμούς για τους ευαισθητοποιητές του δέρματος.

8.8.11 2-(o-tolyloxy)-aniline cas #3840-18-4

Σύμφωνα με την ταξινόμηση που παρέχουν οι εταιρείες στον ECHA στις καταχωρήσεις CLP, αυτή η ουσία προκαλεί σοβαρό ερεθισμό των ματιών, προκαλεί ερεθισμό του δέρματος και μπορεί να προκαλέσει αναπνευστικό ερεθισμό.

Η απεικόνιση κατά SMILES της ουσίας είναι: CC1=CC=CC=C1OC2=CC=CC=C2N

Η πρόβλεψη του λογισμικού VEGA είναι ότι η ουσία είναι μεταλλαξιογόνος με συνδυαστική βαθμολογία 0,675, με βάση τα μοντέλα. Η πρόβλεψη είναι ότι η ουσία είναι μεταλλαξιογόνος (Mutagenic Score: 0.675 Non-Mutagenic Score: 0.05). Σύμφωνα με το μοντέλο Carcinogenicity model (CAESAR) 2.1.9 η πρόβλεψη είναι ότι η ουσία είναι MH-καρκινογόνος αλλά το αποτέλεσμα ενδέχεται να μην είναι αξιόπιστο, ενώ σύμφωνα με τα μοντέλα Carcinogenicity model (ISS) 1.0.2 και IRFMN/ISSCAN-CGX 1.0.0, η πρόβλεψη είναι ότι η ουσία είναι καρκινογόνος, με υψηλή αξιοπιστία.



Η ουσία βρέθηκε σε **τέσσερα δείγματα** (τρία υποδήματα, και ένα δέρμα) σε συγκεντρώσεις μεταξύ 8 και 2801 ή μεταξύ 33-11530 mg/Kg με βάση την ημιποσοτική εκτίμηση 2.

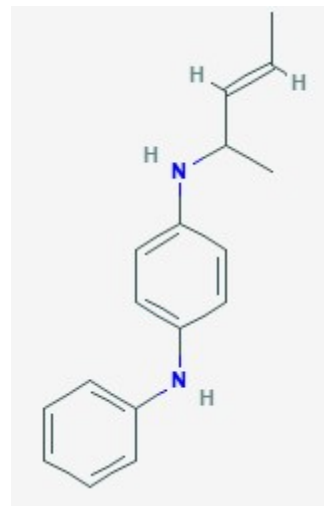
8.8.12 4-N-[(E)-Pent-3-en-2-yl]-1-N-phenylbenzene-1,4-diamine PubID 134564025 , MW 252.35

Οι προβλέψεις VEGA για την ουσία με τη συγκεκριμένη δομή είναι: Η ουσία είναι MH-μεταλλαξιογόνος με συνδυαστική επίδοση βασισμένη σε 4 μοντέλα, 0.35. Η πρόβλεψη για την ουσία είναι ότι είναι καρκινογόνος, με χαμηλή αξιοπιστία πρόβλεψης. Θα πρέπει να γίνει έλεγχος καθώς η πρόβλεψη δεν συμπίπτει με τις πειραματικές τιμές για παρόμοιας δομής χημικές ουσίες, η κατάταξη σε δομή είναι αβέβαιη. Η πρόβλεψη είναι ότι η ουσία είναι ευαισθητοποιητής του δέρματος αλλά η ακρίβεια της πρόβλεψης είναι χαμηλή.

Η Κανονική απεικόνιση SMILES της ουσίας είναι:

CC=CC(C)NC1=CC=C(C=C1)NC2=CC=CC=C2

Η ουσία βρίσκεται σε **επτά δείγματα**, σε 1 ύφασμα σε παιδική κούκλα, σε ύφασμα σε μποτάκι, σε ύφασμα μπαραθέα, σε ύφασμα σε δερμάτινο γάντι εργασίας, σε ύφασμα σε δερμάτινο γάντι για γυμναστήριο, σε θήκη χριστουγεννιάτικου μαξιλαριού, σε πολύ υψηλές συγκεντρώσεις μεταξύ 13-804 mg/Kg ή μεταξύ 55-3587 mg/Kg με βάση την ημιποσοτική εκτίμηση 2.

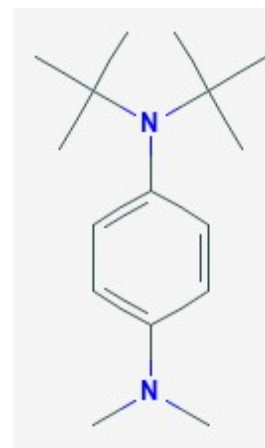


8.8.13 4-N,4-N-Ditert-butyl-1-N,1-N-dimethylbenzene-1,4-diamine PubID 57060768, MW 248

Η Κανονική απεικόνιση SMILES της ουσίας είναι CC(C)(C)N(C1=CC=C(C=C1)N(C)C)C(C)(C)C

Η πρόβλεψη για την ουσία είναι ότι είναι μεταλλαξιογόνος, αλλά το λογισμικό δίνει ένδειξη ότι το αποτέλεσμα θα πρέπει να επαναξιολογηθεί καθώς παρόμοια μόρια που βρέθηκαν στο σύνολο πρόβλεψης (training set) έχουν πειραματικές τιμές που δεν συμπίπτουν με τις προβλέψεις. Βρέθηκαν τα ακόλουθα θραύσματα που είναι σχετικά με την ουσία SA28bisAromatic μονο- και διαλκυλαμίνη. Πρόβλεψη ότι η ουσία είναι μη καρκινογόνος αλλά με χαμηλή αξιοπιστία πρόβλεψης. Πρόβλεψη ότι η ουσία δεν είναι ευαισθητοποιητής του δέρματος με χαμηλή αξιοπιστία πρόβλεψης. (O(Active): 0.46 O(Inactive): 0.54).

Η ουσία βρίσκεται σε **επτά δείγματα**, σε 2 ύφασμα σε παιδικές κούκλες, σε ύφασμα σε μποτάκι, σε ύφασμα μπαραθέα, σε ύφασμα σε δερμάτινο γάντι εργασίας, σε αποκρίατική παιδική στολή, σε πολύ υψηλές συγκεντρώσεις μεταξύ 18-1148 mg/Kg ή μεταξύ 175-1120 mg/Kg με βάση την ημιποσοτική εκτίμηση 2.



8.8.14 (+)-N-Benzyl-.alpha.-phenethylamine, cas #38235-77-7

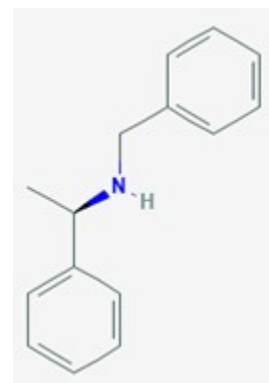
Σύμφωνα με την ταξινόμηση που παρέχουν οι εταιρείες στον ECHA στις καταχωρήσεις CLP, η ουσία προκαλεί σοβαρό οφθαλμικό ερεθισμό, είναι επιβλαβής σε περίπτωση κατάποσης, προκαλεί ερεθισμό του δέρματος και μπορεί να προκαλέσει αναπνευστικό ερεθισμό.

Η Κανονική απεικόνιση SMILES της ουσίας είναι CC(C1=CC=CC=C1)NCC2=CC=CC=C2

Με βάση το λογισμικό VEGA, η πρόβλεψη είναι ότι η ουσία είναι μεταλλαξιογόνος με συνδυαστική βαθμολογία 1, με βάση 3 πειραματικές τιμές. Η πρόβλεψη είναι ότι η ουσία είναι καρκινογόνος, αλλά με χαμηλή αξιοπιστία πρόβλεψης.

Μοντέλο ευαισθητοποίησης δέρματος (CAESAR) 2.1.6 Η πρόβλεψη είναι ότι η ουσία είναι ευαισθητοποιητική του δέρματος, αλλά το αποτέλεσμα μπορεί να μην είναι αξιόπιστο. Μοντέλο ευαισθητοποίησης δέρματος (IRFMN / JRC) 1.0.0. Η πρόβλεψη είναι MH-ευαισθητοποιητική, αλλά το αποτέλεσμα μπορεί να μην είναι αξιόπιστο.

Η ουσία βρίσκεται σε **3 δείγματα**, (κάλυμμα μαξιλαριού, αποκριάτικη στολή και ύφασμα σε υπόδημα σε συγκεντρώσεις 58, 57 και 35mg/Kg αντίστοιχα ή 62, 61 ,38 mg/Kg με βάση την ημιποσοτική εκτίμηση 2.

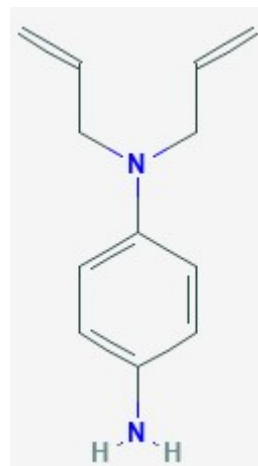


8.8.15 N,N-Di(prop-2-en-1-yl)benzene-1,4-diamine, PubChemId: 20016066, MW=181

Η Κανονική απεικόνιση SMILES της ουσίας είναι C=CCN(CC=C)C1=CC=C(C=C1)N

Η ουσία με βάση την πρόβλεψη VEGA είναι μεταλλαξιογόνος, καρκινογόνος και ευαισθητοποιητής του δέρματος.

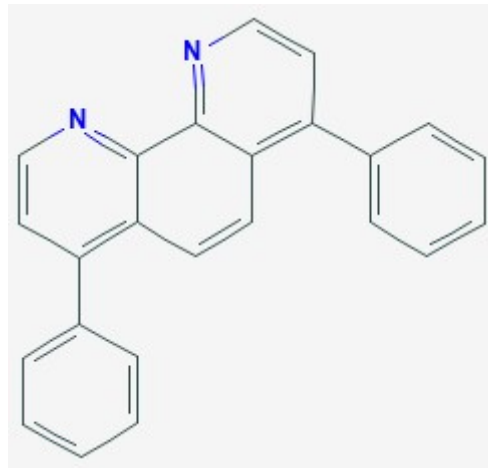
Η ουσία βρίσκεται σε **16 δείγματα**, (2 χριστουγεννιάτικες στολές, δύο αποκριάτικες στολές, ύφασμα σε δερμάτινο γάντι εργασίας, ύφασμα σε δερμάτινο γάντι γυμναστικής, σε 2 φόδρες σε επενδύτη ψύχους, σε χριστουγεννιάτικο σκούφο, σε χριστουγεννιάτικο κάλυμμα μαξιλαριού, σε υφασμάτινη χριστουγεννιάτικη μπότα, σε ύφασμα κούκλας , σε φουλάρι σε συγκεντρώσεις μεταξύ 4 και 7794mg/Kg ή μεταξύ 38,7 και 31910mg/Kg με βάση την ημιποσοτική εκτίμηση 2.



8.8.16 1,10-Phenanthroline, 4,7-diphenyl- Cas number 1662-01-7, MW 332.04g/mol

Η απεικόνιση κατά SMILES της ουσίας είναι: C1=CC=C(C=C1)C2=C3C=CC4=C(C=CN=C4C3=NC=C2)C5=CC=CC=C5

Με βάση το λογισμικό VEGA, η πρόβλεψη είναι ότι η ουσία είναι μεταλλαξιογόνος, αλλά υπάρχουν κάποιες κρίσιμες παράμετροι που πρέπει να ελεγχθούν. Υπάρχει η επισήμανση κινδύνου δομής (Structural alerts: SA19) Ετεροκυκλικοί πολυκυκλικοί αρωματικοί υδρογονάνθρακες. Ειδικά το μοντέλο CAESAR Mutagenicity model στην πλατφόρμα VEGA (Q)SAR προβλέπει ότι η χημική ουσία είναι πιθανή μεταλλαξιογόνος (μέτρια αξιοπιστία); Το ίδιο τα μοντέλο ISS Mutagenicity model, KNN Mutagenicity model, και SARPY Mutagenicity model



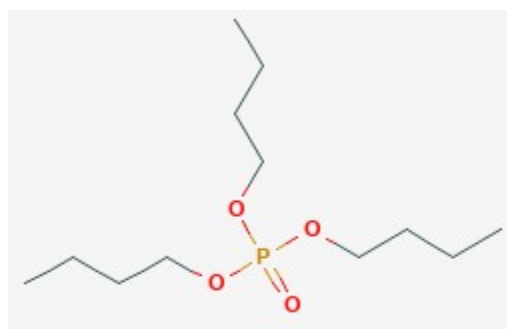
Η πρόβλεψη επίσης ότι η ουσία είναι καρκινογόνος (με μέτρια αξιοπιστία). Ειδικότερα το Toolbox profiler Carcinogenicity (genotox and nongenotox) alerts by ISS προειδοποιεί για ένδειξη καρκινογένεσης; Το ίδιο και για το μοντέλο ISS Carcinogenicity model στην πλατφόρμα VEGA (Q)SAR που προβλέπει ότι η ουσία είναι καρκινογόνος με μέτρια αξιοπιστία. Η πρόβλεψη είναι ότι πρόκειται για ουσία ευαισθητοποιητική του δέρματος αλλά με μικρή αξιοπιστία.

Υπάρχει επίσης η πρόβλεψη ότι η ουσία είναι ανθεκτική στο περιβάλλον, Σύμφωνα με την Δανέζικη βάση δεδομένων QSAR υπάρχουν πληροφορίες που δίνουν πρόβλεψη ότι η ουσία δεν είναι βιο αποικοδομήσιμη. Η ουσία χρησιμοποιείται ως φάρμακο-σκεύασμα εναντίον της ελονοσίας. Η ουσία βρίσκεται σε 2 δείγματα, σε φουλάρι, και σε ύφασμα παιδικού υποδήματος – παντόφλας, σε συγκεντρώσεις 46 και 22 mg/Kg αντίστοιχα ή 335 και 134 mg/Kg με βάση την ημιποσοτική εκτίμηση 2.

8.9 Ουσίες που χρησιμοποιούνται ως επιβραδυντές φλόγας (flame-retardants)

8.9.1 Tributyl phosphate cas #126-73-8

Σύμφωνα με την εναρμονισμένη ταξινόμηση και επισήμανση (CLP00) που έχει εγκριθεί από την Ευρωπαϊκή Ένωση, για την ουσία υπάρχει προειδοποίηση, ότι είναι επιβλαβής σε περίπτωση κατάποσης, είναι ύποπτη ότι προκαλεί καρκίνο και προκαλεί ερεθισμό του δέρματος. Επιπλέον, η ταξινόμηση που παρέχεται από εταιρείες στον ECHA στις καταχωρίσεις REACH αναγνωρίζει ότι η ουσία είναι επιβλαβής για τους υδρόβιους οργανισμούς με μακροχρόνιες επιπτώσεις.



Η ουσία περιλαμβάνεται στο Πεδίο Community Rolling Action Plan (CoRAP). Η Ουγγαρία είχε αναλάβει την αξιολόγηση, και ο λόγος που εγείρονταν ανησυχίες για την ουσία ήταν ότι παράγεται συνολικά σε μεγάλη ποσότητα ενώ η χρήση της υπάρχει σε πολλούς παραγωγικούς τομείς. (High (aggregated) tonnage Wide dispersive use). Η Ουγγαρία ολοκλήρωσε την αξιολόγησή της το 2012 οπότε και προέκυψε η εναρμονισμένη ταξινόμηση της ουσίας.

Κανονιστικοί Περιορισμοί για την Ουσία: Απαγορευμένες ουσίες στην Ευρωπαϊκή Ένωση: Παράρτημα II, Κανονισμός 1223/2009 / ΕΚ για τα Καλλυντικά Προϊόντα, όπως τροποποιήθηκε με τον Κανονισμό 2019/1966 / ΕΕ, 28 Νοεμβρίου 2019. Ο κατάλογος αυτός περιέχει ουσίες που απαγορεύονται να χρησιμοποιούνται σε καλλυντικά προϊόντα που διατίθενται στην αγορά για πώληση ή χρήση Ευρωπαϊκή Ένωση.

Η απεικόνιση κατά SMILES είναι: CCCCOP(=O)(OCCCC)OCCCC

Η ουσία υπάρχει σε **4 από τα δείγματα (τρία υφάσματα- αποκριάτικη παιδική στολή, μάλλινη μπλούζα αστυνομίας, χειμερινή στολή εργασίας, και σε μία δερμάτινη ζώνη** _ σε συγκεντρώσεις 17, 431,207, και 12mg/Kg αντίστοιχα ή 21, 553, 266 και 15,8 mg/Kg χρησιμοποιώντας την ημιποσοτική εκτίμηση 2.

Οι ουσίες **triethylphosphate** και **trixylylphosphate** που είναι επίσης επιβραδυντές φλόγας (flame retardants) βρίσκονται στη λίστα “Public consultation on a possible restriction of hazardous substances (CMR 1A and 1B)»

8.9.2 3,5-Dibromobenzene-1,2-diamine cas #1575-38-8

Σύμφωνα με την ταξινόμηση που παρέχουν οι εταιρείες στον ECHA στις ειδοποιήσεις CLP, η ουσία είναι επιβλαβής σε περίπτωση κατάποσης, είναι επιβλαβής σε επαφή με το δέρμα, προκαλεί σοβαρή βλάβη στα μάτια, είναι επιβλαβής σε περίπτωση εισπνοής, προκαλεί ερεθισμό του δέρματος και μπορεί να προκαλέσει ερεθισμό του αναπνευστικού.

Η πρόβλεψη του λογισμικού VEGA-QSAR είναι ότι η ουσία είναι μεταλλαξιογόνος (Ames test) CONSENSUS model 1.0.3, με συνδυασμένη βαθμολογία από 4 μοντέλα 0,45. Με το μοντέλο (Ames test) model (CAESAR) 2.1.13 η πρόβλεψη είναι ότι η ουσία είναι MH-μεταλλαξιογόνος με, αλλά το λογισμικό δίνει ένδειξη ότι το αποτέλεσμα θα πρέπει να επαναξιολογηθεί καθώς μόνο μετρίως παρόμοιες ουσίες με γνωστές πειραματικές τιμές βρέθηκαν στο σύνολο πρόβλεψης (training set), και επίσης αυτές έχουν πειραματικές τιμές που δεν συμπίπτουν με τις προβλέψεις.

Η πρόβλεψη σύμφωνα με το μοντέλο model (CAESAR) 2.1.9 είναι ότι η ουσία είναι MH-καρκινογόνος αλλά το λογισμικό δίνει ένδειξη το αποτέλεσμα θα πρέπει να επαναξιολογηθεί καθώς οι παρόμοιες ουσίες με γνωστές πειραματικές τιμές στο σύνολο πρόβλεψης (training set), έχουν πειραματικές τιμές που δεν συμπίπτουν με τις προβλέψεις. Η πρόβλεψη είναι ότι η ουσία είναι ευαισθητοποιητική του δέρματος αλλά το αποτέλεσμα δεν έχει υψηλή αξιοπιστία καθώς θα πρέπει να δοθεί προσοχή στο γεγονός ότι χαρακτηριστικά θραύσματα της ουσίας δεν βρέθηκαν να περιέχονται στις ουσίες του συνόλου πρόβλεψης ή είναι εξαιρετικά σπάνια θραύσματα, ενώ βρέθηκαν 2 άγνωστα θραύσματα.

Η ουσία υπάρχει σε **4 από τα δείγματα**, ύφασμα δερμάτινου γαντιού εργασίας, ύφασμα σε μάλλινη μπλούζα αστυνομίας, στη φόδρα σε 2 επενδύτες ψύχους, σε συγκεντρώσεις 12, 24, 202, 697mg/Kg αντίστοιχα ή 119, 245, 2080, 7186 mg/Kg χρησιμοποιώντας την ημιποσοτική εκτίμηση 2.

8.10 Ουσίες που προέρχονται από ελαστομερή που βρίσκονται σε αντικείμενα με ύφασμα και δέρμα

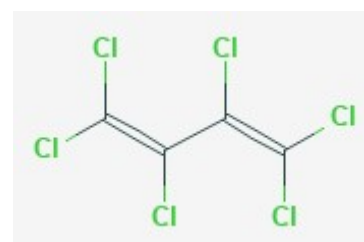
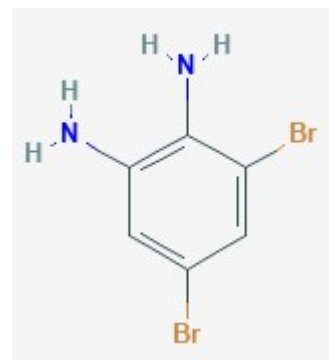
8.10.1 1,3-butadiene,1,1,2,3,4,4-hexachloro-cas #87-68-3

Το εξάχλωρο-βουταδιένιο χρησιμοποιείται κυρίως ως ενδιάμεσο στην κατασκευή ενώσεων καουτσούκ. Χρησιμοποιείται επίσης στην παραγωγή λιπαντικών, ως υγρό για γυροσκοπία, ως υγρό μεταφοράς θερμότητας, και σε υδραυλικά υγρά.

Σύμφωνα με την ταξινόμηση που παρέχουν οι εταιρείες στον ECHA στις ειδοποιήσεις CLP η ουσία είναι μοιραία σε επαφή με το δέρμα, είναι μοιραία σε περίπτωση εισπνοής, είναι τοξική σε περίπτωση κατάποσης, είναι πολύ τοξικό για την υδρόβια ζωή, είναι πολύ τοξικό για την υδρόβια ζωή με μακροχρόνιες επιπτώσεις, προκαλεί σοβαρό ερεθισμό των ματιών, μπορεί να προκαλέσει βλάβη στα όργανα, προκαλεί ερεθισμό του δέρματος και μπορεί να προκαλέσει αλλεργική δερματική αντίδραση.

Η ουσία έχει καταχωρηθεί στο ANNEXIII. Επίσης, η ουσία πληροί τα κριτήρια για να θεωρείται άκρως Ανθεκτική και Άκρως Βιοσυσσωρεύσιμη (vPvB very Persistent very Bioaccumulative). Κατά την αξιολόγηση της, η Ομάδα Εργασίας Εμπειρογνομώνων PBT της Τεχνικής Επιτροπής Νέων και Υφιστάμενων Χημικών Προϊόντων συμφώνησε ότι η ουσία πληροί τα κριτήρια ελέγχου POP (Persistent Organic Pollutants) για υποψηφιότητα για τα διεθνή νομικά μέσα για τους POPs και, ως εκ τούτου, θα πρέπει να προστεθεί για περαιτέρω σε βάθος αξιολόγηση.

Βρέθηκε στο ύφασμα παιδικής παντόφλας, (μάλλον από μετανάστευση από το ελαστομερές που υπάρχει στο αντικείμενο) σε συγκέντρωση μέχρι 10m/Kg

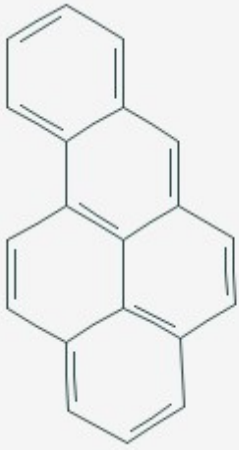
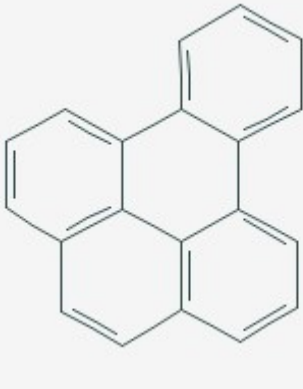
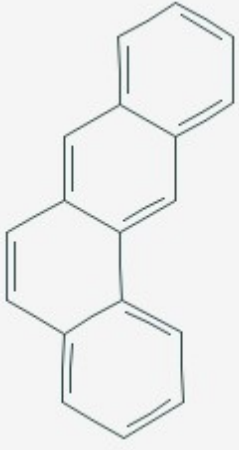
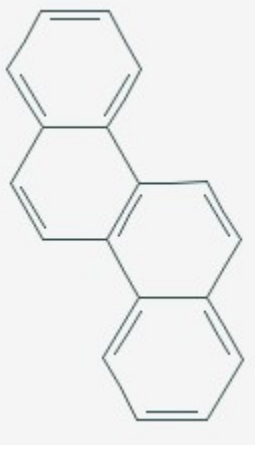
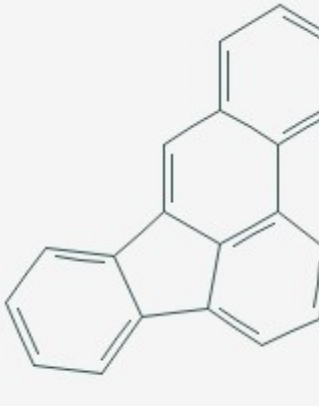
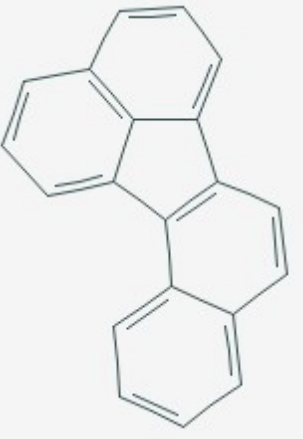
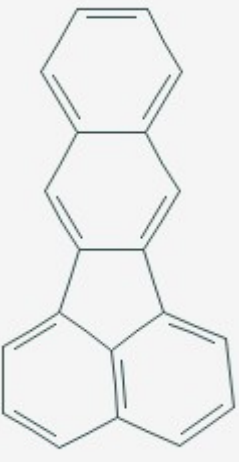
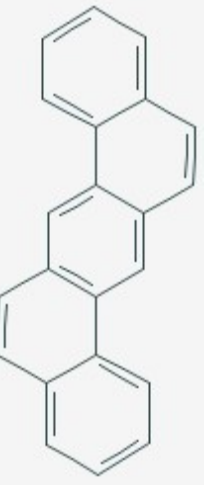


8.10.2 Πολυκυκλικοί Αρωματικοί Υδρογονάνθρακες

Ισχύει ο περιορισμός της καταχώρησης 50, παρ. 5, του Παραρτήματος XVII του Κανονισμού 1907/2006/ΕΚ, όπου αντικείμενα που έχουν πλαστικά ή ελαστομερή συστατικά που έρχονται, κάτω από κανονικές ή εύλογα προβλέψιμες συνθήκες χρήσης, σε άμεση παρατεταμένη επαφή, ή μικρής διάρκειας επαναλαμβανόμενη επαφή με το ανθρώπινο δέρμα ή τη στοματική κοιλότητα, και που περιέχουν κάποιον από τους πολυαρωματικούς υδρογονάνθρακες

- Βένζο(α)πυρένιο (BaP) Cas# 50-32-8
- Βένζο(ε)πυρένιο (BeP) Cas# 192-97-2,
- Βένζο(α)ανθρακένιο (BaA) Cas# 56-55-3,
- Χρυσένιο (CHR) Cas# 218-01-9,
- Βένζο(β)φλουορανθένιο (BbFA) Cas#205-99-2,
- Βένζο(ι)φλουορανθένιο (BjFA) Cas#205-82-3,
- Βένζο(κ)φλουορανθένιο (BjFA) Cas#207-08-9,
- Διβένζο(α,η)ανθρακένιο (DBA_hA) Cas#53-70-3

στα πλαστικά ή ελαστομερή μέρη τους σε συγκέντρωση μεγαλύτερη του 1mg/Kg, δεν θα πρέπει να διατίθενται στην αγορά.

			
Βένζο(α)πυρένιο (BaP) Cas# 50-32-8	Βένζο(ε)πυρένιο (BeP) Cas# 192-97-2	Βένζο(α)ανθρακένιο (BaA) Cas# 56-55-3	Χρυσένιο (CHR) Cas# 218-01-9
			
Βένζο(β)φλουορανθένιο (BbFA) Cas#205-99-2	Βένζο(ι)φλουορανθένιο (BjFA) Cas#205-82-3	Βένζο(κ)φλουορανθένιο (BjFA) Cas#207-08-9	Διβένζο(α,η)ανθρακένιο (DBA _h A) Cas#53-70-3

Επίσης από τις **1 Νοεμβρίου 2020** ισχύει ο περιορισμός της καταχώρησης 72, προσάρτημα 12, , του Παραρτήματος XVII του Κανονισμού 1907/2006/EK για αντικείμενα όπως τα παρακάτω που προορίζονται για χρήση από καταναλωτές

α) ενδύματα ή συναφή εξαρτήματα,

β) κλωστοϋφαντουργικά είδη άλλα από ενδύματα τα οποία, υπό κανονικές ή εύλογα προβλέψιμες συνθήκες χρήσης, έρχονται σε επαφή με το δέρμα του ανθρώπου σε βαθμό ανάλογο με τα ενδύματα,

γ) υποδήματα,

και περιέχουν κάποιον από τους παραπάνω ΠΑΥ μετρούμενο σε ομοιογενές υλικό σε συγκέντρωση ίση με ή μεγαλύτερη από 1mg/Kg.

Σε δύο περιπτώσεις σύνθετων αντικειμένων δηλαδή σε γάντι κουζίνας που αποτελούνταν από ύφασμα αφρώδες γέμισμα και ελαστομερές, και δερμάτινο κάλυμμα τιμονιού που αποτελούνταν από ελαστομερές και δερμάτινο κάλυμμα βρέθηκαν, τόσο στο ελαστομερές μέρος του αντικειμένου όσο και στο ύφασμα στο γάντι κουζίνας και στο δέρμα στο κάλυμμα τιμονιού, πολυαρωματικοί υδρογονάνθρακες. Είναι εμφανές ότι οι πολυκυκλικοί αρωματικοί υδρογονάνθρακες στις δύο αυτές περιπτώσεις, προέρχονται από τα ελαστομερή μέρη του σύνθετου αντικειμένου, που όμως λόγω τις διάχυσης της ουσίας απορροφώνται από τα υφασμάτινα και δερμάτινα μέρη σύνθετων αντικειμένων που έρχονται σε επαφή με το ανθρώπινο δέρμα.

Οι συγκεντρώσεις για τα δύο αντικείμενα ήταν για το γάντι κουζίνας στο ελαστομερές/νεοπρένιο και στο ύφασμα, και στο κάλυμμα τιμονιού στο ελαστομερές και στο δέρμα στο δέρμα και το ύφασμα

	Γάντι και πιάστρα		Κάλυμμα τιμονιού	
	Νεοπρένιο	Ύφασμα	Ελαστομερές	Δέρμα
Βένζο(α)πυρένιο (BaP) Cas# 50-32-8 (mg/Kg)	2.6/3.2/6.8/7.7	1.7	213	44/51
Βένζο(ε)πυρένιο (BeP) Cas# 192-97-2(mg/Kg)	4.8/6.0/9.2/11.8	2.7	152	41/43
Βένζο(α)ανθρακένιο (BaA) Cas# 56-55-3(mg/Kg)	3.4/3.6/8.9/11.8	3.7	135	67/71
Χρυσένιο (CHR) Cas# 218-01-9(mg/Kg)	2.8/3.5/11.4/11.8	4.6	196	74/78
Βένζο(b)φλουορανθένιο (BbFA) Cas#205-99-2(mg/Kg)	1.9/2.0/4.1/4.4	1.4	174	39/45
Βένζο(j)φλουορανθένιο (BjFA) Cas#205-82-3(mg/Kg)			77	21/24
Βένζο(k)φλουορανθένιο (BjFA) Cas#207-08-9(mg/Kg)			91	23/23
Διβένζο(a,h)ανθρακένιο (DBAhA) Cas#53-70-3 (mg/Kg)			7.5	2.5/2.6

Έγινε αναζήτηση στο σύστημα RAPEX για κοινοποίηση κινδύνων πολυκυκλικών αρωματικών υδρογονανθράκων. Μεταξύ των ετών 2018 και 2020 κοινοποιήθηκαν 39 δείγματα για ΠΑΥ. Τα 21 δείγματα ήταν δείγματα μελάνης για δερματοστιξία (tattoo ink). Τα υπόλοιπα 18 ήταν:

Περιγραφή δείγματος	αριθμός ΠΑΥ που ανιχνεύτηκαν και συγκεντρώσεις
μία στολή κολύμβησης παιδική νεοπρενίου	(ανιχνεύτηκαν 3 ΠΑΥ σε συγκέντρωση μέχρι 63mg/Kg),
γάντια κολύμβησης με μέρη από ύφασμα και νεοπρενίου	(ανιχνεύτηκαν 2 ΠΑΥ σε συγκέντρωση μέχρι 4.5mg/Kg),
σε 2 αθλητικά παιδικά υποδήματα κολύμβησης πλαστικά	(ανιχνεύτηκαν 3 ΠΑΥ σε συγκέντρωση μέχρι 11mg/Kg),
σε 2 βαλίτσες στο πλαστικό χερούλι τους	(ανιχνεύτηκαν τουλάχιστον 6ΠΑΥ σε συγκέντρωση μέχρι 180mg/Kg),
μία θήκη συσκευής κινητού	(ανιχνεύτηκαν 3 ΠΑΥ σε συγκέντρωση μέχρι 3,4mg/Kg),
κάλυμμα τιμονιού από πλαστικό	(ανιχνεύτηκαν 7ΠΑΥ σε συγκέντρωση μέχρι 75mg/Kg),
ένα ζεύγος ανδρικών υποδημάτων	(ανιχνεύτηκαν 3 ΠΑΥ σε συγκέντρωση μέχρι 11mg/Kg),
ένα ζεύγος παιδικών υποδημάτων	(ανιχνεύτηκαν 8ΠΑΥ σε συγκέντρωση μέχρι 28mg/Kg),
στην πλαστική λαβή σε ένα σφυρί	(ανιχνεύτηκαν 2ΠΑΥ σε συγκέντρωση μέχρι 84mg/Kg),
στην πλαστική λαβή σε ένα γαλλικό κλειδί	(ανιχνεύτηκαν 7ΠΑΥ σε συγκέντρωση μέχρι 3,9mg/Kg),
πλαστικό μέρος σε μικροσυσκευή περιποίησης	(ανιχνεύτηκαν 3 ΠΑΥ σε συγκέντρωση μέχρι 20mg/Kg),
σε ένα ελαστομερές παιχνίδι μαύρο – αράχνη	(ανιχνεύτηκαν 7ΠΑΥ σε συγκέντρωση μέχρι 686mg/Kg),
μία παιδική θερμοφόρα ελαστομερής	(ανιχνεύτηκαν 3ΠΑΥ σε συγκέντρωση μέχρι 63mg/Kg),
2 θερμοφόρες ελαστομερείς	(ανιχνεύτηκαν 2ΠΑΥ σε συγκέντρωση μέχρι 2,8mg/Kg).

8.11 Ενώσεις που προέρχονται από Πολυουρεθάνες και Συγκολλητικές ουσίες- Δισοκυανιούχες ενώσεις

Στις ενώσεις αυτές ανήκουν το δισοκυανικό 2,4'-τολουένιο Cas# 584-84-9 και η ουσία δισοκυανικό 4,4'-μεθυλενοδιφαινύλιο Cas# 101-68-8. Οι ουσίες αυτές αποτελούν αρχικά μονομερή της πολυουρεθάνης, που βρίσκεται στα υλικά υπό μορφή αφρώδους υποστρώματος (π.χ. αφρώδη γεμίσματα σε καναπέδες, αφρώδη υψηλής πυκνότητας σε σόλες υποδημάτων για άνεση), αλλά και σε συγκολλητικές ουσίες, και βερνίκια. Τα πολυμερή πολυουρεθάνης με βάση την διεργασία παραγωγής τους μπορεί να περιέχουν ή όχι ελεύθερες ισοκυανιούχες ομάδες για τις οποίες είναι ευρέως γνωστοί οι κίνδυνοι που ενέχουν.

Οι ουσίες δισοκυανικό 2,4'-τολουένιο Cas# 584-84-9 και δισοκυανικό 4,4'-μεθυλενοδιφαινύλιο Cas# 101-68-8, περιλαμβάνονται στην έκθεση του ECHA για την Πρόταση επιβολής περιορισμών στις ουσίες

δερματικής ευαισθητοποίησης «skin sensitizers» σε είδη ένδυσης και υπόδησης, που ενεργοποιήθηκε με βάση της απαιτήσεις του άρθρου 69 (1) του Κανονισμού REACH, Κανονισμού (ΕΚ) 1907/2006, ECHA, Restriction Proposal, 14 June 2019³⁴. Ειδικά για τις ισοκυανιούχες ενώσεις που επιφέρουν επαγγελματικούς κινδύνους υπάρχει η έκθεση της ECHA ECHA, *Scientific report for evaluation of limit values for diisocyanates at the workplace, 2019*³⁵.

Οι ισοκυανιούχες ενώσεις χρησιμοποιούνται για την παραγωγή πολυουρεθάνης και συγκολλητικών ουσιών, αποτελούν αρχικά μονομερή συγκεκριμένων τύπων πολυουρεθάνης, και ως εκ τούτου δεν υπάρχουν εναλλακτικές της ουσίας. Όμως, σύμφωνα με την έκθεση, αν χρησιμοποιηθούν ορθές πρακτικές κατασκευής (με τις ενδεδειγμένες ποσότητες αντιδραστηρίων, καταλυτών, επαρκώς υψηλών θερμοκρασιών σκλήρυνσης και ενδεχομένως εκπλήσεις μετά την διεργασία) δεν αναμένεται στο τελικό προϊόν να βρίσκονται υπολείμματα των αρχικών μονομερών. Επομένως, σε περίπτωση παρουσίας των δύο αρχικών μονομερών στο τελικό προϊόν συνάγεται ότι για την παραγωγή της πολυουρεθάνης δεν τηρήθηκαν οι ορθές πρακτικές κατασκευής.

Οι ουσίες περιλαμβάνονται στον Πίνακα 20 της έκθεσης ECHA, Restriction Proposal, 14 June 2019 για τις ουσίες στις οποίες αναμένεται να επιβληθούν περιορισμοί ή επιπλέον περιορισμοί στον Κανονισμό REACH.

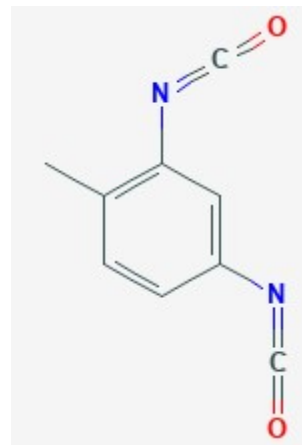
- Bello, D., Herrick, C. A., Smith, T. J., Woskie, S. R., Streicher, R. P., Cullen, M. R., Liu, Y., & Redlich, C. A. (2007). Skin exposure to isocyanates: reasons for concern. *Environmental health perspectives*, 115(3), 328–335. <https://doi.org/10.1289/ehp.9557>

8.11.1 Δισοκυανικό 2,4'-τολουένιο Cas# 584-84-9

Η ουσία Δισοκυανικό 2,4'-τολουένιο Cas# 584-84-9, έχει εναρμονισμένη ταξινόμηση κατά CLP ως ουσία που προκαλεί σοβαρή οφθαλμική ερεθισμός, είναι μοιραία σε περίπτωση εισπνοής, είναι ύποπτη για πρόκληση καρκίνου, μπορεί να προκαλέσει αλλεργία ή συμπτώματα άσθματος ή αναπνευστικές δυσκολίες κατά την εισπνοή, ή μπορεί να προκαλέσει ερεθισμό της αναπνευστικής οδού, ενώ έχει αξιολογηθεί και ως ερεθιστική του δέρματος τύπου 2 (προκαλεί ερεθισμό του δέρματος), και ευαισθητοποιητική του δέρματος τύπου 1 (είναι ουσία που μπορεί να προκαλέσει αλλεργική δερματική αντίδραση).

Η ουσία βρίσκεται σε 11 αντικείμενα κυρίως σε αφρώδη μέρη (7 υποδείγματα), που βρίσκονται σε υποδήματα και τοποθετούνται για λειτουργικούς λόγους (άνεση κατά τη βάδιση) και σε γεμίσματα που βρίσκονται σε αντικείμενα οικιακής χρήσης όπως γεμίσματα σε μαξιλάρια και γάντια (2 υποδείγματα), σε 1 ύφασμα σε υπόδημα, σε 1 ύφασμα σε μαξιλάρι, και σε φιλμ πολυουρεθάνης σε υπόδημα.

Η ουσία βρίσκεται σε συγκεντρώσεις μεταξύ 13 μέχρι 450mg/Kg. Οι υψηλότερες συγκεντρώσεις βρίσκονταν σε αφρώδη μέρη σε τρία υποδήματα σε συγκεντρώσεις 450, 190 , 110 mg/Kg, και σε αφρώδες γέμισμα σε μαξιλάρι σε συγκέντρωση 262mg/Kg. Βρίσκεται σε υψηλή συγκέντρωση και σε ύφασμα χριστουγεννιάτικου μαξιλαριού 197mg/Kg.

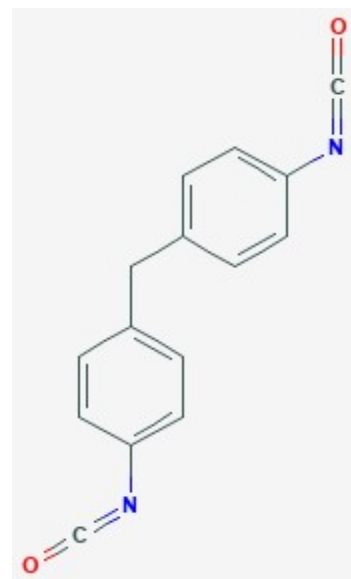


8.11.2 Δισοκυανικό 4,4'-μεθυλενοδιφαινύλιο Cas# 101-68-8

Η ουσία δισοκυανικό 4,4'-μεθυλενοδιφαινύλιο Cas# 101-68-8, έχει εναρμονισμένη ταξινόμηση κατά CLP ως ουσία που προκαλεί σοβαρή οφθαλμική ερεθιστική, είναι επιβλαβής σε περίπτωση κατάποσης, είναι ύποπτη για πρόκληση καρκίνου, μπορεί να επιφέρει καταστροφή σε όργανα κατά την μακροχρόνια ή επαναλαμβανόμενη έκθεση, μπορεί να προκαλέσει αλλεργία ή συμπτώματα άσθματος ή αναπνευστικές δυσκολίες κατά την εισπνοή, ή μπορεί να προκαλέσει ερεθισμό της αναπνευστικής οδού, ενώ έχει αξιολογηθεί ως ερεθιστική του δέρματος τύπου 2 (προκαλεί ερεθισμό του δέρματος), και ευαισθητοποιητική του δέρματος τύπου 1 (είναι ουσία που μπορεί να προκαλέσει αλλεργική δερματική αντίδραση).

Επίσης, η ουσία δισοκυανικό 4,4'-μεθυλενοδιφαινύλιο, Cas# 101-68-8, περιλαμβάνεται στην λίστα των ουσιών που απαγορεύεται η χρήση τους στα καλλυντικά προϊόντα καθώς έχει αξιολογηθεί ως ουσία καρκινογόνος κατηγορίας 2 και σύμφωνα με τον κανονισμό (ΕΕ) 2019/831 και το άρθρο 15 του κανονισμού (ΕΚ) αριθ. 1223/2009 οι ουσίες που έχουν ταξινομηθεί ως ουσίες KMT (ουσίες καρκινογόνες, μεταλλαξιογόνες και τοξικές για την αναπαραγωγή) κατηγορίας 1Α, 1Β ή 2 στο μέρος 3 του παραρτήματος VI του κανονισμού (ΕΚ) αριθ. 1272/2008 απαγορεύεται να χρησιμοποιηθούν στα καλλυντικά προϊόντα.

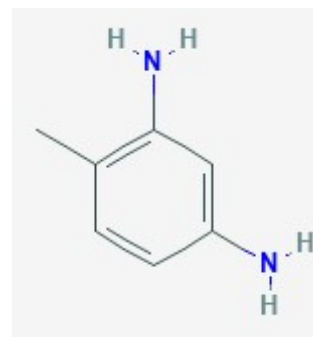
Η ουσία βρίσκεται σε 16 αντικείμενα κυρίως σε αφρώδη μέρη (9 υποδείγματα), που βρίσκονται σε υποδήματα και τοποθετούνται για λειτουργικούς λόγους (άνεση κατά τη βάρδια) και σε γεμίσματα που βρίσκονται σε αντικείμενα οικιακής χρήσης όπως γεμίσματα σε μαξιλάρια και γάντια (3 υποδείγματα), σε 1 ύφασμα σε υπόδημα, σε 1 ύφασμα σε μαξιλάρι, και σε πλαστικά μέρη σε υποδήματα (πολυουρεθάνη-3 υποδείγματα, και σε 3 πλεκτά υφάσματα που έχουν στην σύνθεσή τους ελαστάνη ή ελαστομερή πολυουρεθάνης. Η ουσία βρίσκεται σε συγκεντρώσεις μεταξύ 10 μέχρι 14700mg/Kg. Η υψηλότερη συγκέντρωση βρίσκεται σε αφρώδες μέρος σε υπόδημα σε συγκέντρωση 14700 mg/Kg. Επίσης βρίσκεται σε υψηλή συγκέντρωση σε πλαστικό μέρος υποδήματος (πολυουρεθάνη) σε συγκέντρωση 5500mg/Kg. Επίσης σε δερμάτινο μέρος σε παιδικό υπόδημα με δερμάτινα και αφρώδη μέρη σε συγκέντρωση 2900mg/Kg (από το φιλμ πολυουρεθάνης στην επίστρωση του δέρματος). Η συγκέντρωση στην ελαστική ταινία παιδικού εσώρουχου φθάνει την συγκέντρωση 200mg/Kg, και στο ύφασμα χριστουγεννιάτικου μαξιλαριού την συγκέντρωση 297mg/Kg.



8.11.3 2,4-Διαμινοτολουένιο cas# 95-80-7

Η ουσία αυτή 2,4-διαμινοτολουένιο cas# 95-80-7 προέρχεται από την υδρόλυση του μονομερούς δισοκυανικό 2,4-τολουένιο Cas# 584-84-9, ή αποτελεί πρόδρομη ουσία.

Η ουσία 2,4-διαμινοτολουένιο cas# 95-80-7 έχει εναρμονισμένη ταξινόμηση κατά CLP ως ουσία που προκαλεί καρκινογένεση (κατηγορία 1β), ουσία που είναι ύποπτη για μεταλλαξιογόνο δράση (κατηγορία 2), και τοξική κατά την αναπαραγωγή (κατηγορία 2) ενώ έχει αξιολογηθεί και ως), και ευαισθητοποιητική του δέρματος τύπου 1 (είναι ουσία που μπορεί να προκαλέσει αλλεργική δερματική αντίδραση).



Η ουσία περιλαμβάνεται στον κατάλογο του Προσαρτήματος 8 (αρωματική αμίνη 19) του Παραρτήματος XVII του Κανονισμού (ΕΚ) 1907/2006, όπως τροποποιήθηκε και ισχύει. Εμπίπτει στον περιορισμό της καταχώρησης 43 βάσει της οποίας «Αζωχρώματα που ενδέχεται να απελευθερώνουν, με αναγωγική διάσπαση μιας ή περισσότερων αζωμομάδων, μία ή περισσότερες από τις αρωματικές

αμίνες που αναφέρονται στο προσάρτημα 8, σε ανιχνεύσιμες συγκεντρώσεις, δηλαδή άνω των 30 mg/kg (0,003 % κατά βάρος) στα αντικείμενα ή στα χρωματισμένα τους μέρη, σύμφωνα με τις μεθόδους δοκιμασίας που απαριθμούνται στο προσάρτημα 10, δεν πρέπει να χρησιμοποιούνται σε κλωστοϋφαντουργικά και δερμάτινα αντικείμενα τα οποία ενδέχεται να έλθουν σε άμεση και παρατεταμένη επαφή με το δέρμα ή τη στοματική κοιλότητα».

Επίσης, καθώς η μέθοδος του προσαρτήματος 10 προσομοιάζει την αναγωγική δράση της επίδρασης του ανθρώπινου σώματος σε αζωχρώματα και αζωχρωστικές, προς παραγωγή επικίνδυνων αρωματικών αμινών, και προκύπτει επικινδυνότητα από τον σχηματισμό της επικίνδυνης αρωματικής αμίνης (και όχι μόνο από την ύπαρξη του αρχικού αζωχρώματος) με την επίδραση της αναγωγικής δράσης, τότε προκύπτει ότι καθώς η ουσία είναι άμεσα διαθέσιμη προς διάχυση (έχει ήδη σχηματισθεί χωρίς την αναγωγική δράση του ανθρώπινου σώματος κατά την επαφή), ενδεχομένως να βρεθεί σε υψηλές συγκεντρώσεις, μεγαλύτερες του ορίου των 30mg/Kg, στο αντικείμενο σε άμεση επαφή με το ανθρώπινο σώμα.

8.11.4 4'μεθύλενο-διανιλίνη cas# 101-77-9

Πρόκειται για την αρωματική αμίνη του καταλόγου των ελεγχόμενων ουσιών από το REACH. Η ουσία αυτή μπορεί να προέρχεται από την αναγωγική διάσπαση αζωχρωστικών ουσιών, αλλά επιπλέον μπορεί να προέρχεται από τα πολυουρεθανικά πολυμερή της ουσίας 4,4'μεθυλενο-φαίνυλ-δισοκυανικό (MDI). Η ουσία μπορεί να ανιχνεύεται λόγω χρωματογραφικής ανάλυσης (δηλαδή ολιγομερή της ουσίας ανιχνεύονται ως μονομερές λόγω διάσπασης λόγω της υψηλής θερμοκρασίας κατά την ανίχνευση), ή πραγματικά να ανιχνεύεται λόγω ύπαρξης παραμένουσας ποσότητας μονομερών. Η ουσία ανιχνεύτηκε σε περιπτώσεις ύπαρξης ελαστομερούς σε εσώρουχα, (ελαστικές ταινίες στα εσώρουχα και στα μαγιό).

8.12 Ενώσεις που ανιχνεύτηκαν και θα διερευνηθούν περαιτέρω

8.12.1 Πολυφθοριωμένες ενώσεις

Οι Πολυφθοριωμένες ενώσεις χρησιμοποιούνται στα κλωστοϋφαντουργικά είδη και είδη υπόδησης προκειμένου να προσδίδουν ιδιότητες αντίστασης στην διαβροχή και στους ρύπους. Θα γίνει μελέτη-έλεγχος των φασμάτων μάζας που αναλύθηκαν σε δεύτερο στάδιο και θα διερευνηθούν οι ενώσεις που θα πρέπει να προσδιορισθούν-ποσοτικοποιηθούν. Οι πολυφθοριωμένες ενώσεις είναι ανθεκτικές στο περιβάλλον και υπάρχει ο περιορισμός σύμφωνα με τον Κανονισμό Regulation (EC) No. 850/2004 χρήσης στην ουσία **Perfluorooctane sulphonate (PFOS)** όπου η μέγιστη επιτρεπόμενη συγκέντρωση είναι 1 µg/sqm. Ουσίες πολυφθοριωμένες που βρέθηκαν στην παρούσα εργασία είναι Decyl trifluoroacetate cas# 333-88-0, Trifluoroacetic acid, pentadecyl ester, cas# 959010-23-2, 2,3,4-Trifluorobenzoic acid, heptadecyl ester, cas# NIST#: 283009., κυρίως σε δερμάτινα υποδήματα.

8.12.2 Αντιοξειδωτικά

Ανιχνεύτηκαν αντιοξειδωτικές όπως οι παρακάτω:

- 2,6-Di-tert-butyl-4-hydroxy-4-methyl-2,5-cyclohexadien-1-one Cas# 10396-80-2 (σε 2 υφάσματα σε υποδήματα, σε 2 κλωστοϋφαντουργικά είδη,
- BENZOPHENONE Cas#119-61-9 (σε 2 παιδικά ρούχα, και 2 υφασμάτινες κούκλες)
- Benzothiazolone Cas#934-34-9 (σε ύφασμα σε δερμάτινο είδος-γάντια)
- Benzenemethanol, 3-phenoxy- Cas# 13826-35-2 (σε ύφασμα σε δερμάτινο είδος-υπόδημα)
- Benzenepropanoic acid, 3,5-bis(1,1-dimethylethyl)-4-hydroxy-, 2-ethylhexyl ester Cas#144429-84-5 (σε ύφασμα σε δερμάτινο είδος-υπόδημα).

Αντιοξειδωτικές ουσίες όπως οι παραπάνω θα διερευνηθεί βιβλιογραφικά περαιτέρω αν οι συγκεντρώσεις, η συχνότητα και οι κίνδυνοι τους εγείρουν ανησυχίες.

9. Προτεινόμενες ενέργειες και Προτάσεις

9.1 Ενημέρωση

Στις ενέργειες περιλαμβάνεται η ενημέρωση με συνοπτική έκθεση για τις ουσίες ενδιαφέροντος που θα πρέπει να αποτελέσουν στόχο διαμόρφωσης του ρυθμιστικού πλαισίου.

9.2 Διαμόρφωση του πρωτοκόλλου δειγματοληψιών

Να περιληφθούν οι εξετάσεις για πολυκυκλικούς αρωματικούς υδρογονάνθρακες, σε σύνθετα αντικείμενα που περιέχουν μέρη από πλαστικό, ή ελαστομερές και ύφασμα ή δέρμα. Τέτοια αντικείμενα μπορεί να είναι είδη οικιακής χρήσης όπως γάντια κουζίνας με μέρη από ελαστικό ή πλαστικό, είδη αθλητικά με νεοπρένιο ή άλλα πλαστικά και ελαστομερή όπως γάντια από νεοπρένιο, ύφασμα και δέρμα, γάντια ποδοσφαίρου ή κολύμβησης, υποδήματα αθλητικά με πλαστικά ή ελαστικά μέρη, δερμάτινα είδη με ελαστικά μέρη ή πλαστικά μέρη, όπως καλύμματα τιμονιού, ή θήκες κινητών τηλεφώνων.

9.3 Πρόταση για την κινολίνη

Στον Κανονισμό υπάρχει περιορισμός για την κινολίνη, και όχι για τις ομόλογες ενώσεις της. Δεδομένου ότι η κινολίνη εμφανίζεται με ένα προφίλ ουσιών, και αποτελεί μόνο ένα 50% της συνολικής ποσότητας των ομόλογων κινολινών που εμφανίζονται θα πρέπει να διερευνηθεί αν θα πρέπει να επιβληθούν περιορισμοί και στις ομόλογες ενώσεις.

9.4 Πρόταση για την δισφαινόλη-α

Στην παρούσα εργασία έγινε ποσοτική εκτίμηση της περιεκτικότητας σε δισφαινόλη-α σε κλωστοϋφαντουργικά προϊόντα με εκχύλιση με ακετόνη και με καμπύλη βαθμονόμησης με πρότυπη ουσία. Η ανάλυση έγινε σε 50 δείγματα υφασμάτων (συνολικά πρόκειται για 77 υποδείγματα καθώς για κάποια από τα δείγματα υπάρχουν περισσότερα από ένα υποδείγματα, λόγω διαφορετικού χρωματισμού ή/και τύπου υφάσματος).

Η ουσία προσδιορίστηκε σε 39 από τα 50 δείγματα υφασμάτων που αναλύθηκαν (Ποσοστό 78%). Σε 11 δείγματα η ουσία προσδιορίζεται κάτω του ορίου ανίχνευσης. Σε 10 δείγματα η ουσία προσδιορίζεται μεταξύ 0,05 και μικρότερη του 0,1mg/Kg, ενώ στα υπόλοιπα 29 δείγματα η ουσία βρίσκεται μεταξύ 0,1mg/Kg και 3,4mg/Kg. Επίσης, βρέθηκαν δύο πολύ υψηλές συγκεντρώσεις 70mg/Kg και 40mg/Kg. Οι μεγαλύτερες συγκεντρώσεις βρίσκονται σε χριστουγεννιάτικη στολή, σε συγκέντρωση **70mg/Kg** στο κόκκινο, και συγκέντρωση **40mg/Kg** στο πράσινο ύφασμά της. Επίσης, σε σκούφο ξωτικού στο κόκκινο και κίτρινο ύφασμα βρέθηκε η ουσία σε συγκέντρωση 3,4mg/Kg, και σε 1,5mg/Kg στο πράσινο ύφασμά της.

Η μέση συγκέντρωση στα παιδικά είδη (χωρίς να λαμβάνονται υπό όψιν οι υψηλές συγκεντρώσεις της χριστουγεννιάτικης στολής) είναι 0,388mg/Kg που βρίσκεται πολύ κοντά στην μέση συγκέντρωση που προσδιορίζεται στην εργασία των J. Xue et al 2017³⁶, όπου σε 77 δείγματα παιδικών ρούχων προσδιορίστηκε μέση συγκέντρωση της δισφαινόλης-α σε 0,366mg/Kg.

Με την Ευρωπαϊκή Οδηγία 2017/898³⁷ έχει περιοριστεί η μετανάστευση της δισφαινόλης-α από παιχνίδια από το όριο των **0,1mg/L σε 0,04mg/L**, και ο προσδιορισμός γίνεται με την εφαρμογή της σειράς προτύπων EN 71-10:2005³⁸, EN 71-9: 2005³⁹ και EN 71-11:2005⁴⁰. Στο πρότυπο αυτό προτείνεται να γίνει η εκχύλιση της ουσίας σε απιονισμένο νερό, όπου επιφάνεια 10cm² του παιχνιδιού εκχυλίζονται με 100ml νερού για περίοδο δοκιμής 1ώρας, και η ουσία προσδιορίζεται στο εκχύλισμα με υγρή χρωματογραφία και φθορισμομετρικό ανιχνευτή.

Θεωρώντας ότι τα υφάσματα έχουν μία αναλογία επιφάνειας 150-200g/ 100cm², το όριο της Ευρωπαϊκής Οδηγίας για τα παιχνίδια μπορεί να αναχθεί σε όριο για τα υφάσματα **ως 26,7mg/Kg υφάσματος** (μετανάστευση 100ml/10cm², και για 1,5g/100cm² σε περίπτωση μακό υφάσματος), ή σε **20mg/Kg υφάσματος** (περίπτωση υφάσματος με βάρος 2,0g/100cm²). Στην περίπτωση αυτή μόνο 1 δείγμα χριστουγεννιάτικης στολής υπερβαίνει το όριο αυτό.

θα πρέπει να ληφθούν υπόψη στοιχεία όπως α) τα υφάσματα ρούχα καλύπτουν μεγαλύτερη επιφάνεια του ανθρώπινου σώματος, β) και ο μηχανισμός της διάχυσης μέσω του ανθρώπινου δέρματος, καθώς και γ) αν η ουσία παραμένει στο κλωστοϋφαντουργικό είδος μετά την πρώτη πλύση, καθώς η συνήθης διαδικασία είναι τα ενδύματα να πλένονται πριν την πρώτη χρήση, προκειμένου να εξετασθεί αν θα πρέπει να επιβληθούν όρια μετανάστευσης/περιεκτικότητας της ουσίας σε κλωστοϋφαντουργικά είδη.

9.5 Πρόταση για τις ισοκυανιούχες ενώσεις

Στις ενώσεις αυτές ανήκουν το διισοκυανικό 2,4'-τολουένιο Cas# 584-84-9 και η ουσία διισοκυανικό 4,4'-μεθυλενοδιφαινύλιο Cas# 101-68-8. Οι ουσίες αυτές αποτελούν αρχικά μονομερή της πολυουρεθάνης, που βρίσκεται στα υλικά υπό μορφή αφρώδους υποστρώματος (π.χ. αφρώδη γεμίσματα σε καναπέδες, αφρώδη υψηλής πυκνότητας σε σόλες υποδημάτων για άνεση), αλλά και σε συγκολλητικές ουσίες, και βερνίκια. Τα πολυμερή πολυουρεθάνης με βάση την διεργασία παραγωγής τους μπορεί να περιέχουν ή όχι ελεύθερες ισοκυανιούχες ομάδες για τις οποίες είναι ευρέως γνωστοί οι κίνδυνοι που ενέχουν.

Οι ουσίες διισοκυανικό 2,4'-τολουένιο Cas# 584-84-9 και διισοκυανικό 4,4'-μεθυλενοδιφαινύλιο Cas# 101-68-8, περιλαμβάνονται στην έκθεση του ECHA για την Πρόταση επιβολής περιορισμών στις ουσίες δερματικής ευαισθητοποίησης «skin sensitizers» σε είδη ένδυσης και υπόδησης, που ενεργοποιήθηκε με βάση της απαιτήσεις του άρθρου 69 (1) του Κανονισμού REACH, Κανονισμού (ΕΚ) 1907/2006, ECHA, Restriction Proposal, 14 June 2019⁴¹. Ειδικά για τις ισοκυανιούχες ενώσεις που επιφέρουν επαγγελματικούς κινδύνους υπάρχει η έκθεση της ECHA ECHA, *Scientific report for evaluation of limit values for diisocyanates at the workplace, 2019*⁴².

Οι ισοκυανιούχες ενώσεις χρησιμοποιούνται για την παραγωγή πολυουρεθάνης και συγκολλητικών ουσιών, αποτελούν αρχικά μονομερή συγκεκριμένων τύπων πολυουρεθάνης, και ως εκ τούτου δεν υπάρχουν εναλλακτικές της ουσίας. Όμως, σύμφωνα με την έκθεση, αν χρησιμοποιηθούν ορθές πρακτικές κατασκευής (με τις ενδεδειγμένες ποσότητες αντιδραστηρίων, καταλυτών, επαρκώς υψηλών θερμοκρασιών σκλήρυνσης και ενδεχομένως εκπλήσεις μετά την διεργασία) δεν αναμένεται στο τελικό προϊόν να βρίσκονται υπολείμματα των αρχικών μονομερών. Επομένως, σε περίπτωση παρουσίας των δύο αρχικών μονομερών στο τελικό προϊόν συνάγεται ότι για την παραγωγή της πολυουρεθάνης δεν τηρήθηκαν οι ορθές πρακτικές κατασκευής.

Οι ουσίες περιλαμβάνονται στον Πίνακα 20 της έκθεσης ECHA, Restriction Proposal, 14 June 2019 για τις ουσίες στις οποίες αναμένεται να επιβληθούν περιορισμοί ή επιπλέον περιορισμοί στον Κανονισμό REACH. Θα πρέπει να υπάρχει επαγρύπνηση αν θα υπάρχουν άμεσα επιβαλλόμενοι περιορισμοί και να ληφθούν υπόψη στα πρωτόκολλα ελέγχου της αγοράς.

9.6 Πρόταση για τις ευαισθητοποιητικές ουσίες

Στα πλαίσια της διαδικασίας εισαγωγής περιορισμών τα κράτη μέλη **Σουηδία και Γαλλία** τον Ιούνιο του 2019⁴³ υπέβαλλαν την πρότασή τους για περιορισμούς σε ευαισθητοποιητικές ουσίες στα κλωστοϋφαντουργικά, στο δέρμα, γούνα, και δορά δέρματος.

Η έκθεση περιλαμβάνει την πρόταση για περιορισμό της διάθεσης στην αγορά ενδυμάτων, υποδημάτων (και άλλων αντικειμένων που έρχονται σε επαφή με το ανθρώπινο δέρμα) που περιέχουν ευαισθητοποιητές δέρματος. Ο προτεινόμενος περιορισμός στοχεύει στη μείωση του κινδύνου που διατρέχουν οι καταναλωτές μέσω της **ευαισθητοποίησης του ανθρώπινου δέρματος**. Η ευαισθητοποίηση της επιδερμίδας είναι μια επίδραση στην υγεία που οδηγεί σε μια δια βίου ευαισθησία σε ένα συγκεκριμένο αλλεργιογόνο. Όταν ένα άτομο ευαισθητοποιηθεί σε αλλεργιογόνο, πρέπει να αποφύγει την έκθεση σε αυτό για το υπόλοιπο της ζωής του, προκειμένου να αποφευχθούν αλλεργικές αντιδράσεις.

Στα πλαίσια του Καταλόγου του νέου Κανονισμού που αναμένεται να θεσπισθεί να διερευνηθεί αν έχουν ή θα πρέπει να ενταχθούν οι παρακάτω ουσίες ενδιαφέροντος που προσδιορίστηκαν στην παρούσα εργασία όπως οι παρακάτω.

9.6.1 Πρόταση για τον Βενζοϊκό Βενζυλεστέρα

Ο βενζοϊκός βενζυλεστέρας υπόκειται σε υποχρεωτική επισήμανση στα καλλυντικά προϊόντα σύμφωνα με τον κανονισμό (ΕΚ) αριθ. 1223/2009. Βρίσκεται στον κατάλογο 26 αλλεργιογόνων αρωμάτων. Ο βενζοϊκός βενζυλεστέρας φαίνεται να χρησιμοποιείται στα κλωστοϋφαντουργικά προϊόντα **ως επιταχυντής της δράσης για την χρώση των υλικών από πολυεστέρα και πολυεστέρα / μαλλί ή ως υποκατάστατης χλωροβενζολίων και άλλων αρωματικών διαλυτών (διφαινύλια, φαινυλοξείδια κ.λπ.).** που ταξινομούνται ως Ανθεκτικοί Περιβαλλοντικοί Επιμολυντές (Persistent Organic Pollutants).

Η εν λόγω ουσία έχει ταξινομηθεί ως οξείας τοξικότητας κατηγορίας 4 από τον κανονισμό CLP. Ο βενζοϊκός βενζυλεστέρας προσδιορίστηκε στη βιοϊατρική μελέτη Anses, 2018⁴⁴ σε τρία είδη ανδρικών υποδημάτων και τρία νέα υποδήματα (που προκάλεσαν δερματική αλλεργία εξ'επαφής, ακόμη και αν η αντίδραση δεν προήλθε από τον βενζοϊκό βενζυλεστέρα) σε συγκεντρώσεις που κυμαίνονται από 13 έως 45 mg/kg (στα 885 mg/kg σε ένα δείγμα αλλά με υποψία εξωτερικής μόλυνσης). Ανιχνεύθηκε επίσης μετά από θερμική εκχύλιση σε οκτώ νέα υφαντουργικά είδη και 11 δείγματα που συμπεριλήφθηκαν στη βιοϊατρική μελέτη.

Στην παρούσα εργασία έγινε ανάλυση σε **50 δείγματα κλωστοϋφαντουργικών** ((συνολικά πρόκειται για 77 υποδείγματα). Η ουσία βρίσκεται στα 44 από τα 50 δείγματα μεταξύ **0,29 mg/Kg και 486,6mg/Kg**. Η μεγαλύτερη συγκέντρωση βρίσκεται σε μαγιό ενηλίκων.

9.6.2 Πρόταση για τις ομόλογες ενώσεις του Φουμαρικού Διμεθυλεστέρα

Εκτός από τον διμεθυλεστέρα του φουμαρικού οξέος, ενδέχεται σε αντικείμενα, με υφάνσιμα και δερμάτινα μέρη, σε υποδήματα και έπιπλα να χρησιμοποιούνται ο διβουτυλεστέρας του φουμαρικού και του μηλεϊνικού οξέος καθώς και ο δι(αίθυλεξυλ)εστέρας του φουμαρικού και του μηλεϊνικού οξέος, ως υπολείμματα βιοκτόνων (ιδιαίτερα στα μάλλινα υφάσματα).

Σύμφωνα με την αξιολόγηση των Επιτροπών του ECHA Committee for Risk Assessment (RAC), Committee for Socio-economic Analysis (SEAC)⁴⁵, για τον διμεθυλεστέρα του φουμαρικού οξέος (Διμεθυλεστέρας του φουμαρικού οξέος, DMFu), υπάρχουν αρκετές ομόλογες ενώσεις του φουμαρικού διμεθυλεστέρα, δύο κυρίως τύπων εστέρων του φουμαρικού και μηλεϊνικού οξέος με υψηλότερες αλκοόλες. Δεδομένης της παρόμοιας δομής τους αναμένεται να έχουν την ίδια μικροβιοκτόνο αντιμυκηχική δράση, όπως το DMFu. Όμως διαπιστώνεται ότι ομόλογες ενώσεις του DMFu, θα μπορούσαν να έχουν δυσμενείς επιδράσεις συγκρίσιμες με αυτές που παρατηρούνται με DMFu, και για αυτό δεν θα πρέπει να συμπεριληφθούν στις εναλλακτικές του DMFu για την ίδια λειτουργικότητα (βιοκτόνο δράση). Ωστόσο, δεν υπήρχαν ενδείξεις ότι ομόλογες ενώσεις του διμεθυλεστέρα του φουμαρικού οξέος είχαν χρησιμοποιηθεί σε αντικείμενα ως βιοκτόνα, και ως εκ τούτου, δεν φαινόταν αναγκαία η επιβολή του περιορισμού και στις ομόλογες ενώσεις. φουμαρικού και του μηλεϊνικού οξέος, καθώς και ο δι(αίθυλεξυλ)εστέρας του φουμαρικού και του μηλεϊνικού οξέος, ως υπολείμματα βιοκτόνων (ιδιαίτερα στα μάλλινα υφάσματα).

Σύμφωνα με την παρούσα εργασία διαπιστώνεται η χρήση των ομόλογων ενώσεων του φουμαρικού διμεθυλεστέρα σε πολυάριθμα κλωστοϋφαντουργικά και είδη υπόδησης (δερμάτινα είδη ή συνθετικά) που ελέγχθηκαν. **Θα πρέπει να εξετασθεί αν θα πρέπει να επιβληθούν περιορισμοί στις συγκεντρώσεις των ενώσεων αυτών σε κλωστοϋφαντουργικά είδη, είδη υπόδησης και άλλα αντικείμενα καθημερινής χρήσης.**

Ειδικότερα για τον **Φουμαρικό διβουτυλεστέρα**; Η ουσία φουμαρικός διβουτυλεστέρας βρέθηκε σε 7 δερμάτινα είδη στο δερμάτινο μέρος σε συγκεντρώσεις μεταξύ 0,3 και 1500mg/Kg. Η υψηλότερη συγκέντρωση βρέθηκε σε γάντια αθλητικά με δερμάτινα, υφασμάτινα και αφρώδη μέρη. Επίσης βρέθηκε σε 3 υφασμάτινα μέρη από δερμάτινο είδος, και σε αφρώδη υλικά σε οικιακά είδη (πιάστρα κουζίνας και γάντι κουζίνας) σε συγκεντρώσεις μεταξύ 0,3 και 5 mg/Kg. Επίσης προσδιορίστηκε σε υψηλές συγκεντρώσεις σε πλαστικό υπόδημα σε καταγγελία για δερματική ευαισθητοποίηση σε συγκεντρώσεις σε συγκεντρώσεις 1200mg/Kg και 400mg/Kg στα πλαστικά μέρη, και σε

συγκεντρώσεις 1300mg/Kg και 1800 mg/Kg στα αφρώδη μέρη. Οι παραπάνω προσδιορισμοί έγιναν με σύστημα χρωματογραφίας GC-MS και επιπλέον στο σύστημα χρωματογραφίας GCMSMS.

Ειδικότερα για τον **Μηλεϊνικό διβουτυλεστέρα**: Βρέθηκε σε 16 δείγματα (8-υποδήματα δερμάτινα, ή με δέρμα και πλαστικό και αφρώδη μέρη, 2 ζευγάρια δερμάτινα γάντια, και ζώνη και κάλυμμα τιμονιού, 3 είδη οικιακής χρήσης, 1 μαξιλάρι καναπέ) σε συγκεντρώσεις από 0,6 έως 3800mg/Kg. Η υψηλότερη συγκέντρωση 3800mg/Kg βρέθηκε σε υπόδημα με πλαστικά μέρη και αφρώδη μέρη πολυουρεθάνης, και συγκεκριμένα στο αφρώδες μέρος του υποδήματος κάτω από τη φόδρα της εσωτερικής σόλας (Δείγμα καταγγελίας). Υψηλή συγκέντρωση (1500mg/Kg) προσδιορίστηκε επίσης σε αθλητικά γάντια με δερμάτινα και υφασμάτινα μέρη, καθώς και στο αφρώδες μέρος μαξιλάρι καναπέ (συγκέντρωση 12mg/Kg) (Δείγμα καταγγελίας).

Εκχύλιση με ακετόνη και καμπύλη με πρότυπη ουσία με σύστημα αέριας χρωματογραφίας GC-MS-MS: Βρέθηκε σε 16 δείγματα κλωστοϋφαντουργικών ειδών σε συγκεντρώσεις μεταξύ 0,3mg/Kg (όριο ανίχνευσης) και 2.4mg/Kg. Οι μεγαλύτερες συγκεντρώσεις βρέθηκαν στην ελαστική ταινία σε εσώρουχο παιδικό σε συγκέντρωση 2mg/Kg και σε παιδική μπλούζα σε συγκέντρωση 2,4mg/Kg.

Ειδικότερα για τον **Δι(2αίθυλξυλ)εστέρα του φουμαρικού οξέος**: Μέθοδος προσδιορισμού συγκέντρωσης: Μέθοδος αζωχρωμάτων: Βρέθηκε σε 14 δερμάτινα είδη σε συγκεντρώσεις μεταξύ 1,8 και 216,1mg/Kg (Ημιποσοτική εκτίμηση-εμπειρικό μοντέλο 1) ή 13,3mg/Kg έως 1628,3mg/Kg (Ημιποσοτική εκτίμηση Εμπειρικό μοντέλο-2).

Μέθοδος προσδιορισμού συγκέντρωσης: Εκχύλιση με ακετόνη και καμπύλη βαθμονόμησης με πρότυπη ουσία: Βρέθηκε σε 4 δερμάτινα είδη σε συγκεντρώσεις σε συγκεντρώσεις 8, 23, 150, 1290 mg/Kg. Η μεγαλύτερη συγκέντρωση (1290mg/Kg) βρέθηκε σε δερμάτινα γάντια εργασίας. Βρέθηκε σε 3 πλαστικά μέρη υποδημάτων σε συγκεντρώσεις 38, 50, 187 mg/Kg, σε μέρη πολυουρεθάνης (αφρώδες) σε υπόδημα σε συγκέντρωση 5mg/Kg, σε αφρώδη μέρη στο γέμισμα γαντιού και πιάστρα κουζίνας σε συγκέντρωση 5 και 9mg/Kg.

Μέθοδος Προσδιορισμού: Μέθοδος αζωχρωμάτων: Σε δύο σύμμικτα υφάσματα με μαλλί (μπαραθέα στρατού χειμερινή και καλοκαιρινή) σε συγκέντρωση 95 και 274mg/Kg (Ημιποσοτική εκτίμηση-εμπειρικό μοντέλο 1) ή 715mg/Kg έως 2067mg/Kg (Ημιποσοτική εκτίμηση Εμπειρικό μοντέλο-2), μία μάλλινη κάλτσα, και ένα ύφασμα υποδήματος σε συγκέντρωση 4,3 και 6,2mg/Kg (Ημιποσοτική εκτίμηση-εμπειρικό μοντέλο 1) ή 33mg/Kg έως 47mg/Kg (Ημιποσοτική εκτίμηση Εμπειρικό μοντέλο-2).

Μέθοδος προσδιορισμού συγκέντρωσης: Εκχύλιση με ακετόνη και καμπύλη βαθμονόμησης με πρότυπη ουσία με σύστημα αέριας χρωματογραφίας GC-MS-MS: Βρέθηκε σε 26 δείγματα κλωστοϋφαντουργικών ειδών σε συγκεντρώσεις μεταξύ 0,12mg/Kg και 91mg/Kg. Οι μεγαλύτερες συγκεντρώσεις βρέθηκαν σε 2 μαγιό, 1 μαγιό παιδικό σε συγκέντρωση 91mg/Kg, και σε ένα μαγιό ενηλίκων σε συγκέντρωση 64mg/Kg.

Ειδικότερα για τον **Δι(2αίθυλξυλ)εστέρα του μηλεϊνικού οξέος**: Μέθοδος προσδιορισμού συγκέντρωσης: Εκχύλιση με ακετόνη και καμπύλη βαθμονόμησης με πρότυπη ουσία- Σύστημα χρωματογραφίας GC-MS: Βρέθηκε σε 7 δείγματα (3-υποδήματα δερμάτινα, ή με δέρμα και πλαστικό και αφρώδη μέρη, 1 ζευγάρι δερμάτινα γάντια, 1 πορτοφόλι, 1 είδος οικιακής χρήσης (γάντι κουζίνας) σε συγκεντρώσεις από 4 έως 630mg/Kg. Η υψηλότερη συγκέντρωση 630 mg/Kg βρέθηκε σε δερμάτινα γάντια εργασίας. Υψηλή συγκέντρωση (15mg/Kg) προσδιορίστηκε επίσης σε δερμάτινο πορτοφόλι.

9.6.3 Πρόταση για επιπλέον αρωματικές αμίνες από αζωχρωστικές της λίστας B δεύτερης προτεραιότητας.

Στην παρούσα εργασία και ειδικότερα στις παραγράφους 8.8.9-8.8.16 παρατίθενται μια σειρά ουσιών που ανιχνεύθηκαν με υψηλές συγκεντρώσεις και μεγάλη συχνότητα στα κλωστοϋφαντουργικά είδη και υποδήματα που ελέγχθηκαν. Θα πρέπει να διερευνηθεί αν οι ουσίες αυτές θα πρέπει να ενταχθούν στους περιορισμούς με την έννοια του νέου Κανονισμού για τις Ευαίσθητοποιητικές ουσίες που αναμένεται, στα πλαίσια του Κανονισμού REACH.

9.7 Πρόταση για τις ουσίες που έχουν ενταχθεί στο Παράρτημα III (Annex III)

Θα πρέπει να διερευνηθεί αν θα πρέπει να επιβληθούν ουσίες που ανιχνεύονται με υψηλή συχνότητα και συγκεντρώσεις και είναι ενταγμένες στο Παράρτημα III του Κανονισμού και για τις οποίες δεν έχουν ακόμα επιβληθεί περιορισμοί. Ειδικότερα οι ουσίες αυτές οι οποίες βρίσκονται στην παρούσα εργασία, είναι στο Παράρτημα III, και για τις οποίες δεν υπάρχουν περιορισμοί, είναι οι ακόλουθες:

Name	Παράγραφος Αναφοράς στην Παρούσα εργασία	CAS no.	Δείγματα όπου προσδιορίζεται
1-hydroxy-4-(p-toluidino) anthraquinone	8.8.7	81-48-1	1 ύφασμα σε παιδική κούκλα (εξαιρετικά υψηλή συγκέντρωση)
Hexachlorobuta-1,3-diene	8.10.1	87-68-3	Υφασμάτινο μέρος 1 υποδήματος
Biphenyl-2-ylamine		90-41-5	Δερμάτινο μέρος 2 δερμάτινων ειδών
4-chloro-o-phenylenediamine		95-83-0	Χριστουγεννιάτικη θήκη μαξιλαριού
Bis(4-octylphenyl)amine		101-67-7	Δερμάτινα μέρη σε υπόδημα (6 δείγματα), υφασμάτινα μέρη δερμάτινου υποδήματος (3 δείγματα), και 3 ενδύματα.
Phenicarbazide		103-03-7	1 ύφασμα παραλλαγής στρατού
p-anisidine		104-94-9	1 υπόδημα
1-amino-4-hydroxyanthraquinone	8.8.6	116-85-8	1 δείγμα αποκριάτικης στολής κλόουν, σε συγκέντρωση
2-aminoanthraquinone		117-79-3	2 ενδύματα, 1 ύφασμα σε υπόδημα
Benzenesulfonamide, 4-amino-N-(phenyl)-	8.4.5	127-77-5	Δερμάτινα μέρη σε υποδήματα (3 δείγματα), 1 παιδικό μπλουζάκι
N,N,N',N'-tetramethyl-4,4'-benzylidenedianiline		129-73-7	Δέρμα κατεργασμένο
Di-p-tolyl sulphone		599-66-6	Παιδικό μπλουζάκι - υψηλή συγκέντρωση
2-amino-1-naphthol		606-41-7	Μπλούζα αστυνομίας
2-cyclohexylidenecyclohexanone		1011-12-7	Κάλυμμα διακοσμητικών μαξιλαριών
4,7-diphenyl-1,10-phenanthroline -	8.8.16	1662-01-7	Υφασμα-φουλάρι, και ύφασμα σε υπόδημα
1,4-bis(methylamino)anthraquinone		2475-44-7	Ρούχα για κούκλες εμπορική ονομασία 1. Εξαιρετικά υψηλή συγκέντρωση

Name	Παράγραφος Αναφοράς στην Παρούσα εργασία	CAS no.	Δείγματα όπου προσδιορίζεται
5-bromovanillin	8.3.1	2973-76-4	ύφασμα σε υπόδημα και κάλυμμα μαξιλαριού.
2-chloro-4,6-dinitroaniline		3531-19-9	Ύφασμα σε υπόδημα και ύφασμα σε δερμάτινα γάντια
3-phenoxybenzylic alcohol		13826-35-2	
5,6-dichlorobenzothiazol-2-amine	8.4.2	24072-75-1	14 δείγματα (δύο υφάσματα φορεμάτων σε κούκλα, ένα ύφασμα διακοσμητικού μαξιλαριού, σε 2 χριστουγεννιάτικες στολές, σε 2 αποκριάτικες στολές, σε χριστουγεννιάτικα διακοσμητικά, μπότα, και σκούφο, σε ένα παιδικό εσώρουχο, σε ένα παιδικό μπλουζάκι σε ένα φουλάρι,
2-octyl-2H-isothiazol-3-one	8.1.4	26530-20-1	Δερμάτινα μέρη σε υποδήματα.
m-phenoxybenzyl 3-(2,2-dichlorovinyl)-2,2-dimethylcyclopropanecarboxylate		52645-53-1	Μάλλινη μπλούζα αστυνομίας, και μπαραθέα χειμερινό ύφασμα
N-(3-hydroxyphenyl) benzenesulphonamide		59149-19-8	Υφασμάτινα μέρη σε υποδήματα (2 δείγματα), φουλάρι, και εσωτερική φόδρα επενδύτη ψύχους.
Pentachlorophenol	8.1.1	87-86-5	10 δείγματα (3 ακρυλικά και 1 πολυεστερικό νήμα πλεξίματος, 2 υφάσματα σε υπόδημα και παντόφλα, και ύφασμα καλύμματος μαξιλαριού και 3 δείγματα δερμάτινων ειδών).
Quinolines: 2-methylquinoline, 4-methylquinoline, methylquinoline, methylisoquinoline, methylisoquinoline	8.5 και 9.3	91-63-4, 491-35-0 612-60-2 1125-80-0 1721-93-3	
2,6-dichlorobenzene-1,4-diamine	8.8.9	609-20-1	14 δείγματα (δύο υφάσματα φορεμάτων σε κούκλα, ένα ύφασμα διακοσμητικού μαξιλαριού, σε ύφασμα παραλλαγής στρατού, σε

Name	Παράγραφος Αναφοράς στην Παρούσα εργασία	CAS no.	Δείγματα όπου προσδιορίζεται
			ύφασμα στολής μπαραθέα στρατού, σε φόρμα στρατού, σε φουλάρι, σε ύφασμα σε δερμάτινο γάντι εργασίας, σε ύφασμα σε μποτάκι, σε μαγιό ανδρικό)
2-(2-methylphenoxy)aniline	8.8.11	3840-18-4	Σε δερμάτινο μέρος σε υπόδημα (σε 2 δείγματα), 1 δείγμα δέρματος, ύφασμα σε υπόδημα (1 δείγμα).
2,3-diethylpyrazine		15707-24-1	Ύφασμα χριστουγεννιάτικης στολής για παιδιά.
1-[[2-(2,4-dichlorophenyl)-4-propyl-1,3-dioxolan-2-yl]methyl]-1H-1,2,4-triazole (Propiconazole)		60207-90-1	Δερμάτινο μέρος υποδήματος.

10. Παράρτημα-1 Ανάπτυξη μεθόδου στο σύστημα αέριας χρωματογραφίας GC/MS και GC/MS/MS

10.1 Χρωματογραφικές στήλες

Στην μελέτη χρησιμοποιήθηκαν τέσσερις χρωματογραφικές στήλες

- DB35 (35%-phenyl)-methylpolysiloxane Mid polarity with very low bleed characteristics, ideal for GC/MS, Length 30m, Internal diameter"0.25mm, Film Thickness: 0.25μm
- HP5 MS (5%-Phenyl)-methylpolysiloxane Nonpolar with very low bleed characteristics, ideal for GC/MS Length 30m, Internal diameter"0.25mm, Film Thickness: 0.25μm
- VF5(5% phenyl 95% dimethylpolysiloxane) Length 30m, Internal diameter"0.25mm, Film Thickness: 0.25μm
- MEGA17MS - Length 60m, Internal diameter"0.25mm, Thickness: 0.25μm

Οι δύο πρώτες χρωματογραφικές στήλες χρησιμοποιήθηκαν στο σύστημα χρωματογραφίας GC-MS Agilent, οι δύο επόμενες στο σύστημα χρωματογραφίας GC-MS/MS Shimadzu.

10.2 Προσδιορισμός σε σύστημα χρωματογραφία GC-MS.

Σύστημα αέριου χρωματογράφου Agilent 6890 με ανιχνευτή 5973 MSD, αυτόματο δειγματοδότη 7683 Injector.

10.2.1 Ανάπτυξη μεθόδου προσδιορισμού των αρωματικών αμινών του REACH με τον ανιχνευτή Agilent GCMS

Οι συνθήκες της αεριοχρωματογραφικής ανάλυσης είναι οι ακόλουθες:

- Ροή: 1 ml/min, σταθερή.
- Θερμοκρασιακό πρόγραμμα θερμαινόμενου θαλάμου χρωματογραφικής στήλης: παραμονή στους 50 °C για 2min, ρυθμός αύξησης θερμοκρασίας 10° C/min μέχρι τους 110°C και παραμονή 1 min, ρυθμός αύξησης θερμοκρασίας 15° C/min μέχρι τους 230°C και παραμονή 1 min, ρυθμός αύξησης θερμοκρασίας 10° C/min μέχρι τους 310°C και παραμονή 10min. Συνολική διάρκεια χρωματογραφικής ανάλυσης 36min
- Θερμοκρασία εγχυσης: 250 °C
- Εισαγωγέας : 3.0 μl, split 1:1.

Οι ουσίες ανιχνεύονται από τον ανιχνευτή μάζας καταγράφοντας το φάσμα μάζας που προκύπτει:

Οι παράμετροι του φασματοφωτόμετρου μάζας είναι: Full Scan Mode: EI Πηγή ηλεκτρονικού ιονισμού. Εύρος λόγος μάζας προς φορτίο που ανιχνεύεται m/z: 33 με 550 amu. Χρονική διάρκεια συλλογής φάσματος μάζας: 5 με 36min. Η ηλεκτρονική βιβλιοθήκη NIST 2017 χρησιμοποιείται για σκοπούς ταυτοποίησης.

Πίνακας 1 Στοιχεία ανάπτυξης χρωματογραφικής μεθόδου για τις αρωματικές αμίνες στο σύστημα GCMS Agilent, στήλη DB35, Πρότυπα 24/1/2020 27/1/2020, Run – fullscan / quantitationSIM /

Nist names	Cas number	Start time (min)	End time (min)	Fragment	Tailing Factor	Relative fragment abundance	Concentration range and Linearity	S/N at lowest concentration
Aniline	4165-61-1	4.5	4.75	93 66 65		100 55 30	15/30/45 0.999	20
Am18 o-toluidine	95-53-4	5.5	5.7	106 107 77	1,09	100 76 17	5 /25/50/25 R ² = 0.9869873	30
Am21 o-anisidine (Benzenamine, 2-methoxy-)	90-04-0	6.7	6.85	108 123 80	1	100 85 89	3/15/30/45 R ² = 0.999776	
Am7p-chloroaniline	108-47-8	7.05	7.07	127 129 65	1,02	100 32 28	3/15/30/45 R ² = 0.9996781	
/ i.s. Naphthalene d8	1146-65-2			136 134 108				
Am14 Benzenamine, 2-methoxy-5-methyl-	120-71-8	7.55	7.7	122 137 94	1,04	100 65 55	3/15/30/45 R ² = 0.9996571	
Am 20 benzenamine, 2,4,5-trimethyl-	137-17-7	7.5	7.7	120 135 134	0,98	100 88 59	3/15/30/45 R ² = 0.9977094	
Am3 Benzenamine, 4-chloro-2-methyl-	95-69-2	7.95	8.1	106 141 143	0,97	100 99 81	3/15/15/30 R ² = 0.9986889	
Am19 1,3-Benzenediamine, 4-methyl-	95-80-7	9.05	9.2	122 121 94	1,12	100 104 21	3/15/30/45 R ² = 0.998402	
Am8 1,3-Benzenediamine, 4-methoxy-	615-05-4	9.8	10.1	123 138 95	1,17	100 52 35	3/15/30/45 R ² = 0.9990571	
Am4 2-Naphthalenamine	91-59-8	10.3	10.5	143 115 116	1,04	100 45 19	3/15/15/30 R ² = 0.9985985	

Nist names	Cas number	Start time (min)	End time (min)	Fragment	Tailing Factor	Relative fragment abundance	Concentration range and Linearity	S/N at lowest concentration
Am6 Benzenamine, 2-methyl-5-nitro-	99-55-8	10.75	10.85	152 77 106	0,98	100 82 72	3/15/15/30 R ² = 0.9976505	
Am1 [1,1'-Biphenyl]-4-amine	92-67-1	11,9	12,1	169 168 170	1,12	100 21 13	3/15/15/30 R ² = 0.9976418	
Anthracene-d10		12,05	12,2	188 184 160 94	1,03	100 14 8 13		
Am22 4-aminoazobenzene (Benzenamine, 4-(phenylazo)-)	60-09-3	15,2	15,1	92 197 120	1	100 30 30	3/15/15/30 R ² = 0.9979439	
Am16 Benzenamine, 4,4'-oxybis-	101-80-4	15.55	15.8	200 171 108	1,07	100 27 51	3/15/15/30/30 R ² = 0.9664473	
Am2 Benzidine	92-87-5	15.7	16.0	184 183 185 92	1,52	100 12 14 13	3/15/30/45 R ² = 0.9994913	
Am9 Benzenamine, 4,4'-methylenebis-	101-77-9	15.75	16	198 197 106	1,05	100 67 66	15/15/30/30 R ² = 0.9585461	
Am5 Benzenamine, 2-methyl-4-[(2-methylphenyl)azo]-	97-56-3	16.4	16.6	106 225 134	1,36	100 22 15	3/15/30/45 R ² = 0.9999449	
Am13 Benzenamine, 4,4'-methylenebis[2-methyl-	838-88-0	17.1	17.3	226 211 225	1,47	100 78 53	3/15/30/45 R ² = 0.999894	
Am12 3,3'dimethylbenzidine	119-93-7	17.3	17.5	212 213 211 106	1,63	100 78 56 37	3/15/30/45 R ² = 0.997489	
Am17 4,4'thiodianiline	139-65-1	18.3	18.7	216 184 217	1,63	100 67 16	3/15/30/45 R ² = 0.9998879	

Nist names	Cas number	Start time (min)	End time (min)	Fragment	Tailing Factor	Relative fragment abundance	Concentration range and Linearity	S/N at lowest concentration
Am103,3'-dichlorobenzidine	91-94-1	18.6	18.75	252 254 253	1	100 64 16	3/15/15/30/30 $R^2 = 0.9894613$	
Am15 Benzenamine, 4,4'-methylenebis[2-chloro-	101-14-4	18.7	19.0	231 266 140	1,42	100 60 73	3/15/30/45 $R^2 = 0.9997772$	
Am11 Benzidine, 3,3'-dimethoxy-	119-90-4	18.85	19	244 201 229	1,13	100 85 15	3/15/15/30 $R^2 = 0.9977371$	

10.2.2 Ανάπτυξη μεθόδου προσδιορισμού πολυαρωματικών υδρογονανθράκων του REACH με τον ανιχνευτή Agilent GC MS

Οι συνθήκες της αεριοχρωματογραφικής ανάλυσης είναι οι ακόλουθες:

- Ροή: 1 ml/min, σταθερή.
- Θερμοκρασιακό πρόγραμμα θερμαινόμενου θαλάμου χρωματογραφικής στήλης: παραμονή στους 50 °C για 2min, ρυθμός αύξησης θερμοκρασίας 10° C/min μέχρι τους 110°C και παραμονή 1 min, ρυθμός αύξησης θερμοκρασίας 15° C/min μέχρι τους 230°C και παραμονή 1 min, ρυθμός αύξησης θερμοκρασίας 10° C/min μέχρι τους 310°C και παραμονή 10min. Συνολική διάρκεια χρωματογραφικής ανάλυσης 36min
- Θερμοκρασία εγχυσης: 250 °C
- Εισαγωγέας : 3.0 µl, split 1:1.

Πίνακας 2 Στοιχεία ανάπτυξης χρωματογραφικής μεθόδου για τους πολυαρωματικούς υδρογονάνθρακες στο σύστημα GC MS στήλη DB 35 Πρότυπα 18-9-2020 Run –Full Scan / Quantitation - SIM

---- Θα γίνει εισαγωγή του σχετικού Πίνακα

10.2.3 Ανάπτυξη μεθόδου προσδιορισμού δισοκυανικών και πλαστικοποιητών εστέρων με τον ανιχνευτή Agilent GCMS

Nist names	Cas number	Std1 (mg/l)	Std2 (mg/l)	Std3 (mg/l)	Std4 (mg/l)	Std5 (mg/l)	Std6 (mg/l)	Std7 (mg/l)	Std8 (mg/l)	Std9 (mg/l)	Std10 (mg/l)	Std11 (mg/l)	Std12 (mg/l)
2,4-Diisocyanatotoluene	584-84-9					21	108	108					
Hexane 1,6diisocyanate	822-06-0	10	20	50	70								
Am19 2,4diaminotoluene	95-80-7	15	30	120	180								
anthracene-d10	1719-06-8	15	15	15	15	15	15	15	15	15	15	15	0.1
4,4'-Diphenylmethane diisocyanate 44MDI	101-68-8								20	200	500	1000	480
Bis(2-ethylhexyl) phthalateDEHP	117-81-7	10	20	50	100								
Bis(2-ethylhexyl) terephthalate	6422-86-2	10	20	50	100								
Di-n-octyl phthalate Formula: C ₂₄ H ₃₈ O ₄	117-84-0	10	20	50	100								

Πίνακας 3 Στοιχεία ανάπτυξης χρωματογραφικής μεθόδου για δισκυανικά και φθαλικούς εστέρες στο σύστημα GC/MS Agilent στήλη DB35 Πρότυπα September 2020 run full scan/ quantitation sim

Nist names	Cas number	Start time (min)	End time (min)	Fragment	Tailing factor	Relative abundance of fragment transitions	Concentration range and Linearity	S/N at lowest concentration
Naphthalened8	1146-65-2	6.600	6.600	136	1.00			
2,4-Diisocyanatotoluene	584-84-9	7.7	7.8	174 145 146		100 88 35	21/108/108 R ² = 0.994	
Hexane 1,6diisocyanate	822-06-0	8.0	8.1	56 85 99	1.00	100 50 50	10/20/50/70 R ² = 0.999	
Am19 2,4diaminotoluene	95-80-7	9.05	9.2	121 122 94	1.32	100 98 20	3/15/30/45 R ² = 0.994	
anthracene-d10	1719-06-8	12.0	12.15	188				
4,4'-Diphenylmethane diisocyanate 44MDI	101-68-8	14.0	14.1	250 208 221	1.51	100 60 40	20/200/5000 /1000/480 R ² = 0.984	
Bis(2-ethylhexyl) phthalateDEHP	117-81-7	17.0	17.2	149 167 279	1,66	100 25 5	10/20/50/10 0 R ² = 0.999	
Bis(2-ethylhexyl) terephthalate	6422-86-2	17.95	18.2	112 149 261	1,83	100 90 40	10/20/50/10 0 R ² = 0.999	
Di-n-octyl phthalate Formula: C ₂₄ H ₃₈ O ₄	117-84-0	18.6	18.700 .99	149 150 279	2,00	100 10 5	10/20/50/10 0 R ² = 0.999	

10.3 Προσδιορισμός σε σύστημα χρωματογραφίας Tandem MS Spectrometry GC-MS/MS

Το Σύστημα αέριας χρωματογραφίας- Φασματογράφου μάζας τριπλού τετραπόλου 13-GC-MS-MS 102 TQ 8040 SHIMADZU..

Στήλη MEGA 17-MS

- Ήλιο ως φέρον αέριο, Ροή:2ml/min, σταθερή, Argon για το αέριο διάσπασης σε **πίεση (2 m Torr)**
- Θερμοκρασιακό πρόγραμμα θερμαινόμενου θαλάμου χρωματογραφικής στήλης: παραμονή στους 50 °C για 2min, ρυθμός αύξησης θερμοκρασίας 10° C/min μέχρι τους 110°C και παραμονή 1 min, ρυθμός αύξησης θερμοκρασίας 15° C/min μέχρι τους 230°C και παραμονή 1 min, ρυθμός αύξησης θερμοκρασίας 10° C/min μέχρι τους 310°C και παραμονή 10min. Συνολική διάρκεια χρωματογραφικής ανάλυσης 36min
- Θερμοκρασία εγχυσης:250 °C
- Εισαγωγέας : 1.0 μl, split 1:1 – 5:1 / splitless2 mTorr).
- Interface temperature 320 °C
- ion source was electron ionization (EI) at 70 eV
- Full scan analysis in m/z range from 50 Da to 550 Da

Προκειμένου να επιτευχθούν χαμηλότερα όρια ανίχνευσης στο επιβαρυμένο υπόβαθρο ουσιών και συγκεντρώσεων που υπάρχει μετά την εκχύλιση στα δείγματα, χρησιμοποιείται για κάποιες από τις

ουσίες ενδιαφέροντος όπου απαιτείται το σύστημα χρωματογραφίας GC-MS/MS με το πρόγραμμα ανίχνευσης θραυσμάτων δευτερευόντων ιόντων από αρχικά θραύσματα ιόντων) (MRM), όπου τα κύρια ιόντα μετά την θραύση του βασικού μορίου, υφίστανται επιπλέον διάσπαση, και καταγράφονται τα δευτερεύοντα ιόντα που προέρχονται από κύρια ιόντα. Έτσι επιτυγχάνεται στοχευμένη καταγραφή ιόντων με στόχο την εκλεκτικότητα και την μείωση του ορίου ανίχνευσης (μειωμένο σήμα υποβάθρου) Προκειμένου να γίνει βελτιστοποίηση για την επιλογή δευτερευόντων ιόντων και δυναμικού χρησιμοποιούνται τα προγράμματα ανίχνευσης παραγωμένων ιόντων (ProductIonScan), για διάφορες τιμές του δυναμικού. Προσδιορίζεται έτσι το δυναμικό στο οποίο παράγοντα τα δευτερεύοντα ιόντα με την μεγαλύτερη αφθονία. Επιχειρείται η καταγραφή **τουλάχιστον 3 παραγόμενων διασπάσεων (μεταπτώσεων-transitions)** προκειμένου να γίνει ασφαλής ταυτοποίηση των ουσιών. Η ποσοτικοποίηση γίνεται με την διάσπαση της μεγαλύτερης αφθονίας, ενώ οι άλλες δύο μεταπτώσεις χρησιμοποιούνται για ποιοτική επικύρωση. Ενδεικτικά είναι γενική πρακτική να καταγράφονται τουλάχιστον δύο διασπάσεις του ίδιου αρχικού ιόντος, ή δύο διαφορετικά αρχικά ιόντα και μία μετάπτωσή για το καθένα. Η πρακτική αυτή μειώνει τις παρεμποδίσεις και η μία διάσπαση χρησιμοποιείται για την ποσοτικοποίηση ενώ η δεύτερη για την ποιοτική επιβεβαίωση.

10.3.1 Ανάπτυξη μεθόδου προσδιορισμού των μηλεϊνικών και φουμαρικών εστέρων με το σύστημα GC/Tandem MS

Με το πρόγραμμα της ανίχνευσης δευτερευόντων ιόντων έγιναν βελτιστοποιήσεις για την ανίχνευση μεταπτώσεων (εύρεση μετάπτωσης και δυναμικού που παράγει με μεγαλύτερη αφθονία την μετάπτωση) για τον διμεθυλεστέρα του φουμαρικού οξέος, αλλά και τις ομόλογες ουσίες του φουμαρικού και μηλεϊνικού οξέος, διμεθυλεστέρας του μηλεϊνικού οξέος, διμεθυλεστέρας του φουμαρικού οξέος, διισοβουτελεστέρας του μηλεϊνικού οξέος, διβουτελεστέρας του μηλεϊνικού οξέος, δι2αιθυλεξυλεστέρας του φουμαρικού οξέος, δι2αιθυλεξυλεστέρας του μηλεϊνικού οξέος.

Προκύπτει μετά από βελτιστοποίηση του πρόγραμμα ανίχνευσης δευτερευόντων ιόντων.

Πίνακας 4 Στοιχεία ανάπτυξης χρωματογραφικής μεθόδου για τους φουμαρικούς και μηλεϊνικούς εστέρες και το διμεθυλεστέρα του φουμαρικού οξέος στο σύστημα GC-TandemMS SHIMADZU στήλη MEGA17MS Πρότυπα 20/12/2020 Run -MRM / quantitation MRM

	Cas number	Start time (min)	End time (min)	m/z	CE	Relative abundance of fragment transitions	Concentration range Linearity	LOD	LOQ
Dimethyl Fumarate	624-49-7	10,8	11.1	113>85 113>59 113>53 85>53 85>59	10 10 10 8 8	100 68 40 8 6	5-500ppb R ² =0.9988 0.5-10ppm R ² =0.9995	5ppb	15ppb
Dimethyl Maleate	624-48-6	11.1	11.3	113>85 113>59 113>53 85>53 85>59	10 10 10 8 8	100 61 16 5 3	5-500ppb R ² =10 0.5-10ppm R ² =0.997	3 ppb	10ppb
Naphthalene-d8 (Internal standard)		13,6	14	136>134 136>108 136>84	6 6 6				
2-Butenedioic acid (E)-, bis(2-methylpropyl) ester DiBFu	7283-69-4	16	16,8	155>99 155>57 117>99 173>117 173>57	12 12 10 5 5	100	5-500ppb R ² =10 0.5-10ppm R ² =0.995	3 ppb	10ppb
2-Butenedioic acid (Z)-, dibutyl ester (Dibutyl)	105-76-0	16,8	18	155>99 155>57 117>99 173>117	8 8 5 8		5-500ppb R ² =10 0.5-10ppm R ² =0.995	3 ppb	10ppb

	Cas number	Start time (min)	End time (min)	m/z	CE	Relative abundance of fragment transitions	Concentration range and Linearity	LOD	LOQ
Maleate)				173>99	8				
Anthracene-d12 (internal standard)		20,8	21,5	188>160	28				
Bis2ethylHexyl Maleate		22	23	117>99 100>55 112>70	10 18 12		18		12
Bis2ethylHexyl Fumarate		23	24	211>117 112>70 112>83 99>55 99>72	18 5 5 8 8		5		5

10.3.2 Ανάπτυξη μεθόδου προσδιορισμού Κινολίνης, Βενζοϊκό Βενζυλεστέρα και Δισφαινόλης-α με το σύστημα GC/Tandem-MS

Με το πρόγραμμα της ανίχνευσης δευτερευόντων ιόντων έγιναν βελτιστοποιήσεις για την ανίχνευση μεταπτώσεων (εύρεση μετάπτωσης και δυναμικού που παράγει με μεγαλύτερη αφθονία την μετάπτωση) για τις ουσίες κινολίνη, βενζοϊκός βενζυλεστέρας, δισφαινόλη-α,

Πίνακας 5 Στοιχεία ανάπτυξης χρωματογραφικής μεθόδου για την Κινολίνη, τον Βενζοϊκό Βενζυλεστέρα και την Δισφαινόλη - α στο σύστημα GC-Tandem MS SHIMADZU στήλη MEGA17MS Πρότυπα 20/12/2020 Run -MRM / quantitation MRM

	Cas number	Start time (min)	End time (min)	m/z	CE	Relative abundance of fragment transitions	Concentration range and Linearity	LOD	LOQ
Naphthalene-d8 (Internal standard)		13,6	14	136>134 136>108 136>84	6 6 6				
Quinoline		14,8	16	129>102 129>78 129>128 102>76	20 20 20 18	100 38 61 31	5-500ppb R ² =10 0.5-10ppm R ² =0.9968	10ppb	30ppb
Benzyl Benzoate	120-51-4	20	20,8	212>105 212>167 212>194 105>77	5 5 5 18		5		5
Anthracene-d10 (internal standard)		20,8	21,5	188>160	28				
BisphenolA		24	28	213>119 228>213 213>91 119>91 119>65	20 7 20 14 14	100 84 58 37 14	5-500ppb R ² =10 0 -10ppm R ² =0.9997	3 ppb	10ppb

10.3.2.1) Στοιχεία επικύρωσης για τον προσδιορισμό της δισφαινόλης-α με σύστημα GC/MS/MS

Δίνονται στοιχεία αναπαραγωγιμότητας για δύο συγκεντρώσεις 10 ppb και 20ppb

Sample name	Abundance of qualitative transition	Abundance of qualitative transmission of I.S.	Conc (mg/L)
std 10 ppb 20/2	586	11357	0,009
std 10 ppb 23/2	938	21202	0,008
std 10 ppb 25/2	1500	25820	0,010
std 10 ppb 3/3	1295	18030	0,013
std 10 ppb 4/3	1035	16659	0,011
		Average	0,010
		Stdev	0,002
		%std dev	19,852

Sample name	Abundance of qualitative transition	Abundance of qualitative transmission of I.S.	Conc (mg/L)
std 20 ppb 20/2	1039	9997	0,019
std 20ppb 22/2	3489	26288	0,025
std 20ppb 22/2	2759	23848	0,021
std 20ppb 24/2	3339	27677	0,022
std 20ppb 25/2	3820	28756	0,025
std 20ppb3/3	2663	18711	0,027
std 20ppb 4/3	2583	19391	0,025
std 20ppb 5/3	2023	20328	0,018
		Average	0,023
		Stdev	0,003
		%std dev	13,009

10.3.2.2) Στοιχεία αναπαραγωγιμότητας για μπλουζάκι 013/000/25415/2020

25415/2020	quinoline (mg/L)	benzylbenzoate (mg/L)	BPA (mg/L)	DBMA (mg/L)	DEHfu (mg/L)
24/2 sleeve Right	1,1	0,750	0,270	0,35	1
24/2 sleeve Right	1,2	0,640	0,200	0,3	0,8
24/2 RT 7	0,4	0,500	0,100	0,34	0,75
24/2 RT 8	0,6	0,600	0,080	0,2	0,6
1/3 Front 1		0,900	0,390	0,2	1
1/3 Front 2	0,03	0,800	0,330	0,3	0,7
1/3 Front 3	0,03	0,800	0,320	0,34	0,8
1/3 LeftSleeve	0,8	0,700	0,420	0,26	1
average	0,594	0,711	0,264	0,286	0,831
stdev	0,473	0,128	0,127	0,061	0,153
%stdev	79,508	18,028	48,084	21,204	18,452

10.3.2.3) Στοιχεία αναπαραγωγιμότητας για στολή ξωτικού 013/000/8/2018

013/000/8/2018	quinoline (mg/L)	benzyl benzoate (mg/L)	BPA (mg/L)	DBMA (mg/L)	DEHfu (mg/L)	DEHMa (mg/L)
GR A dec/20	0,4	8,95	1,5	0,03	2,76	0,44
GR B mar /21	0,406	11,4	2,1	0,02	4,1	0,8
B 2nd extraction		1,7	0,41		0,95	
RED A dec/20	1,6	23,8	0,5	0,09	0,720	0,192
RED B mar /21	1,6	24,6	0,47	0,03	0,75	0,27
RED B 2nd extraction	0,18	4,1	0,123		0,4	0,109

10.3.2.4) Στοιχεία αναπαραγωγιμότητας Στολή χριστουγέννων 013/000/39406/2018

013/000/39406/2018	quinoline (mg/L)	benzyl benzoate (mg/L)	BPA (mg/L)
RED a dec/20	1,2	33,72	56,64
RED B feb/21	1,3	24	19,4
RED C mar/21	1,2	23,7	19,9
RED Front	1,7	23,7	35,5
RED Sleeve	2	28,9	44,8
Green A dec/20	0,36	14,52	17,28
Green b feb/21	0,5	48	40,1
Green c mar/21	0,5	44	37,9
Green Sleeve	0,6	11,4	28,8

39406/18	quinoline (mg/L)	benzyl benzoate (mg/L)	BPA (mg/L)
RED Front 1st extraction	1,7	23,7	35,5
2nd extraction	0,3	5	13,6
3rd extraction	-	0,6	6,3
4 th extraction	-	0,14	1,9
RED Sleeve 1st ext	2	28,9	44,8
2nd extraction	0,4	4,9	15,8
3rd extraction	-	0,7	7,7
4 th extraction	-	0,19	2,5
Green Sleeve 1st ext	0,6	11,4	28,8
2nd extraction		2,3	0,58
3rd extraction		0,995	0,3
4 th extraction		0,3	0,3

10.3.2.5) Στοιχεία αναπαραγωγιμότητας παιδικό μπλουζάκι 013/000/25444/2020

013/000/25444/20	quinoline (mg/L)	benzyl benzoate (mg/L)	BPA (mg/L)	DEHfu (mg/L)
A blue cotton Feb/21	0,102	2,17	0,115	10,5
B Blue cotton mar/21	0,04	6,1	0,236	12,7
C Blue cotton mar/21	0,04	8,4	0,188	10,98
D Multicolor cotton feb/21	0,137	1,97	0,100	9,9
B Blue cotton mar/21	0,04	6,1	0,236	12,7
B 2nd extraction		4,1	0,06	1,7
C Blue cotton mar/21	0,04	8,4	0,188	10,98
C 2nd extraction		8,7	0,06	2,9

10.3.2.6) Στοιχεία αναπαραγωγιμότητας σκούφος ξωτικού

Σφάλμα! Λανθασμένη σύνδεση.Σφάλμα! Λανθασμένη σύνδεση.

10.3.3 Ανάπτυξη μεθόδου προσδιορισμού των αρωματικών αμινών του REACH με σύστημα GC-Tandem-MS SHIMADZU

10.3.3.1) GC-Tandem-MS SHIMADZU -Χρωματογραφική ανάλυση Selective Ion Monitoring – Στήλη χρωματογραφία VF5 5% phenyl 95% dimethylpolysiloxane)

Οι συνθήκες της αεριοχρωματογραφικής ανάλυσης είναι οι ακόλουθες:

- VF5 (5% phenyl 95% dimethylpolysiloxane) Length 30m, Internal diameter”0.25mm, Film Thickness: 0.25μm
- Ροή: 1 ml/min, σταθερή.
- Θερμοκρασιακό πρόγραμμα θερμαινόμενου θαλάμου χρωματογραφικής στήλης: παραμονή στους 50 °C για 2min, ρυθμός αύξησης θερμοκρασίας 10° C/min μέχρι τους 110°C και παραμονή 1 min, ρυθμός αύξησης θερμοκρασίας 15° C/min μέχρι τους 230°C και παραμονή 1 min, ρυθμός αύξησης θερμοκρασίας 10° C/min μέχρι τους 310°C και παραμονή 10min. Συνολική διάρκεια χρωματογραφικής ανάλυσης 36min
- Θερμοκρασία εγχυσης:250 °C
- Εισαγωγέας : 1.0 μl, split 1:50
- Ion source temp: 200°C
- Interface temp: 320°C

Πίνακας 6 Στοιχεία ανάπτυξης χρωματογραφικής μεθόδου για τις αρωματικές αμίνες στο σύστημα GCTandemMS SHIMADZU στήλη VF5MS Πρότυπα 1/4/2020 3/4/2020 , 3 channels in Selective Ion Monitoring

Chemical substance	Start time (min)	End time (min)	Ch1 m/z	Ch2 m/z	Ch3 m/z
Aniline	7.1	7.6	93	66	65
Am18: o-toluidine	8.80	9.40	106	107	77
Am21: Benzenamine, 2-methoxy-	10.70	11.20	108	123	80
Am7: m-Chloroaniline	11.20	11.40	127	129	65
Am14: p-Cresidine	12.17	12.35	122	137	94
Am20: Benzenamine, 2,4,5-trimethyl-	12.40	12.54	120	135	134

Chemical substance	Start time (min)	End time (min)	Ch1 m/z	Ch2 m/z	Ch3 m/z
Am3: Benzenamine, 4-chloro-2-methyl-	12.55	12.75	106	141	143
Am19: 1,3-Benzenediamine, 4-methyl-	13.45	13.75	122	121	94
Am8: 1,3-Benzenediamine, 4-methoxy-	14.30	14.80	123	138	95
Am4: 2-Naphthalenamine	15.20	15.55	143	115	116
Am6: Benzenamine, 2-methyl-5-nitro-	15.60	15.80	152	77	106
Am1: [1,1'-Biphenyl]-3-amine	16.85	17.10	169	168	170
Anthracene-D10-	17.25	17.45	188	187	189
Am22: Benzenamine, 4-(phenylazo)-	19.70	19.90	92	197	120
Am16: Benzenamine,4,4'-oxybis	19.95	20.50	200	171	108
Am2: Benzidine	19.95	20.50	184	185	183
Am9: Benzenamine, 4,4'-methylenebis-	19.95	20.50	198	197	106
Am5: Benzenamine, 2-methyl-4-[(2-methylphenyl)azo]-	21.30	21.50	106	225	134
Am13: Benzenamine, 4,4'-methylenebis[2-methyl-	21.55	21.75	226	211	225
Am12: [1,1'-Biphenyl]-4,4'-diamine, 3,3'-dimethyl-	21.80	22	212	211	213
Am17: Benzenamine, 4,4'-thiobis-	22.30	22.50	216	184	217
Am15: Benzenamine, 4,4'-methylenebis[2-chloro-	23	23.60	231	266	140
Am11: Benzidine, 3,3'-dimethoxy	23	23.60	244	201	229
Am10: [1,1'-Biphenyl]-4,4'-diamine, 3,3'-dichloro-	23	23.60	252	254	253

Πίνακας 7 Στοιχεία ανάπτυξης χρωματογραφικής μεθόδου για τις αρωματικές αμίνες στο σύστημα GC Tandem MS SHIMADZU στήλη VF-5MS Πρότυπα 1/4/2020 3/4/2020 Run -SIM / quantitation SIM /

Nist names	Cas number	Start time (min)	End time (min)	Fragments	Tailing factor	Relative abundance of fragment transitions	Concentration range and Linearity	S/N at lowest concentration
Aniline	4165-61-1	7.2	7.5	93 66 65	1,70	100 55 20	15/ 30/45 R ² = 0.999	20
Am18 o-toluidine	95-53-4	9.0	9.2	106 107 77	1,32	100 76 18	5 /25/50/75 R ² = 0.9993973	30
Am21 o-anisidine (Benzenamine, 2-methoxy-)	90-04-0	10.8	11.1	108 123 80	1,46	100 97 73	3/15/30/45 R ² = 0.9986235	
Am7 p-chloroaniline	108-47-8	11.1	11.4	127 129 65	1,67	100 32 28	3/15/30/45 R ² = 0.9982328	
/ i.s. Naphthalene d8	1146-65-2			136 134 108				
Am14 Benzenamine, 2-methoxy-5-methyl-	120-71-8	12.2	12.4	122 137 94	1,37	100 75 50	3/15/30/45 R ² = 0.9978347	
Am 20 benzenamine, 2,4,5-trimethyl-	137-17-7	12.4	12.75	120 135 134	1,13	100 87 51	3/15/30/45 R ² = 0.9980376	
Am3 Benzenamine, 4-chloro-2-methyl-	95-69-2	12.5	12.75	106 141 143	1,34	100 85 28	3/15/30/45 R ² = 0.9988168	
Am19 1,3-Benzenediamine, 4-methyl-	95-80-7	13.5	13.75	122 121 94	2,16	100 91 27	15/30/45 R ² = 0.9996163	
Am8 1,3-Benzenediamine, 4-methoxy-	615-05-4	14.4	14.8	123 138	3,82	100 66	15/30/45 R ² = 0.9991005	

Nist names	Cas number	Start time (min)	End time (min)	Fragments	Tailing factor	Relative abundance of fragment transitions	Concentration range and Linearity	S/N at lowest concentration
				95		30		
Am4 2-Naphthalenamine	91-59-8	15.2	15.5	143 115 116	1,59	100 42 26	3/15/30/45 R ² = 0.9991005	
Am6 Benzenamine, 2-methyl-5-nitro-	99-55-8	15.6	15.8	77 152 106	1,73	100 88 65	3/15/30/45 R ² = 0.9999802	
Am1 [1,1'-Biphenyl]-4-amine	92-67-1	16.9	17.1	169 168 170	1,46	100 95 74	3/15/30/45 R ² = 0.9995094	
Anthracene-d10		17.3	17.45	188 184 160 94	1,02	100 14 8 13		
Am22 4-aminoazobenzene (Benzenamine, 4-(phenylazo)-)	60-09-3	19.7	19.9	92 197 120	1,23	100 60 48	3/15/30/45 R ² = 0.9979439	
Am16 Benzenamine, 4,4'-oxybis-	101-80-4	20.0	20.3	200 171 108	1,88	100 30 30	3/15/30/45 R ² = 0.998165	
Am2 Benzidine	92-87-5	20.1	20.4	184 183 185 92	1,69	100 86 80	3/15/30/45 R ² = 0.9964734	
Am9 Benzenamine, 4,4'-methylenebis-	101-77-9	20.15	20.5	198 197 106	1,65	100 95 26	3/15/30/45 R ² = 0.9913884	
Am5 Benzenamine, 2-methyl-4-[(2-methylphenyl)azo]-	97-56-3	21.3	21.5	106 225 134	1,06	100 68 20	3/15/30/45 R ² = 0.9992206	
Am13 Benzenamine, 4,4'-methylenebis[2-methyl-	838-88-	21.6	21.75	226	1,14	100	3/15/30/45	

Nist names	Cas number	Start time (min)	End time (min)	Fragments	Tailing factor	Relative abundance of fragment transitions	Concentration range and Linearity	S/N at lowest concentration
	0			211 225		69 91	R ² = 0.9998207	
Am12 3,3'dimethylbenzidine	119-93-7	21.8	22.0	212 211 213	1,15	100 85 78	3/15/30/45 R ² = 0.9999911	
Am17 4,4'thiodianiline	139-65-1	22.3	22.5	216/184/217	1,41	100 49 73	3/15/30/45 R ² = 0.9980244	
Am15 Benzenamine, 4,4'-methylenebis[2-chloro-	101-14-4	23.1	23.4	231 266 140	1,10	100 88 25	3/15/30/45 R ² = 0.9994169	
Am11 Benzidine, 3,3'-dimethoxy-	119-90-4	23.1	23.4	244 201 229	1,54	100 67 31	3/15/30/45 R ² = 0.9982419	
Am10 3,3'-dichlorobenzidine	91-94-1	23.12	23.4	252 254 253	1,24	100 60 94	3/15/30/45 R ² = 0.9986007	

10.3.3.2) GC-Tandem-MS SHIMADZU -Χρωματογραφική ανάλυση Selective Ion Monitoring –
Στήλη χρωματογραφία MEGA17MS Run Full Scan- Quantitation SIM

Η χρωματογραφική στήλη που χρησιμοποιείται είναι

- MEGA17MS - **Length 60m**, Internal diameter 0.25mm, Thickness: 0.25μm

Οι συνθήκες της αεριοχρωματογραφικής ανάλυσης είναι οι ακόλουθες:

- Ροή: 2 ml/min, σταθερή.
- Θερμοκρασιακό πρόγραμμα θερμαινόμενου θαλάμου χρωματογραφικής στήλης: παραμονή στους 50 °C για 2min, ρυθμός αύξησης θερμοκρασίας 10° C/min μέχρι τους 110°C και παραμονή 1 min, ρυθμός αύξησης θερμοκρασίας 15° C/min μέχρι τους 230°C και παραμονή 1 min, ρυθμός αύξησης θερμοκρασίας 10° C/min μέχρι τους 310°C και παραμονή 10min. Συνολική διάρκεια χρωματογραφικής ανάλυσης 36min
- Θερμοκρασία εγχυσης: 250 °C
- Εισαγωγή: 1.0 μl, splitless

Συνθήκες ανιχνευτή

- Full Scan
- Ion source temp: 200°C
- Interface temp: 320°C
- Full scan analysis in m/z range from 50 Da to 550 Da

Πίνακας 8 Στοιχεία ανάπτυξης χρωματογραφικής μεθόδου για τις αρωματικές αμίνες στο σύστημα GC Tandem MS SHIMADZU στήλη MEGA17MS Πρότυπα 13/2/2021
Run -Full Scan / quantitation Selective Ion Monitoring/

Nist names	Cas number	Start time (min)	End time (min)	Fragments for quantification	Tailing factor	Relative abundance of fragment transitions	Concentration range Linearity	S/N at lowest concentration
Aniline	4165-61-1	10	12.20	93 66 65	2,8	100 55 20	3/15/30/45 0.999	20
Am18 o-toluidine	95-53-4	12.20	13.40	106 107 77	2,39	100 76 18	5/25/50/75 0.999	30
Am21 o-anisidine (Benzenamine, 2-methoxy-)	90-04-0	13.40	15.15	108 123 80	1,51	100 97 73	3/15/30/45 0.999	
Am7 p-chloroaniline	108-47-8	13.40	15.15	127 129 65	2,64	100 32 28	3/15/30/45 0.999	
/ i.s. Naphthalene d8	1146-65-2	13.40	15.15	136 134 108	2,36			
Am14 Benzenamine, 2-methoxy-5-methyl-	120-71-8	15.250	15.65	122 137 94	2,51	100 75 50	3/15/30/45 0.999	
Am 20 benzenamine, 2,4,5-trimethyl-	137-17-7			120 135 134	2,67	100 87 51	3/15/30/45 0.999	
Am3 Benzenamine, 4-chloro-2-methyl-	95-69-2	15.6-	16.5	106 141 143	1,91	100 85 28	3/15/30/45 0.999	
Am19 1,3-Benzenediamine, 4-methyl-	95-80-7	17	17.50	122 121 94	2,81	100 91 27	3/15/30/45 0.999	
Am8 1,3-Benzenediamine, 4-methoxy-	615-05-4	18	18.60	123 138 95	3,38	100 66 30	3/15/30/45 0.999	
Am4 2-Naphthalenamine	91-59-8	18.50	19.20	143 115 116	2,11	100 42 26	3/15/30/45 0.999	

Nist names	Cas number	Start time (min)	End time (min)	Fragments for quantification	Tailing factor	Relative abundance of fragment transitions	Concentration range Linearity	S/N at lowest concentration
Am6 Benzenamine, 2-methyl-5-nitro-	99-55-8	19.20	19.75	77 152 106	2,66	100 88 65	3/15/30/45 0.999	
Am1 [1,1'-Biphenyl]-4-amine	92-67-1	20.75	21.25	169 168 170	2,71	100 95 74	3/15/30/45 0.999	
Anthracene-d10		21.0	21.325	188 184 160 94	2,11	100 14 8 13	3/15/30/45 0.999	
Am22 4-aminoazobenzene (Benzenamine, 4-(phenylazo)-)	60-09-3	24.35	24.64	92 197 120	1,85	100 60 48	3/15/30/45 0.999	
Am16 Benzenamine, 4,4'-oxybis-	101-80-4	25	25.5	200 171 108	2,32	100 30 30	3/15/30/45 0.999	
Am2 Benzidine	92-87-5	25.02	25.4	184 183 185 92	2,47	100 86 80	3/15/30/45 0.999	
Am9 Benzenamine, 4,4'-methylenebis-	101-77-9	24.9	25.4	198 197 106	1,03	100 95 26	3/15/30/45 0.999	
Am5 Benzenamine, 2-methyl-4-[(2-methylphenyl)azo]-	97-56-3	25.7	26.10	106 225 134	1,55	100 68 20		
Am13 Benzenamine, 4,4'-methylenebis[2-methyl-	838-88-0	26.20	26.60	226 211 225	1,60	100 69 91	3/15/30/45 0.999	
Am12 3,3'-dimethylbenzidine	119-93-7	26.60	27.70	212 211 213	1,64	100 85 78		
Am17 4,4'-thiodianiline	139-65-1	27.70	28.10	216 184 217	2,20	100 49 73		

Nist names	Cas number	Start time (min)	End time (min)	Fragments for quantification	Tailing factor	Relative abundance of fragment transitions	Concentration range Linearity	S/N at lowest concentration
Am15 Benzenamine, 4,4'-methylenebis[2-chloro-	101-14-4	28.10	29	231 266 140	1,73	100 88 25		
Am11 Benzidine, 3,3'-dimethoxy-	119-90-4	28.25	28.75	244 201 229	2,34	100 67 31		
Am103,3'-dichlorobenzidine	91-94-1	28.4	28.75	252 254 253	1,93	100 60 94		

10.3.3.3) GC-Tandem-MS SHIMADZU -Χρωματογραφική ανάλυση MRM Parent-Product Ion Monitoring –Στήλη χρωματογραφία MEGA17MS Run Quantitation MRM

Η χρωματογραφική στήλη που χρησιμοποιείται είναι

- MEGA17MS - **Length 60m**, Internal diameter 0.25mm, Thickness: 0.25µm

Οι συνθήκες της αεριοχρωματογραφικής ανάλυσης είναι οι ακόλουθες:

- Ροή: 2 ml/min, σταθερή.
- Θερμοκρασιακό πρόγραμμα θερμαινόμενου θαλάμου χρωματογραφικής στήλης: παραμονή στους 50 °C για 2min, ρυθμός αύξησης θερμοκρασίας 10° C/min μέχρι τους 110°C και παραμονή 1 min, ρυθμός αύξησης θερμοκρασίας 15° C/min μέχρι τους 230°C και παραμονή 1 min, ρυθμός αύξησης θερμοκρασίας 10° C/min μέχρι τους 310°C και παραμονή 10min. Συνολική διάρκεια χρωματογραφικής ανάλυσης 36min
- Θερμοκρασία εγχυσης: 250 °C
- Εισαγωγέας : 1.0 µl, splitless

Συνθήκες ανιχνευτή

- MRM – Parent-Product Ion Monitoring
- Ion source temp: 200°C
- Interface temp: 320°C

Πίνακας 9 Στοιχεία ανάπτυξης χρωματογραφικής μεθόδου για τις αρωματικές αμίνες στο σύστημα αGC Tandem MS SHIMADZU στήλη MEGA17MS Πρότυπα 13/2/2021 Run & quantitation MRM

Nist names	Cas number	Start time (min)	End time (min)	Fragment transitions	CE	Relative abundance of fragment transitions	Tailing factor	Concentration range Quadratic fit $Y = aX^2 + bX$	S/N at lowest concentration
Aniline	4165-61-1	10	12.20	93>66 93>65 66>65 66>51	20 20 17 17	100 93 29 5		3/15/30/45 a = 5.785804e-002 b = 0.4104005 R ² = 0.987	20
Am18 o-toluidine	95-53-4	12.20	13.40	106>77 106>79 107>77 107>79	19 19 27 27	100 60 73 35	1.63	5/25/50/75 a = -7.467353e-002 b = 0.7428387 R ² = 0.989	30
Am21 o-anisidine (Benzenamine, 2-methoxy-)	90-04-0	13.40	15.15	108>80 123>108 80>53	12 14 13	100 86 36	1,88	3/15/30/45 a = -0.1362229 b = 0.9574537	

Nist names	Cas number	Start time (min)	End time (min)	Fragment transitions	CE	Relative abundance of fragment transitions	Tailing factor	Concentration range Quadratic fit $Y = aX^2 + bX$	S/N at lowest concentration
								$R^2 = 0.999$	
Am7 p-chloroaniline	108-47-8	13.40	15.15	129>65 129>92 129>102 127>65 127>92 127>100	21 21 21 19 19 19	100 53 45	2.05	1.5/15/30/45 $a = 4.393059e-003$ $b = 0.1264918$ $c = 0.0$ $R^2 = 0.977$	
/ i.s. Naphthalene d8	1146-65-2	13.40	15.15	136>134 136>108 136>84	6 6 6		1,43		
Am14 Benzenamine, 2-methoxy-5-methyl-	120-71-8	15.250	15.65	137>122 122>94 94>77	14 11 9	100 96 35	2,45	3/9/15/30 $a = 0.1555043$ $b = 0.7467483$ $R^2 = 0.997$	
Am 20 benzenamine, 2,4,5-trimethyl-	137-17-7			135>120 120>77	19 19	100 40	1,60	3/9/15/30/45 $a = -5.182616e-002$ $b = 0.8641804$ $R^2 = 0.994$	
Am3 Benzenamine, 4-chloro-2-methyl-	95-69-2	15.6-	16.5	141>106 141>140 106>77 106>79	20 20 16 16	100 30 50 ?	2.02	1.5/3/9/15/30/45 $a = 0.1784614$ $b = 0.720432$ $R^2 = 0.995$	
Am19 1,3-Benzenediamine, 4-methyl-	95-80-7	17	17.50	122>121 121>77 121>94	21 21 21	100 56 40	2.00	3/9/15/30/45 $a = 0.1280876$ $b = 0.5325039$ $R^2 = 0.998$	
Am8 1,3-Benzenediamine, 4-methoxy-	615-05-4	18	18.60	138>123 123>95 123>96	14 15 15	100 80 70	2.52	1.5/3/9/15/30/45 $a = 0.5253418$ $b = 1.969379e-002$ $R^2 = 0.978$	
Am4 2-Naphthalenamine	91-59-8	18.50	19.20	143>115 143>116 115>89 115>65 115>63	28 28 24 24 24	100 96 16 12 13	1.66	1.5/3/9/15/30/45 $a = 1.629731$ $b = 0.4241365$ $R^2 = 0.993$	

Nist names	Cas number	Start time (min)	End time (min)	Fragment transitions	CE	Relative abundance of fragment transitions	Tailing factor	Concentration range Quadratic fit $Y = aX^2 + bX$	S/N at lowest concentration
Am6 Benzenamine, 2-methyl-5-nitro-	99-55-8	19.20	19.75	152>106 152>94 106>79 106>78	15 15 14 14	100 23 44 83	1.79	1.5/3/9/15/30/45 $a = -4.74929e-003$ $b = 0.5784342$ $R^2 = 0.992$	
Am1 [1,1'-Biphenyl]-4-amine	92-67-1	20.75	21.25	169>168 169>167 169>141 168>167 168>141	22 22 22 14 14	100 78 28 95 20	1.76	1.5/4.5/9/15/22.5/30/45 $a = 0.5384381$ $b = 1.657804$ $R^2 = 0.997$	
Anthracene-d10		21.0	21.325	188>184 188>160 188>158	28 28 28		1.12		
Am22 4-aminoazobenzene (Benzenamine, 4-(phenylazo)-)	60-09-3	24.35	24.64	120>92 197>92 197>120	8 13 13	100 75 55	1.41	3/9/15/30/45 $a = 0.1120395$ $b = 0.5689685$ $R^2 = 0.999$	
Am16 Benzenamine, 4,4'-oxybis-	101-80-4	25	25.5	200>108 200>171 171>127	19 19 19	100 65 10	1.40	3/9/15/30/45 $a = 6.17997e-002$ $b = 0.4245092$ $R^2 = 0.998$	
Am2 Benzidine	92-87-5	25.02	25.4	185>184 184>183 184>156 184>167 185>167 185>157	18 28 28 28 18 18	100 35 27 27 20 16	1.33	1.5/4.5/9/15/30/45 $a = 0.2101511$ $b = 0.3571415$ $R^2 = 0.9997572$	
Am9 Benzenamine, 4,4'-methylenebis-	101-77-9	24.9	25.4	198>197 197>180 198>182	14 20 14	100 44 37	1.41	1.5/6/12/15/22.5/30/60 $a = 0.2842739$ $b = 0.6387462$ $R^2 = 0.9973173$	
Am5 Benzenamine, 2-methyl-4-[(2-methylphenyl)azo]-	97-56-3	25.7	26.10	106>79 225>224 225>134 225>209	9 9 9 9	100 60 30 18	1.13	1.5/4.5/9/15/22.5/30/45 $a = 0.2849196$ $b = 0.9770127$ $R^2 = 0.991$	

Nist names	Cas number	Start time (min)	End time (min)	Fragment transitions	CE	Relative abundance of fragment transitions	Tailing factor	Concentration range Quadratic fit $Y = aX^2 + bX$	S/N at lowest concentration
Am13 Benzenamine, 4,4'-methylenebis[2-methyl-	838-88-0	26.20	26.60	211>195 211>180 226>195 226>196 226>180	18 18 18 23 23	100 51 47 40 1	1.20	3/9/15/30/45 $a = 2.24385e-002$ $b = 0.4776999$ $R^2 = 0.999$	
Am12 3,3'-dimethylbenzidine	119-93-7	26.60	27.70	212>196 212>180 212>211 196>195 196>180	29 29 29 16 16	100 78 56 37 22	1.30	3/9/15/30/45 $a = -7.316174e-002$ $b = 0.8007223$ $R^2 = 0.994$	
Am17 4,4'-thiodianiline	139-65-1	27.70	28.10	216>184 216>215 184>156 184>183 184>167	21 21 21 24 24	100 42 15 19 15	1.37	3/9/15/30/45 $a = -2.820336e-002$ $b = 0.6090933$ $R^2 = 0.997$	
Am15 Benzenamine, 4,4'-methylenebis[2-chloro-	101-14-4	28.10	29	231>195 266>231 266>239	28 20 20	100 78	1.20	3/9/15/30/45 $a = -2.761434e-002$ $b = 0.6016571$ $R^2 = 0.999$	
Am11 Benzidine, 3,3'-dimethoxy-	119-90-4	28.25	28.75	244>201 244>186 201>158 201>186	25 25 20 20	100 43 83 16	1.35	1.5/3/4.5/ 9/15/30/45/60 $a = -2.519167e-003$ $b = 0.8885957$ $R^2 = 0.9951319$	
Am10 3,3'-dichlorobenzidine	91-94-1	28.4	28.75	252>181 252>154 254>181 254>154	29 29 29 29	100 95 50 55	1.11	1.5/3/4.5/ 9/15/30/45/60 $a = -1.067065e-002$ $b = 0.5928613$ $R^2 = 0.998$	

10.3.4 Ανάπτυξη μεθόδου προσδιορισμού πολυαρωματικών υδρογονανθράκων με τον ανιχνευτή MRM Parent-Product Ion Monitoring

Αρχικά με πυκνό πρότυπο Std 4 και με τη χρήση του προγράμματος σάρωσης ProductIonScan, έγινε βελτιστοποίηση του προγράμματος μεταπτώσεων μάζας. Αφού βρέθηκαν τα βέλτιστα δυναμικά, προετοιμάσθηκαν πρότυπα διαλύματα Std 1 έως 8 και δημιουργήθηκαν καμπύλες βαθμονόμησης.

Πίνακας 10 Πρότυπα για τους πολυαρωματικούς υδρογονάνθρακες Πρότυπα 18-9-2020Run -MRM / quantitationMRM

	Transition for qualitative	RT min	Std1 (ug/l)	Std2 (ug/l)	Std3 (ug/l)	Std4 (ug/l)	Std5 (ug/l)	Std6 (ug/l)	Std7 (ug/l)	Std8 (ug/l)
Benz[a]anthracene-d12 (i.s. 1)	240>236	28.15	250	250	250	250	205	184	153	250
Benz[a]anthracene	228>226	28.25	250	250	500	1000	205	184	153	
Chrysene	228>226	28.40	250	250	500	1000	1114	962	802	
Benz[b]fluoranthene	252>250	33.05							833	
Benz[j]fluoranthene	252>250	33.15	250	250	500	1000	205	184	987	500
Benz[k]fluoranthene	252>250	33.25	250	250	500	1000	205	184	170	
Benz[e]pyrene	252>250	35	250	250	500	1000	1114	962	802	
Benz[a]pyrene-d12 (i.s. 2)	264>260	35.20	250	250	250	250	205	184	153	250
Benz[a]pyrene	252>250	35.40	250	250	500	1000	205	1137	948	

Πίνακας 11 Στοιχεία ανάπτυξης χρωματογραφικής μεθόδου για τους πολυαρωματικούς υδρογονάνθρακες στο σύστημα GC Tandem MS στήλη MEGA 17MS Πρότυπα 18-9-2020Run -MRM / quantitationMRM

	Cas number	Time		Fragment transitions	CE	Relabundance of fragment transitions	Tailing Factor	Concentration range	LOD	LOQ
		Start time (min)	End time (min)					Linearity		
Naphthalene d8	1146-65-2	13.40	15.15	136>134 136>108 136>84	6 6 6					
Anthracene-d10		21.0	21.35	188>184 188>160 188>158	28 28 28					
Βενζο(α)ανθρακένιο (BaA)-d12		28.12	28.25	240>236 118>116			1,19			
Βενζο(α)ανθρακένιο (BaA)	56-55-3	28.2	28.35	228>227 228>226 228>224 228>202	32 38 38 32	100 80 30 14	1,28	0,25-1mg/Kg R ² 0.9994	1ppb	3ppb
Χρυσένιο (CHR)	218-01-9	28.35	28.6	228>227 228>226 228>224 228>202	32 38 38 32	100 83 30 14	1,15	0,25-1.1mg/Kg R ² 0.998	1ppb	3ppb
Βενζο(b)φλουορανθένιο	205-99-2	33.2	33.3	252>250 252>251	42 38	100 106	1,15			

	Cas number	Time		Fragment transitions	CE	Relundance of fragment transitions	Tailing Factor	Concentration range	LOD	LOQ
		Start time (min)	End time (min)					ans Linearity		
(BbFA)				252>248 252>226	40 38	38 16				
Βενζο(j)φλουορανθένιο (BjFA)	205-82-3	33.1	33.3	252>250 252>251 252>248 252>226	42 38 40 38	100 100 40 16	1,15	0,25-1.0mg/Kg R ² 0.9998		
Βενζο(k)φλουορανθένιο (BjFA)	207-08-9						1,15	0,25-1mg/Kg R ² 0.9993		
Βενζο(e)πυρένιο (BeP)	192-97-2	34.9	35.1	252>250 252>251 252>248 252>226	42 38 40 38	100 98 38 12	1,08	0,25-1.1mg/Kg R ² 0.9995		
Βενζο(a)πυρένιο (BaP)-d12		35.15	35.35	264>260 264>236	40 25		1,15			
Βενζο(a)πυρένιο (BaP)	50-32-8	35.3	35.5	252>250 252>251 252>248 252>226	42 38 40 38	95 100 36 16	1,17	0,25-1.0mg/Kg R ² 0.9990		
Διβένζο(a,h)ανθρακένιο (DBAhA)	53-70-3	?	?							

10.4 Επιμολύνσεις στο σύστημα ή στον εργαστηριακό εξοπλισμό ή στους διαλύτες

10.4.1 Επιμόλυνση στον εξοπλισμό

Έγινε μελέτη ύπαρξης επιμολύνσεων των ουσιών ενδιαφέροντος, στους σωλήνες εκχύλισης, στα φίλτρα εκχύλισης αναγεννημένης κυτταρίνης, και στη γη διατόμων (χρησιμοποιείται στην μέθοδο προσδιορισμού αρωματικών αμινών). Προσδιορίστηκε κυρίως επιμόλυνση στους πλαστικούς σωλήνες εκχύλισης

- Dow corning centrifuge tubes with orange polypropylene cap 50mlCorning 50 mL centrifuge tubes feature black printed graduations and a large white marking spot. Available with your choice of cap styles: the advanced CentriStar cap or the original plug seal cap. 95 kPa (14 psi) pressure tested – plug seal cap only. Simplify your workflow with: Color bands visually identify samples; Hazardous materials pictograms that comply with OSHA and GHS standards. Sterile.
- Centrifuge Tubes Conical-Bottom Flat, PP, 50 mL, Non-Sterile, Cap Color: Red (QTY. 250 per Case)**SARSTEDT SEALED**
- Falcon 50mL Sterile Disposable Conical Centrifuge Tubes. Manufacturer: Becton Dickson & Company Family Part #: BD TSI-3520 Falcon™ 50 mL high-clarity polypropylene or modified polystyrene conical centrifuge tubes.

Πίνακας 12 Στοιχεία επιμόλυνσης από χρήση σωληνών εκχύλισης Dow Corning

Dow Corning Tube	quinoline (mg/L)	benzylbenzoate (mg/L)	BPA (mg/L)	DBMA (mg/L)	DEHfu (mg/L)
------------------	------------------	-----------------------	------------	-------------	--------------

1		0,130	0,001	0,030	
2	0,030	0,120	0,003	0,110	
3		0,050	0,004	0,030	
4		0,060	0,002	0,020	0,027

Πίνακας 13 Στοιχεία επιμόλυνσης από χρήση σωληνών εκχύλισης Red Sarstedt Sealed

RED Tube	quinoline (mg/L)	benzylbenzoate (mg/L)	BPA (mg/L)	DBMA (mg/L)	DEHfu (mg/L)
5		0,025	0,003		0,015
6		0,024	0,002		
7		0,014	0,003		0,006
8		0,013	0,003		

Πίνακας 14 Στοιχεία επιμόλυνσης από χρήση σωληνών εκχύλισης Becton Dickson

bd Becton Dickson	quinoline (mg/L)	benzylbenzoate (mg/L)	BPA (mg/L)	DBMA (mg/L)	DEHfu (mg/L)
1 and Cellulose filter		0,170	0,002		
3 and Cellulose filter	0,009	0,090			
4 and Cellulose filter		0,090	0,005	0,040	0,050
5 and Cellulose filter	0,025	0,250	0,002	0,003	0,050
5 no filter	0,019	0,250	0,004	0,004	0,097
6 no filter		0,027	0,002	0,016	
7 no filter		0,180	0,002		
8 no filter		0,020	0,005	0,009	

Παρατηρούμε ότι τα πιο επιβαρυνόμενα επιμολύνσεων είναι οι σωλήνες φυγοκέντρωσης Becton Dickson. Και οι σωλήνες DowCorning. Οι σωλήνες πολυπροπυλενίου με κόκκινο καπάκι είναι οι λιγότερο επιβαρυνόμενοι. Αλλά και εκείνοι παρουσιάζουν επιμόλυνση για τον βενζοϊκό βενζυλεστέρα, σε συγκέντρωση μέχρι 0,025mg/L που αντιστοιχεί σε 0,25mg/Kg υφάσματος για ανάλυση 1 g υφάσμα σε 10 ml ακετόνη με ανάλυση χωρίς προσυγκέντρωση.

10.4.2 Επιμόλυνση στο σύστημα χρωματογραφίας από ανάλυση υψηλής συγκέντρωσης

Προσδιορίστηκε η επιμόλυνση του συστήματος όταν εγχέεται δείγμα εξαιρετικά υψηλής συγκέντρωσης σε δισφαινόλη-A. Συγκεκριμένα μετά την ανάλυση δύο δειγμάτων χριστουγεννιάτικης στολής αριθμός δείγματος 013/000/39406/2018 διαπιστώθηκε επιμόλυνση στο επόμενο δείγμα (πρότυπο ή λευκό δείγμα) σε δύο περιπτώσεις της τάξης του 1.2%. Σε περίπτωση που βρεθεί δείγμα υψηλής συγκέντρωσης που μπορεί να επηρεάσει τα αποτελέσματα ανάλυσης του επόμενου δείγματος θα πρέπει να λαμβάνεται μέριμνα για επανάληψη χρωματογραφικής ανάλυσης.

11. Παράρτημα 2 Είδος –αριθμός –περιγραφή αναλυόμενων δειγμάτων

A/A	Είδος δείγματος	Περιγραφή Δείγματος	Χρόνος Δείγμα/ληψίας
1	Δέρμα	Ανδρικό υπόδημα με εσωτερική σόλα από δέρμα	2017
2	Δέρμα	Δερμάτινο παιδικό υπόδημα-πέδιλο	2017
3	Υφασμα	Κάλυμμα διακοσμητικών μαξιλαριών	2017
4	Δέρμα	Δερμάτινη ζώνη	2017
5	Υφασμα	Δερμάτινο σανδάλι παιδικό μπορντώ	2017
6	Υφασμα	Χριστουγεννιάτικη στολή	2018
7	Υφασμα	Χριστουγεννιάτικη στολή	2018
8	Υφασμα	Στολή ξωτικού	2018
9	Υφασμα	Στολή για τη γιορτή των Χριστουγέννων Αγιοβασιλίτσα για μωράκι	2018
9	Υφασμα	Στολή για τη γιορτή των Χριστουγέννων Αγιοβασιλίτσα για μωράκι	2018
10	Μη υφασμένο ύφασμα	Σκούφος ξωτικού πράσινο και κόκκινο	2018
11	Υφασμα	Στολή κλόουν	2018
12	Δέρμα	Δερμάτινα γάντια εργασίας	2018
13	Υφασμα	Αποκριάτικη παιδική στολή, (Ghost φάντασμα, Εμπορική Ονομασία 2.	2018
14	Υφασμα	Αποκριάτικη παιδική στολή, (little spanish).	2018
15	Υφασμα	Μπλούζα παιδική	2018
16	Νήμα	Μαλλί πλεξίματος	2018
17	Δέρμα	Δερμάτινα υποδήματα ενηλίκων	2018
18A	Υφασμα σε υπόδημα	Υφασμα σε υπόδημα	2018
18B	Δέρμα	Δέρμα παιδικού παπουτσιού	2018
19	Υφασμα-Πλεκτό	Παιδικό κολάν μπλε	2018
19	Νήμα	Ακρυλικό μαλλί πλεξίματος	2018
20	Δέρμα	Παιδικό υπόδημα	2018
21	Υφασμα	Υφασμα παραλλαγής στρατού	2018
22A	Υφασμα σε υπόδημα	Υφασμα παιδικού υποδήματος-παντόφλας-Μαύρο ύφασμα	2018
22B	Υφασμα σε υπόδημα	Υφασμα παιδικού υποδήματος-παντόφλας-Κόκκινο ύφασμα	2018
23	ύφασμα σε δερμάτινα γάντια	Υφασμα μαύρο από δερμάτινα γάντια γυμναστηρίου	2018
24	Νήμα	ακρυλικό μαλλί πλεξίματος	2018
25	Νήμα	ακρυλικό μαλλί πλεξίματος	2018
26	Νήμα	μαλλί πλεξίματος 100% πολυεστέρας	2018
27	Υφασμα	κάλυμμα Μαξιλάρι με κέντημα	2018
28	Υφασμα	Φόρμα στρατού	2018
29	Υφασμα	Μάλλινη μπλούζα αστυνομίας	2018
30	ύφασμα σε δερμάτινα	Υφασμα δερμάτινου γαντιού εργασίας	2018

A/A	Είδος δείγματος	Περιγραφή Δείγματος	Χρόνος Δείγμα/ληψίας
	γάντια		
31	Υφασμα	Επενδύτης ψύχους-φόδρα	2018
32	Υφασμα	Υφασμάτινο μέρος μπλούζας αστυνομίας	2018
33	Υφασμα	χειμερινή στολή εργασίας.	2018
34	Μη υφασμένο ύφασμα	Χριστουγεννιάτικος σκούφος	2018
35A	Υφασμα-Πλεκτό	Παιδικό εσώρουχο Εμπορική Ονομασία 3-Cotton	2018
35B	Υφασμα-Πλεκτό-Elastic band	Παιδικό εσώρουχο Εμπορική Ονομασία 3 Elastic Band	2018
36A	Υφασμα-Πλεκτό	Παιδικό εσώρουχο Εμπορική Ονομασία 4	2018
36B	Υφασμα-Πλεκτό-Elastic band	Παιδικό εσώρουχο Εμπορική Ονομασία 4Elastic Band	2018
37	Υφασμα-Πλεκτό	Εσώρουχο Εμπορική Ονομασία 5	2018
38	Υφασμα	Στολή Χριστουγέννων	2018
39	Δέρμα	Δέρμα κατεργασμένο νάπα γλώσσας	2018
40A	Υφασμα	Κούκλα Εμπορική Ονομασία 6- black	2019
40B	Υφασμα	κούκλα Εμπορική Ονομασία 6- red	2019
40C	Υφασμα	κούκλα Εμπορική Ονομασία 6- orange	2019
41A	Υφασμα	φόρεμα για κούκλα brown	2019
41B	Υφασμα	φόρεμα για κούκλα purple	2019
41C	Υφασμα	φόρεμα για κούκλα floral	2019
42	Υφασμα-Πλεκτό	Μάλλινες πλεκτές κάλτσες-ιδιωτική ανάλυση	2019
43A	Υφασμα	Φουλάρι κόκκινο και φλοράλ - φλοράλ μέρος	2019
43B	Υφασμα	Φουλάρι κόκκινο και φλοράλ -κόκκινο μέρος	2019
44	Υφασμα-Πλεκτό	Μαγιό Εμπορική Ονομασία 7	2019
45	Υφασμα σε υπόδημα	Υφασμα σε παιδικό υπόδημα	2019
46A	Δέρμα	δερμα σε υποδήματα	2019
46B	Υφασμα σε υπόδημα	ύφασμα σε υποδήματα Εμπορική Ονομασία 8 ανδρικά	2019
47A	Υφασμα	Μαγιό ανδρικό γαλάζιο Εμπορική Ονομασία 9	2019
47B	Υφασμα	Μαγιό ανδρικό γαλάζιο Εμπορική Ονομασία 9	2019
48	Υφασμα σε υπόδημα	ύφασμα ανδρικού παπουτσιού Εμπορική Ονομασία 10 footwear	2019
49	Υφασμα-Πλεκτό	Παιδικό μαγιό φωσφορούχο ροζ	2019
50	Υφασμα	Ρούχα για κούκλες -Εμπορική ονομασία 1	2019
51	Δέρμα	Δέρμα επάνω δέρματα φοντίων	2019
52	Υφασμα	Ρούχα για κούκλες	2019
53	Υφασμα-Πλεκτό	Μαγιό παιδικό	2019
54	Υφασμα	Μαγιό ανδρικό πράσινο και μπλε	2019
55	Υφασμα	Μπαραθέα, ύφασμα χειμερινό	2019
56	Υφασμα	Μπαραθέα, ύφασμα θερινό	2019
57	Δέρμα	Γάντια αθλητικά με μέρη από δέρμα και ύφασμα - δέρμα	2019
58A	Δέρμα	Γυναικεία υποδήματα - δέρμα φόδρα εσωτερικής σόλας	2019

A/A	Είδος δείγματος	Περιγραφή Δείγματος	Χρόνος Δείγμα/ληψίας
58B	Δέρμα	Γυναικεία υποδήματα - δέρμα άνω μέρους	2019
59	Δέρμα	Δερμάτινα γάντια εργασίας	2019
60A	Αφρώδες	Δερμάτινο κάλυμμα τιμονιού με δερμάτινα-άφρώδη πλαστικά μέρη- δερμάτινο μέρος	2019
61A	Δέρμα	Ανδρικά υποδήματα - δέρμα φόδρα σόλας	2019
61B	Δέρμα	Ανδρικά υποδήματα - δέρμα άνω μέρους	2019
61C	Αφρώδες	Ανδρικά υποδήματα - αφρώδες φόδρα σόλας	2019
61D	Αφρώδες	Ανδρικά υποδήματα - αφρώδες άνω μέρους	2019
62	Δέρμα	Πορτοφόλι-δερμάτινο μέρος	2019
63A	Δέρμα	Γυναικεία υποδήματα τύπου mules - δέρμα άνω μέρους	2019
63B	Αφρώδες	Γυναικεία υποδήματα τύπου mules - φόδρα εσωτ. Σόλας πολυουρεθάνης	2019
63C	Αφρώδες	Γυναικεία υποδήματα τύπου mules- αφρώδες κάτω από τη φόδρα σόλας	2019
64A	Δέρμα	Κάλυμμα τιμονιού από δέρμα και ελαστομερές-δέρμα	2019
64B	Ελαστομερές	Κάλυμμα τιμονιού από δέρμα και ελαστομερές - ελαστομερές	2019
65	Δέρμα	Δερμάτινη ζώνη	2019
66A	Υφασμα	Φόδρα προσθαφαιρ/επένδυσης, επενδύτη ψύχους, καπιτονέ	2019
66B	Υφασμα	Φόδρα προσθαφαιρ/επένδυσης, επενδύτη ψύχους, δίχτυ	2019
67	Υφασμα	Χριστουγεννιάτικη θήκη μαξιλαριού	2019
68	Υφασμα	υφασμάτινη χριστουγεννιάτικη μπότα	2019
69	Υφασμα	Πάνινο χριστουγεννιάτικο αξεσουάρ	2019
69	Υφασμα	Πάνινο χριστουγεννιάτικο αξεσουάρ	2019
70A	Υφασμα σε υπόδημα	Υφασμα σε μποτάκι	2019
70B	Δέρμα	Μποτάκι	2019
71	Δέρμα	Δέρμα στρατού	2020
71	Δέρμα	Δέρμα στρατού	2020
72A	Υφασμα	Γάντι κουζίνας με εσωτερικό αφρώδες-αφρώδες μέρος	2020
72B	Αφρώδες	Γάντι κουζίνας με εσωτερικό αφρώδες-αφρώδες μέρος	2020
73A	Υφασμα-Πλεκτό	Εσώρουχο παιδικό-ελαστική ταινία	2020
73B	Υφασμα-Πλεκτό-Elastic band	Εσώρουχο παιδικό-ελαστική ταινία	2020
74	Υφασμα-Πλεκτό	Παιδικό μπλουζάκι	2020
75	Υφασμα-Πλεκτό	Παιδικό μπλουζάκι ροζ-φούξια φωσφοριζέ -ντεγκραντέ cotton	2020
76A	Δέρμα	Δερμάτινο υπόδημα ενηλίκων (με δέρμα(φόδρα σόλας)-δέρμα(άνω μέρος)-πλαστικό (φόδρα σόλας) , ύφασμα-φόδρα άνω μέρους, αφρώδη(κάτω από τη φόδρα σόλας))-δέρμα σόλας	2020

A/A	Είδος δείγματος	Περιγραφή Δείγματος	Χρόνος Δείγμα/ληψίας
76B	Πλαστικό	Δερμάτινο υπόδημα ενηλίκων (με δέρμα(φόδρα σόλας)-δέρμα(άνω μέρος)-πλαστικό (φόδρα σόλας) , ύφασμα-φόδρα άνω μέρους, αφρώδη(κάτω από τη φόδρα σόλας))-πλαστική φόδρα σόλας	2020
76C	Αφρώδες	Δερμάτινο υπόδημα ενηλίκων (με δέρμα(φόδρα σόλας)-δέρμα(άνω μέρος)-πλαστικό (φόδρα σόλας) , ύφασμα-φόδρα άνω μέρους, αφρώδη(κάτω από τη φόδρα σόλας))αφρώδες σόλας	2020
76D	Ύφασμα σε υπόδημα	Δερμάτινο υπόδημα ενηλίκων (με δέρμα(φόδρα σόλας)-δέρμα(άνω μέρος)-πλαστικό (φόδρα σόλας) , ύφασμα-φόδρα άνω μέρους, αφρώδη(κάτω από τη φόδρα σόλας))-ύφασμα άνω μέρους	2020
77A	Δέρμα	Δερμάτινο παιδικό υπόδημα με δέρμα και αφρώδη μέρη-δέρμα	2020
77B	Αφρώδες	Δερμάτινο παιδικό υπόδημα με δέρμα και αφρώδη μέρη-αφρώδες σόλας	2020
78A	Ύφασμα σε υπόδημα	Δερμάτινο παιδικό υπόδημα (με δέρμα(φόδρα σόλας)-πολυουρεθάνη(άνω μέρος)-ύφασμα(φόδρα άνω μέρους)-αφρώδη(κάτω από τη φόδρα σόλας))-ύφασμα	2020
78B	Αφρώδες	Δερμάτινο παιδικό υπόδημα (με δέρμα(φόδρα σόλας)-πολυουρεθάνη(άνω μέρος)-ύφασμα(φόδρα άνω μέρους)-αφρώδη(κάτω από τη φόδρα σόλας))-πολυουρεθάνη	2020
78C	Αφρώδες	Δερμάτινο παιδικό υπόδημα (με δέρμα(φόδρα σόλας)-πολυουρεθάνη(άνω μέρος)-ύφασμα(φόδρα άνω μέρους)-αφρώδη(κάτω από τη φόδρα σόλας))-αφρώδες	2020
79A	Δέρμα	Δερμάτινο παιδικό υπόδημα (με δέρμα(φόδρα σόλας)-δέρμα(άνω μέρος)-αφρώδες και πλαστικό(φόδρα άνω μέρους)-αφρώδη(κάτω από τη φόδρα σόλας))-δέρμα σόλας	2020
79B	Δέρμα	Δερμάτινο παιδικό υπόδημα (με δέρμα(φόδρα σόλας)-δέρμα(άνω μέρος)-αφρώδες και πλαστικό(φόδρα άνω μέρους)-αφρώδη(κάτω από τη φόδρα σόλας))-δέρμα άνω μέρους	2020
79C	Πλαστικό	Δερμάτινο παιδικό υπόδημα (με δέρμα(φόδρα σόλας)-δέρμα(άνω μέρος)-αφρώδες και πλαστικό(φόδρα άνω μέρους)-αφρώδη(κάτω από τη φόδρα σόλας))-φόδρα άνω μέρους	2020
79D	Αφρώδες	Δερμάτινο παιδικό υπόδημα (με δέρμα(φόδρα σόλας)-δέρμα(άνω μέρος)-αφρώδες και πλαστικό(φόδρα άνω μέρους)-αφρώδη(κάτω από τη φόδρα σόλας))-αφρώδες κάτω από τη φόδρα	2020
80	Αφρώδες	Πιάστρα κουζίνας με εσωτερικό αφρώδες-αφρώδες	2020
81	Ύφασμα-Πλεκτό	Παιδικό μπλουζάκι κοκκίνο, Εμπορική Ονομασία 11	2020
82A	Ύφασμα	Δερμάτινα γάντια μηχανής με δέρμα ύφασμα πλαστικό	2020
82B	Δέρμα	Δερμάτινα γάντια μηχανής με δέρμα ύφασμα πλαστικό	2020

A/A	Είδος δείγματος	Περιγραφή Δείγματος	Χρόνος Δείγμα/ληψίας
83A	Αφρώδες	Πιάστρα κουζίνας με εσωτερικό αφρώδες-αφρώδες μέρος	2020
83B	Υφασμα	Πιάστρα κουζίνας με εσωτερικό αφρώδες-ύφασμα	2020
84	Υφασμα-Πλεκτό	Παιδικό μπλουζάκι bebe κόκκινο	2020
85	Υφασμα-Πλεκτό	Παιδικό μπλουζάκι	2020
86A	Υφασμα-Πλεκτό	Παιδικό εσώρουχο	2020
86B	Υφασμα-Πλεκτό-Elastic band	Παιδικό εσώρουχο	2020
87	Υφασμα-Πλεκτό	Παιδικό μπλουζάκι	2020
88A	Υφασμα	Παιδικό εσώρουχο	2020
88B	Υφασμα-Πλεκτό-Elastic band	Παιδικά εσώρουχα	2020
89	Υφασμα-Πλεκτό	Παιδικό μπλουζάκι	2020
90	Υφασμα-Πλεκτό	Παιδικό μπλουζάκι	2020
91	Υφασμα	Γάντι κουζίνας ασημί με κόκκινο ρέλι	2020
92	Υφασμα	Πετσέτα κουζίνας	2020
93	Υφασμα-Πλεκτό	Παιδικό μπλουζάκι	2020
94	Υφασμα	Υφασμα παραλλαγής στρατού	2020
95A	Υφασμα-Πλεκτό	Εσώρουχο ενηλίκων	2019
95B	Υφασμα-Πλεκτό-Elastic band	Εσώρουχο ενηλίκων	2019
96A	Πλαστικό	Πλαστικό υπόδημα ενηλίκων (πλαστικό -Α φόδρα σόλας και Β άνω μέρος) και αφρώδες Γ μαλακό και Δ σκληρό κάτω από τη φόδρα της σόλας	2019
96B	Πλαστικό	Πλαστικό υπόδημα ενηλίκων (πλαστικό -Α φόδρα σόλας και Β άνω μέρος) και αφρώδες Γ μαλακό και Δ σκληρό κάτω από τη φόδρα της σόλας	2019
96C	Αφρώδες	Πλαστικό υπόδημα ενηλίκων (πλαστικό -Α φόδρα σόλας και Β άνω μέρος) και αφρώδες Γ μαλακό και Δ σκληρό κάτω από τη φόδρα της σόλας	2019
96D	Αφρώδες	Πλαστικό υπόδημα ενηλίκων (πλαστικό -Α φόδρα σόλας και Β άνω μέρος) και αφρώδες Γ μαλακό και Δ σκληρό κάτω από τη φόδρα της σόλας	2019
97A	Υφασμα	Μαξιλάρι καναπέ ύφασμα αφρώδες (πολυουρεθάνης) και αφρώδες πολυεστέρα (από καταγγελία)	2020
97B	Αφρώδες	Μαξιλάρι καναπέ ύφασμα αφρώδες (πολυουρεθάνης) και αφρώδες πολυεστέρα (από καταγγελία)	2020
97C	Αφρώδες	Μαξιλάρι καναπέ ύφασμα αφρώδες (πολυουρεθάνης) και αφρώδες πολυεστέρα (από καταγγελία)	2020
98	Δέρμα	Δερμάτινη θήκη εργαλείων	2019
99	Δέρμα	Δερμάτινο παιδικό υπόδημα-μποτάκι	2017
100	Δέρμα	Υπόδημα ανδρικό Εμπορική ονομασία 12	2018
101	Δέρμα	Δέρμα νάπα φυσικού προσώπου	2018
102	Δέρμα	Δερμάτινο σανδάλι φυτικής δέψης	2020

A/A	Είδος δείγματος	Περιγραφή Δείγματος	Χρόνος Δείγμα/ληψίας
103	Δέρμα	Δερμάτινο παιδικό υπόδημα – Εμπορική Ονομασία 13 - δέρμα άνω μέρους	2020
103B	Δέρμα	Δερμάτινο παιδικό υπόδημα- Εμπορική Ονομασία 13 - δέρμα φόδρα άνω μέρους	2020
104	Δέρμα	Δερμάτινη ζώνη με τρία στρώματα-χαρτόπετσο	2020
104B	Δέρμα	Δερμάτινη ζώνη με τρία στρώματα-δέρμα	2020
104c	Πολυουρεθάνη	Δερμάτινη ζώνη με τρία στρώματα-πολυουρεθάνη	2020
105	Δέρμα-Χαρτόπετσο	Δερμάτινη ζώνη με τρία στρώματα--πολυουρεθάνη-χαρτόπετσο-πολυουρεθάνη	2020
106	Υφασμα	Παιδικό μπλουζάκι	2020
107A	Υφασμα-cotton	Παιδικό εσώρουχο σλιπ	2020
107b	Υφασμα-stampa	Παιδικό εσώρουχο	2020
108A	Υφασμα-cotton	Παιδικό εσώρουχο σλιπ	2020
108b	Υφασμα-stampa	Παιδικό εσώρουχο	2020
108c	Υφασμα-Elastic band	Παιδικό εσώρουχο	2020
109	Υφασμα	Παιδικό μπλουζάκι	2020
110A	Υφασμα	Παιδικό εσώρουχο σλιπ	2020
110B	Υφασμα-Elastic band	Παιδικό εσώρουχο σλιπ	2020
111A	Υφασμα	Παιδικό εσώρουχο σλιπ	2020
111B	Υφασμα-Elastic band	Παιδικό εσώρουχο σλιπ	2020
112b	Υφασμα-Elastic band	Παιδικό εσώρουχο σλιπ	2020
113	Υφασμα	Παιδικό μπλουζάκι	2020
114	Υφασμα	Παιδικό εσώρουχο	2020
115	Υφασμα	Παιδικό εσώρουχο	2020
117	Υφασμα	Παιδικό μπλουζάκι	2020
118	Υφασμα	Παιδικό μπλουζάκι	2020

12. Παράρτημα 3 – Πρότυπες ουσίες βαθμονόμησης

A/A	Χημική Ουσία	Cas#	Εμπορική ονομασία, και καθαρότητα
i.s.1	ANTHRACENE D10	1719-06-8	ISOTEC, 176591. 1g. 98 Atom %D
i.s.2	NAPHTHALENE D8	1146-65-2	ISOTEC, 176044. 1g. 99 Atom %D
i.s.3	D12- Benz[a]anthracene	1718-53-2	L20545100CY 10ng/μL in cyclohexane, 10ml
i.s.4	D12- Benzo[a]pyrene	63466-71-7	L20635100CY 10ng/μL in cyclohexane, 10ml
1	Aniline	4165-61-1	Chemservice F701 5g purity 99.5%

A/A	Χημική Ουσία	Cas#	Εμπορική ονομασία, και καθαρότητα
2	Am18: o-toluidine	95-53-4	Fluka 09733 5ml Assay > 99.8%
3	Am21: o-anisidine (Benzenamine, 2-methoxy-)	90-04-0	Fluka 31597 250mg Assay > 99.8%
4	Am7: p-chloroaniline	108-47-8	Fluka, 99.9%
5	Quinoline	91-22-5	AlfaAesar 98% 50g Product code 43225
6	Am14: p-Cresidine (Benzenamine, 2-methoxy-5-methyl-)	120-71-8	Fluka 89580 25g Assay > 98%
7	Am20: Benzenamine, 2,4,5-trimethyl-	137-17-7	Chemservice F2146 1g purity 99.5%
8	2,4-Diisocyanatotoluene	584-84-9	Maris Chemicals Technical Grade
9	Am3: Benzenamine, 4-chloro-2-methyl-	95-69-2	Fluka 25078 1g Assay >99.5%
10	Am19: 1,3-Benzenediamine, 4-methyl-	95-80-7	Chemservice f2102 5g 99.5%
11	Dimethyl maleate	624-48-6	Aldrich, 96% , 100g, 238198
12	Dimethyl fumarate	624-49-7	Merck >=99% 8.20589. 100g
13	dimethyl phthalate	131-11-3	
14	2-Butenedioic acid (E)-, dibutyl ester	105-75-9	
15	2-Butenedioic acid (E)-, diisobutyl ester	7283-69-4	Aldrich, 98% 476153- 100ml
16	2-Butenedioic acid (Z)-, dibutyl ester	105-76-0	Aldrich, 98% P47102- 250ml
17	Am4: 2-Naphthalenamine	91-59-8	Fluka 31618 100mg Assay > 99.5%
18	Am6: Benzenamine, 2-methyl-5-nitro-	99-55-8	Chemservice N10898 1g purity 99%
19	Am8: 1,3-Benzenediamine, 4-methoxy-	615-05-4	Chemservice 99.5%
20	Am1-: [1,1'-Biphenyl]-4-amine	92-67-1	Fluka 31598 250mg Assay ≥ 99.6%
21	Am22: 4-aminoazobenzene (Benzenamine, 4-(phenylazo)-)	60-09-3	Chemservice 0-386 5g purity 98.3%
22	BENZYL BENZOATE	120-51-4	Carlo Erba for synthesis, 426761, 250ml
23	2-Butenedioic acid (Z)-, bis(2-ethylhexyl) ester	142-16-5	
24	2-Butenedioic acid (E)-, bis(2-ethylhexyl) ester	141-02-6	
25	Am16: Benzenamine, 4,4'-oxybis	101-80-4	Fluka 32925 1g Assay ≥ 97%
26	Am9: Benzenamine, 4,4'-methylenebis-	101-77-9	Chemservice 0-349 5g purity 98.7%
27	Benzene, 1,1'-methylenebis [4-isocyanato	101-68-8	Aldrich 256439 50g Assay 98.0%
28	bisphenol-A (Phenol, 4,4'-(1-methylethylidene)bis-)	80-05-7	Fluka, 10g, 98%
29	Am2: benzidine	92-87-5	Fluka 12115 10g Assay ≥ 98.0%
30	Am5: o-aminoazotoluene	97-56-3	Chemservice 02397 1g purity 98.3%
31	Am13: Benzenamine, 4,4'-methylenebis[2-methyl-	838-88-0	Chemservice 02399 1g purity 95.1%
32	Am12: 3,3'-dimethylbenzidine	119-93-7	Fluka 89580 25g Assay ≥ 98.0%
33	Bis(2-ethylhexyl) phthalate	117-81-7	Merck for synthesis 8.21874 100ml
34	Di-n-octyl-phthalate	117-84-0	Aldrich- Assay>=98% 100ml
35	Diisononylphthalate		
36	Am17: Benzenamine, 4,4'-thiobis-	139-65-1	Fluka 32955 1g puriss p.a.
37	Am10: 3,3'-dichlorobenzidine	91-94-1	Chemservice F28 1g purity 99.5%

A/A	Χημική Ουσία	Cas#	Εμπορική ονομασία, και καθαρότητα
38	Am15: Benzenamine, 4,4'-methylenebis[2-chloro-	101-14-4	Fluka 66681 1g Assay ≥ 97%
39	Am11: Benzidine, 3,3'-dimethoxy-	119-90-4	Chemservice f2154 1g purity 99.5%
40	1,3-Benzenedicarboxylic acid, bis(2-ethylhexyl) ester	137-89-3	FLEXGL, Technical grade
41	Benz[a]anthracene	56-55-3	Dr. EHRENSTORFER Standards LGC, L20545000CY 10ng/μL in Acetonitrile, 10ml
42	Chrysene	218-01-9	Dr. EHRENSTORFER Standards LGC L20670000CY 10ng/μL in cyclohexane, 10ml
43	Benzo[b]fluoranthene	205-99-2	Dr. EHRENSTORFER Standards LGC L20565000CY 10ng/μL in cyclohexane, 10ml
44	Benzo[k]fluoranthene	207-08-9	Dr. EHRENSTORFER Standards LGC L20580000CY 10ng/μL in cyclohexane, 10ml
45	Benzo[j]fluoranthene	205-82-3	Dr. EHRENSTORFER Standards LGC L20575000CY 10ng/μL in cyclohexane, 10ml
46	Benzo[e]pyrene	192-97-2	Dr. EHRENSTORFER Standards LGC L20645000CY 10ng/μL in Acetonitrile, 10ml
47	Benzo[a]pyrene	50-32-8	Dr. EHRENSTORFER Standards LGC L20635000AL 10ng/μL in Acetonitrile, 10ml
48	Dibenzo[a,h]anthracene	53-70-3	Dr. EHRENSTORFER Standards LGC L21700000AL 10ng/μL in cyclohexane, 10ml

13. Παράρτημα 4- Μοντέλα αξιολόγησης QSAR στο λογισμικό VEGA

Το λογισμικό QSAR-VEGA είναι ελεύθερα προσβάσιμο στην ηλεκτρονική πλατφόρμα VEGA project website: www.vegahub.eu. Στην πλατφόρμα ενσωματώνονται πολυάριθμα λογισμικά ανοιχτού κώδικα προκειμένου να αξιολογείται μια χημική ουσία για τις δραστικές της ιδιότητες στο περιβάλλον, τον άνθρωπο, το ζωικό βασίλειο, από πειραματικές τιμές ή από μοντέλα πρόβλεψης.

Αξιολόγηση τοξικότητας: Στα περισσότερα λογισμικά εργαλεία που ενσωματώνεται η αξιολόγηση της δραστικότητας των ουσιών γίνεται με από την σύγκριση της δομής της χημικής ουσίας με ουσίες που έχουν αξιολογηθεί ως προς την δραστικότητά τους πειραματικά, και προκύπτει η εκτίμηση της δραστικότητάς τους με βάση τις ιδιότητες των πειραματικώς αξιολογημένων ουσιών και μοντέλα συσχέτισης. Κύρια στοιχεία των υπολογιστικών μοντέλων αντλήθηκαν από την ιστοσελίδα <https://www.vegahub.eu/portfolio-item/vega-qsar-models-qrmf/> και παρατίθενται στον παρακάτω πίνακα :

No.	Όνομα υπολογιστικού μοντέλου	Περιγραφή
1	Mutagenicity (Ames test) CONSENSUS model v.1.0.3	Mutagenicity (Ames test) Consensus model based on the predictions of VEGA mutagenicity models. The model provides a qualitative prediction of mutagenicity on Salmonella typhimurium (Ames test), applying a consensus approach based on the four QSAR

No.	Όνομα υπολογιστικού μοντέλου	Περιγραφή
		models currently available in VEGA (CAESAR, SARpy, ISS and KNN).. It is implemented inside the VEGA online platform, accessible at: www.vegahub.eu . See QMRf of the 4 individual models as further reference. Species: Histidine-dependent strains of Salmonella typhimurium (Ames test) Endpoint: Mutagenicity bacterial reverse mutation test. Comment on endpoint: Mutagenic toxicity is the capacity of a substance to cause genetic mutations. This property is of high public concern because it has a close relationship with carcinogenicity and eventually reproductive toxicity: most of the mutagenic substances are suspected carcinogenic substance in case a genotoxic mechanism is considered. The Ames test is the basic in vitro assay to detect mutagens.
2	Mutagenicity (Ames test) model (CAESAR) V.2.1.13	QSAR classification model for Mutagenicity (from CAESAR project) CAESAR model for carcinogenicity based on Counter Propagation Neural Network The model has been developed within a dedicated framework, freely available on-line, together with the others CAESAR models. The model has been developed in JAVA and its code is open-source. http://www.caesar-project.eu/software
3	Mutagenicity (Ames test) model (SarPy/IRFMN) v.1.0.7	QSAR classification model for Mutagenicity (SarPy/IRFMN) The model has been built as a set of rules, extracted automatically with the SARpy software [1] from a large set of compounds and extends the previous version belonging to CAESAR model The Mutagenicity (Ames test) model (SarPy/IRFMN) (version 1.0.7) as implemented in VEGA platform, provides a qualitative prediction of mutagenicity on Salmonella typhimurium (Ames test). It is based on a set of rules extracted from a set of more than 4000 compounds by SARpy software available also as Python script. The original work has been extended, resulting in two sets of rules for mutagenicity (112 rules) and non-mutagenicity (93 rules). Furthermore, inside the VEGA standalone application it is possible to run the Mutagenicity (Ames test) model (SARpy /IRFMN) (version 1.0.7) here described. It has been developed in JAVA and is released under an open source license. VEGA is freely downloadable from VEGA project website: www.vegahub.eu http://sarpy.sourceforge.net/
4	Mutagenicity (Ames test) model (ISS) V.1.0.2	Classification model for Mutagenicity (Ames test) based on Benigni-Bossa (Istituto Superiore di Sanità) rule set
5	Mutagenicity (Ames test) model (KNN/ReadAcross) V.1.0.0	KNN (Read-Across) model for Mutagenicity (Ames test)
6	Carcinogenicity model (CAESAR)	QSAR classification model for Carcinogenicity (from CAESAR project)
7	Carcinogenicity model (ISS)	Classification model for Carcinogenicity based on Benigni Bossa (Istituto Superiore di Sanità) rule set The

No.	Όνομα υπολογιστικού μοντέλου	Περιγραφή
		Carcinogenicity ISS model (version 1.0.2) is an implementation in VEGA software of the set of rules for carcinogenicity obtained from a decisional tree implemented in the ToxTree software. Species: Human. Endpoint:TOX 7.7. Carcinogenicity is a very complex biochemical process involving different interaction at the cellular level. The carcinogenicity of a substance depends on its molecular structure and a certain number of phenomena which are only partially known. Typically, the carcinogenicity shows a relationship with the mutagenic potential of a substance, but other processes are possible for carcinogens which are non mutagenic. Explicit algorithm: Decisional algorithm based on rules of toxicity. Algorithm is based on a set of rules for carcinogenicity manually determined (expert system). If one of rules is in the target molecule, the prediction is 'Carcinogen', otherwise it is 'NON-Carcinogen'. Algorithm and descriptor generation: The model has been built as a set of rules, taken from the work of Benigni and Bossa (ISS) as implemented in the software ToxTree version 2.6 (http://toxtree.sourceforge.net). The model implement all the rules related to carcinogenicity and does not implement the full decision tree used by ToxTree. If the given compound matches at least one carcinogen rule, the model gives a 'carcinogen' prediction, otherwise it gives a 'non-carcinogen' prediction. The training set for the model has been extracted from ToxTree, and consists of 797 compounds.
8	Carcinogenicity model (IRFMN/Antares)	QSAR classification model for Carcinogenicity (IRFMN/Antares) based on the Antares dataset
9	Carcinogenicity model (IRFMN/ISSCAN-CGX)	QSAR classification model for Carcinogenicity (IRFMN/ISSCAN-CGX) based on the ISSCAN-CGX dataset
10	Carcinogenicity oral classification model (IRFMN)	Classification model for carcinogenicity (oral route).
11	Carcinogenicity oral Slope Factor model (IRFMN)	Quantitative model for the carcinogenicity (oral route) Slope Factor.
12	Carcinogenicity inhalation classification model (IRFMN)	Classification model for carcinogenicity (inhalation route).
13	Carcinogenicity inhalation Slope Factor model (IRFMN)	Quantitative model for the carcinogenicity inhalation route) Slope Factor.
14	Developmental Toxicity model (CAESAR)	QSAR classification model for Developmental Toxicity (from CAESAR project)
15	Developmental/Reproductive Toxicity library (PG)	Virtual compound library for Developmental/Reproductive (developed by Procter And Gamble)
16	Zebrafish embryo AC50 (IRFMN/CORAL)	Quantitative model for Zebrafish embryo AC50 (halfmaximal activity concentration).
17	Estrogen Receptor Relative Binding Affinity model (IRFMN)	Classification model for Estrogen Receptor Relative Binding Affinity (IRFMN)
18	Estrogen Receptor-mediated effect (IRFMN/CERAPP)	Classification model for Estrogen Receptor-mediated effect (IRFMN/CERAPP). (version 1.0.0)

No.	Όνομα υπολογιστικού μοντέλου	Περιγραφή
		Species: Homo sapiens (in vitro) Endpoint: Endocrine disruptor estrogen receptor-mediated effect Comment on endpoint: effect of compound on Estrogen receptor (classification Model is a classification so there is no units, possible results should be Active/Non-active Dependent variable: The dependent variable is Endocrine effect, as binary classification: Active/Possible Active/NON-Active/Possible NON-active. Experimental protocol: The model has been built as a set of rules, extracted with Sarpy software from a dataset obtained from a collection of high-quality estrogen receptor (ER) signaling data (1529 chemicals screened across 18 high-throughput screening assays integrated into a single score) Algorithm and descriptor generation: The Sarpy software has been used with a cross-validated procedure, ending with the extraction of two sets of rules (structural alerts) related to ER-mediated effect activity and inactivity (for a total of 59 rules). These rules have been further divided, according to their statistical significance, into a sub-set of rules with strong statistical evidence and another one of rules with weaker evidence. These rules are expressed SMARTS representing molecular fragments. If at least one rule for activity is matching with the given compound, a "Active" or "Possible active" prediction is given, depending on the statistical evidence of the rule. If no active rules are found, but at least one rule for non-activity is matching with the given compound, a "NON-Active" or "Possible NON-active" prediction is given, depending on the statistical evidence of the rule. If no rules are matching at all, no prediction is provided.
19	Androgen Receptor-mediated effect (IRFMN/COMPARA)	Classification model for Androgen Receptor-mediated effect (IRFMN/COMPARA)). (version 1.0.0) Species: Homo sapiens. Endpoint: Endocrine disrupting chemicals Nuclear receptor-mediated endocrine disruption Androgen receptor mediated effect Comment on endpoint: effect of compound on Androgen receptor (classification). Endpoint units: Model is a classification so there is no units, possible results should be Active/NON-Active. Experimental protocol: model are built based on in vitro high-throughput screening (HTS) assays measuring activity of chemicals at multiple points along the androgen receptor (AR) activity pathway. Endpoint data quality and variability: Chemical data were collected from the open free library ToxCast/Tox21 (https://www.epa.gov/chemical-research/toxcast-dashboard). The model provides a qualitative prediction for Androgen Receptor (AR) effects mediated through the AR pathway. The data were used to generate binary classification models to discriminate active (both agonists and antagonists) compounds from inactive ones. The model

No.	Όνομα υπολογιστικού μοντέλου	Περιγραφή
20	Thyroid receptor alpha effect NRMEA model	provides a qualitative prediction for Androgen Receptor (AR) effects mediated through the AR pathway. The Nuclear Receptor- Mediated Activity model NRMEA estrogen receptor alpha
21	Thyroid receptor beta effect NRMEA model	The Nuclear Receptor- Mediated Activity model NRMEA estrogen receptor beta
22	Skin Sensitization model (CAESAR)	QSAR classification model for Skin sensitization (from CAESAR project) Skin Sensitisation Model version 2.1.6 Chaudhry, Q., Piclin, N., Cotterill, J., Pintore, M., Price, N. R., Chrétien, J. R. and Roncaglioni, A.(2010). Global QSAR models of skin sensitizers for regulatory purposes., Chem Cent J 4 Suppl 1, Species:CBA mice. Endpoint: Skin sensitisation on mouse (local lymph node assay model) OECD 429. Comment on endpoint: Skin sensitizers are substances able to elicit an allergic response following contact with the skin, termed allergic contact dermatitis (ACD) in humans. Molecules have been classified as "sensitizer" or "non sensitizer". Experimental protocol: OECD 429 Test. The methods described here are based on the use of in vivo radioactive labelling to measure an increased number of proliferating cells in the draining auricular lymph nodes. Dependent variable: The model consists in an Adaptive Fuzzy Partition (AFP) based on 8 descriptors. The AFP produces as output two values that represent the belonging degree respectively to the sensitizer and non-sensitizer classes. The input compound is assigned to the class having this degree value higher than 0.5, unless the difference between the values of the two degrees is lower than the thres hold of 0.001; in this case, the belonging to one class or the other is not sure, thus no prediction is made. The descriptors were calculated, in the original model, by means of MDL and DragonX software and are now entirely calculated by an in-house software module in which they are implemented as described in R.Todeschini and V. Consonni, Molecular Descriptors for Chemoinformatics, Wiley-VCH, 2009
24	Skin Sensitization model (IRFMN/JRC)	QSAR classification model for Skin sensitization Species: CBA mice. Endpoint: Skin sensitization Skin sensitzation on mouse (Local Lymph Node Assay) Comment on endpoint: Skin sensitizers are substances able to elicit an allergic response following contact with the skin, termed allergic contact dermatitis Defining the endpoint - OECD Principle 1 (ACD) in humans. The LLNA assay evaluates the induction phase of the allergenic response. Molecules have been classified as "sensitizers" or "non sensitizers". Experimental protocol: OECD 429 Test .Explicit algorithm: Decision tree created using rpart R packages, as encoded in VEGA
24	Hepatotoxicity model (IRFMN)	QSAR classification model for Hepatotoxicity (IRFMN)

No.	Όνομα υπολογιστικού μοντέλου	Περιγραφή
25	Adipose tissue blood model (INERIS) v1.0.0.	The adipose tissue:blood partition coefficient (KAB) is a key-endpoint to predict the bioaccumulation and the pharmacokinetics in humans and animals, since other organ:blood affinities can be estimated as a function of this parameter
26	Total body elimination half life (QSARINS) v1.0.0.	development of QSAR models for the prediction of total body elimination half-lives. The first aim of this work is the creation of statistically valid and predictive models for the prediction of half-lives in human; the second aim is to show how QSAR predictions can be used for the refinement of chemical screening procedures for hazard assessment
27	In vitro micronucleous activity (IRFMN/VERMEER)	Provides a qualitative prediction of genotoxicity as induction of micronuclei in vitro on mammalian cells (OECD 487)
28	NOAEL (IRFMN/CORAL)	Zebra Fish Embryo AC50 (IRFMN/CORAL)
29	Cramer Classification (TOXTREE)	Crammer Classification Rules as applied in the software Toxtree 3.1.0
30	Ecotoxicity	
31	MOA toxicity classification (EPA T.E.S.T.)	Mode of Action profiler: provides a qualitative estimation for the Mode of action of Chemicals in Fathead Minnow (Pimephales promelas) 96 h. It is based on a series of Linear Discriminant Analysis (LDA) models and it is an implementation of US EPA T.E.S.T mode of action profiler
32	Verhaar Classification (TOXTREE)	VEGA implementation of Verhaar scheme (version 1.0.0) The original model implements the conceptual scheme developed by Verhaar et al. For the implementation in ToxTree: Nina jeliaskova; IDEA Consult, Joseph II straat 40 B1, 1000 Brussels, Belgium; jeliaskova.nina@gmail.co
33	Fish Acute (LC50) Toxicity classification (SarPy/IRFMN)	QSAR classification model for fish acute (LC50) toxicity
34	Fish Acute (LC50) Toxicity model (KNN/ReadAcross)	KNN (Read-Across) model for fish acute (LC50) toxicity
35	Fish Acute (LC50) Toxicity model (NIC)	QSAR quantitative model for fish acute toxicity (by NIC)
36	Fish Acute (LC50) Toxicity model (IRFMN)	Quantitative model for acute toxicity (LC50) in fish.
37	Fish Acute (LC50) Toxicity model (IRFMN/Combase)	Quantitative model for acute toxicity (LC50) in fish, specific for biocides
38	Fish Chronic (NOEC) Toxicity model (IRFMN)	Quantitative model for chronic toxicity (NOEC) in fish.
39	Fathead Minnow LC50 96h (EPA)	QSAR model for Fathead Minnow LC50 96h (from EPA T.E.S.T software)
40	Fathead Minnow LC50 model (KNN/IRFMN)	KNN model for acute toxicity on fathead minnow
41	Daphnia Magna LC50 48h (EPA)	QSAR model for Daphnia Magna LC50 48h (from EPA T.E.S.T software)
42	Daphnia Magna LC50 48h (DEMETRA)	Acute toxicity for Water Flea (Daphnia Magna) for pesticides: LC50 48-hours exposure
43	Daphnia Magna Acute (EC50) Toxicity model (IRFMN)	Quantitative model for acute toxicity (EC50) in daphnia magna
44	Daphnia Magna Acute (EC50)	Quantitative model for acute toxicity (EC50) in daphnia

No.	Όνομα υπολογιστικού μοντέλου	Περιγραφή
	Toxicity model (IRFMN/Combase)	magna, specific for biocides
45	Daphnia Magna Chronic (NOEC) Toxicity model (IRFMN)	Quantitative model for chronic toxicity (NOEC) in daphnia magna
46	Guppy LC50 model (KNN/IRFMN)	KNN model for acute toxicity on guppy
47	Algae Acute (EC50) Toxicity model (IRFMN)	Quantitative model for acute toxicity (EC50) in algae
48	Algae Acute (EC50) Toxicity model (ProtoQSAR/Combase)	Quantitative model for acute toxicity (EC50) in algae, specific for biocides
49	Algae Chronic (NOEC) Toxicity model (IRFMN)	Quantitative model for chronic toxicity (NOEC) in algae
50	Algae Classification Toxicity model (ProtoQSAR/Combase)	Classification model for toxicity in algae, specific for biocides
51	Bee acute toxicity model (KNN/IRFMN)	KNN model for bee contact and oral acute toxicity
52	Sludge (EC50) Toxicity model (ProtoQSAR/Combase)	Quantitative model for toxicity (EC50) in sludge, specific for biocides
53	Sludge Classification Toxicity model (ProtoQSAR/Combase)	Classification model for toxicity in sludge, specific for biocides
	Environmental (Biodegradation Persistence)	Ready biodegradability tests are screening tests in which a high concentration of the test substance is used and ultimate biodegradation is measured by non-specific parameters under aerobic conditions. In the OECD 301C Modified MITI (I) test, a substance can be considered readily biodegradable if 60% of the substance degrades in 28 days (in terms of ThOD)
54	BCF model (CAESAR)	QSAR regression model for fish BCF (from CAESAR project)
55	BCF model (Meylan)	QSAR regression model for fish BCF (based on Meylan model)
56	BCF model (KNN/Read-Across)	KNN (Read-Across) model for fish BCF
57	BCF model (Arnot-Gobas)	QSAR regression model for fish BCF (based on Arnot-Gobas model)
58	Km/Half-Life model (Arnot/EpiSuite)	Km/Half-Life (days) model based on Arnot work (and implemented in EPI Suite software in the BCFBAF module).
59	Ready Biodegradability model (IRFMN)	QSAR classification model for Ready Biodegradability
60	Persistence (sediment) model (IRFMN)	Persistence (sediment) model The model is based on half-life test data and provide evaluation of persistence property in the water compartment.
61	Persistence (sediment) quantitative model (IRFMN)	Persistence (sediment) quantitative model 3
62	Persistence (soil) model (IRFMN)	Persistence (soil) model
63	Persistence (soil) quantitative model (IRFMN)	Persistence (soil) quantitative model
64	Persistence (water) model (IRFMN)	Persistence (water) model The model is based on the half-lives test data and provides a qualitative evaluation (four classes) of persistence property in the water compartment. It has been developed using an ensemble of k-NN modelling and a set of alerts extracted with Sarpy software, by Istituto di Ricerche Farmacologiche Mario Negri.

No.	Όνομα υπολογιστικού μοντέλου	Περιγραφή
65	Persistence (water) quantitative model (IRFMN)	Persistence (water) quantitative model
66	Air Half-life (IRFMN/CORAL)	
	Physicochemical properties	
67	LogP model (Meylan/Kowwin)	LogP model based on Meylan work (and implemented in EPI Suite software as KowWin).
68	LogP model (MLogP)	LogP model based on MLogP descriptor.
69	LogP model (ALogP)	LogP model based on ALogP descriptor.
70	Water solubility model (IRFMN)	Quantitative model for water solubility. The model is based on the dataset retrieved from TEST software that consist of 5020 chemicals from the EPI Suite™ database (US EPA. EPI Suite, Version 4.0. US EPA.a, 2019 (accessed 5/21/09)). Chemicals with water solubilities exceeding 1,000,000 mg/L were omitted from the overall dataset. In addition, data were limited to data points that are within 10°C of 25°C.
71	Hydrolysis (IRFMN/CORAL)	According to OECD, the test should be performed at three different pH (4, 7, and 9) at two different temperatures (50 and 25°C). This model is based on the hydrolysis data at 25°C and pH7. All the data were half-life (HL) in days converted in logarithm units
72	Henry's Law model (OPERA)	VEGA Henry's Law model (IRFMN) - v.1.0.0 Henry's Law is defined that at a constant temperature, the amount of a given gas that dissolves in a given type and volume of liquid is directly proportional to the partial pressure of that gas in equilibrium with that liquid. Data as from OPERA software tool (https://cfpub.epa.gov/si/si_public_record_report.cfm?Lab=NCCT&dirEntryId=340233)
73	KOC model (OPERA)	The model provides a quantitative prediction of organic carbon-sorption coefficient The model is based on the method proposed by Mansouri et al. (2016) as implemented in OPERA software. [2]OPERA: A free and open source QSAR tool for physicochemical properties and environmental fate predictions. Kamel Mansouri, Chris Grulke, Richard Judson, Antony Williams, Journal of Cheminformatics (2018)
74	KOA model (OPERA)	
75	Skin Permeation (logKp) model (Potts and Guy)	Species: Hairless Mouse Skin Endpoint: TOX Skin permeability coefficient (PBPK) Comment on endpoint: The rate of a chemical penetrating across the skin.
76	Skin Permeation (logKp) model (Ten Berge)	.Species: human skin in vitro from aqueous solutions .Endpoint: TOX Skin permeability coefficient the rate of a chemical penetrating across the skin. Wil ten Berge, A simple dermal absorption model: Derivation and application. 2009, 75, 1440-1445 https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S004565350900232X .Type of model: PBK/D QSAR Explicit algorithm: Physiological based kinetic/dynamic based parameter QSAR

14. Παράρτημα 5 –Κατάλογος χημικών ουσιών ενδιαφέροντος που ανιχνεύθηκαν

RT		Cas number	logP	Fractional ion abundance	Topological Polar Surface (PSA) 0	MW	log Response factor at 500pg/μl	sum of weighted abundances	sum of measured weighted abundances
11,72	ANTHRACENE D10		4,5	0,53	0,0	188,00	5,51E+06	352017	322386
6,6	NAPHTHALENE D8		3,3	0,58	0,0	136,00	5,76E+06	235234	235234
4,8	triethylenediamine	280-57-9	-0,2	0,32	6,5	112,17	8,91E+05	353012	353012
5,25	Am 18: o-toluidine	95-53-4	1,4	0,34	26,0	107,00	1,33E+06	238093	238093
6,5	1,3-butadiene,1,1,2,3,4,4-hexachloro-	87-68-3	4,8	0,18	0,0	260,80	1,86E+06	1410019	1410019
6,6	Am 21: o-anisidine	90-04-0	1,2	0,32	35,2	142,00	1,05E+06	337715	337715
7-7,5	Quinoline	91-22-5	2,1	0,53	13,0	129,06	2,43E+06	243660	243660
7,13	Am 7: 4-chloroaniline	106-47-8	1,8	0,41	26,0	127,00	1,63E+06	253227	250068
7-2-7,7	Isoquinoline	119-65-3	2,1	0,53	12,9	129,06	2,44E+06	243660	243660
7,5-8	Quinoline,2-methyl-	91-60-4	2,7	0,51	12,9	143,07	2,68E+06	282483	266639
7,5-8	Quinoline,4-methyl-	491-35-0	2,7	0,55	12,9	143,07	2,87E+06	258549	248243
7,46	Phenol-4chloro-2methyl	1570-64-5	2,8	0,31	20,2	142,58	1,78E+06	463263	447575
7,607	Am14: p-Cresidine	120-71-8	1,7	0,32	35,2	137,00	1,23E+06	384461	324628
7,65	Am20: Benzenamine, 2,4,5-trimethyl-	137-17-7	2,3	0,27	26,0	135,00	1,40E+06	437449	371100
7,674	naphthalene,1-methyl	90-12-0	3,9	0,35	0,0	142,08	4,59E+06	406000	359080
7,2-7,8	Caprolactam	105-60-4	-0,1	0,15	29,1	113,00	4,14E+05	301253	248880

RT		Cas number	logP	Fractional ion abundance	Topological Polar Surface (PSA) 0	MW	log Response factor at 500pg/μl	sum of weighted abundances	sum of measured weighted abundances
7,67-8,12	Isoquinoline,1-methyl-	1721-93-3	2,5	0,50	12,9	143,00	2,51E+06	287134	241585
7,8-8,4	Quinoline,6-methyl	91-62-3	2,6	0,39	12,9	143,07	2,17E+06	362137	343270
8-8,6	Quinoline,7-methyl-	612-60-2	2,5	0,40	12,9	143,07	2,15E+06	352878	333039
7,8-8,4	IsoQuinoline,3-methyl-	1125-80-0	2,7	0,34	12,9	143,07	2,00E+06	420428	397371
7,78	2,4-Diisocyanatotoluene	584-84-9	3,9	0,34	58,9	174,00	1,87E+07	972913	972913
7,92	benzenamine,2,5dichloro	95-82-9	2,7	0,34	26,0	161,00	1,66E+06	476798	396130
8	Am3: Benzenamine, 4-chloro-2-methyl-	95-69-2	1,9	0,31	26,0	141,00	1,33E+06	457297	384601
8,5	2,3diethylpyrazine	15707-24-1	2,7	0,22	29,3	136,00	1,30E+06	404961	401613
8,754	benzenamine,3,4dichloro	95-76-1	2,5	0,32	26,0	161,00	1,52E+06	401492	401492
8,6/8,9	1,4-benzenediamine, 2-chloro	615-66-7	3,4	0,43	52,0	142,00	2,35E+06	329053	329053
8,65	1,4BENZENEDIAMINE,N,ND DIETHYL	93-05-0	2,2	0,38	29,3	164,25	1,54E+06	392481	389835
8,3-8,9	Quinoline,2,6-dimethyl	877-43-0	3	0,53	12,9	157,09	2,84E+06	297458	287214
8,7-9,2	Quinoline,2,4-dimethyl	1198-37-4	3	0,56	12,9	157,09	2,98E+06	278380	266651
8,93	2,6-Di-tert-butyl-4-hydroxy-4-methyl cyclohexa-2,5-dien-1-one	10396-80-2				236,00	#NUM!	522819	481501
9,108	Am19: 1,3-Benzenediamine, 4-methyl-	95-80-7	0,1	0,37	52,0	122,17	7,98E+05	330319	330319
9,23	Tributyl phosphate	126-73-8	4,3	0,49	55,0	266,00	1,77E+06	188575	188575

RT		Cas number	logP	Fractional ion abundance	Topological Polar Surface (PSA) 0	MW	log Response factor at 500pg/μl	sum of weighted abundances	sum of measured weighted abundances
9,35	dimethyl phthalate	131-11-3	1,6	0,57	53,0	194,00	1,05E+06	297615	297615
9,35	2-Naphthalenol	135-19-3	2,7	0,49	20,2	144,17	2,44E+06	334933	328899
9,32	2-Butenedioic acid (E)-, dibutyl ester	105-75-9	2,7	0,28	52,6	228,00	1,05E+06	549791	549791
9,4	2-Butenedioic acid (Z)-, dibutyl ester	105-76-0	2,7	0,33	52,6	228,00	1,19E+06	296829	296829
9,532	Quinoline-2-ethyl	1613-34-9	3	0,39	12,9	157,00	2,25E+06	404092	373199
9,532	Am4-2-Naphthalenamine	91-59-8	2,3	0,35	26,0	143,00	1,63E+06	273274	238779
9,63	4-Ethoxybenzhydrazide	58586-81-5	0,6	0,38	64,4	180,20	8,90E+05	393664	380626
9,84	Am6-Benzenamine, 2-methyl-5-nitro-	99-55-8	1,9	0,29	71,8	152,00	1,02E+06	532762	151848
9,6	Benzoic acid, 4-amino-3,5-dichloro-, methyl ester	41727-48-4	2,9	0,21	52,3	220,05	9,06E+05	840605	577934
9,692	2-hydroxy-1-naphthonitrile	52805-47-7	3,1	0,46	44,0	169,05	2,04E+06	366666	327772
9,7	phthalimide	85-41-6	2,7	0,34	46,2	147,00	1,60E+06	429590	397387
9,865	Am8 1,3-Benzenediamine, 4-methoxy-	615-05-4	0,5	0,44	61,3	138,00	9,92E+05	280160	277782
9,9	1,4-Benzenediamine, 2,6-dichloro-	609-20-1	2,4	0,40	52,0	176,00	1,47E+06	441961	373199
9,96	BENZOPHENONE	119-61-9	3,2	0,34	17,0	182,00	1,87E+06	285189	285189
10	p-nitroaniline	100-01-6	1,4	0,21	72,0	138,00	7,20E+05	376755	360024
10,25	2biphenylamine	90-41-5	2,8	0,30	26,0	169,09	1,49E+06	571502	568145
10,39	Am4 2-Naphthalenamine	91-59-8	2,3	0,35	26,0	143,00	1,63E+06	238779	238779
10,6	3,5-Dichloro-4-nitroaniline	59992-52-8	2,3	0,10	71,8	206,00	4,46E+05	1263879	601821
10,6	5,6-Dichloro-2-hydrazinobenzimidazole	29096-77-3	2,3	0,08	66,7	216,00	3,88E+05	2432497	1154693

RT		Cas number	logP	Fractional ion abundance	Topological Polar Surface (PSA) 0	MW	log Response factor at 500pg/μl	sum of weighted abundances	sum of measured weighted abundances
10,63	Benzaldehyde, 3-bromo-4-hydroxy-5-methoxy-	2973-76-4	3,1	0,23	44,0	230,00	9,90E+05	1128478	892489
10,9	Am1-: [1,1'-Biphenyl]-4-amine	92-67-1	2,8	0,29	26,0	169,00	1,48E+06	575458	575458
11,06	2-(o-Tolyloxy)-aniline	3840-18-4	2,8	0,44	35,2	199,10	1,74E+06	447438	442610
11,08	5-aminoindazole	19335-11-6	1,5	0,58	54,7	133,00	1,70E+06	227362	212866
11,08	2-Ethylhexyl salicylate	118-60-5	5,7	0,23	46,5	250,00	1,38E+06	512755	403546
11,2	BENZYL BENZOATE	120-51-4	4	0,33	26,0	212,24	1,76E+06	268827	268827
11,22	PENTACHLOROPHENOL	87-86-5	4,8	0,12	20,0	264,00	7,89E+05	948714	948714
11,23	2-Naphthalenol, 1-amino-	2834-92-6	1,7	0,41	46,2	159,07	1,34E+06	319364	319364
11,22	Benzenesulfonamide, 2-methyl	88-19-7	0,8	0,19	68,5	171,22	5,59E+05	319364	319364
11,4	3,5-Dibromo-O-phenylenediamine	1575-38-8	1,9	0,36	52,0	264,00	1,04E+06	734943	625665
11,42	Propaneisocyanide, 2-(6-methoxy-2-naphthyl)-	133097-33-3				211,00	#NUM!	492597	478418
11,45	Benzenesulfonamide, 4-methyl	70-55-3	0,8	0,27	68,5	171,22	7,15E+05	319364	319364
11,6	Benzaldehyde, 4-hydroxy-3-iodo-5-methoxy-	5438-36-8	1,7	0,57	46,5	278,00	1,41E+06	491475	491475
11,98	Am1 4-aminobiphenyl	92-67-1	2,8	0,49	26,0	169,00	2,15E+06	379095	374610
12,14	Benzenamine, 2-chloro-4,6-dinitro-	3531-19-9	2,1	0,27	118,0	217,57	8,14E+05	807222	807222
12,7	Dibutyl phthalate	84-74-2	4,8	0,69	53,0	278,00	2,36E+06	214180	197446

RT		Cas number	logP	Fractional ion abundance	Topological Polar Surface (PSA) 0	MW	log Response factor at 500pg/μl	sum of weighted abundances	sum of measured weighted abundances
14,84	Phenicarbazide	103-03-7	0,1	0,29	67,2	151,07	6,36E+05	376316	371594
12,85	1,4-benzenediamine, N4-(2-aminoethyl)-N4-ethyl-2-methyl-	NIST#: 400284	1,2	0,37	55,3	193,00	1,01E+06	443038	346017
12,87	1,4-benzenediamine, N-phenyl	101-54-2	2,5	0,57	38,0	184,22	2,02E+06	322242	322242
12,89	1,3-Benzothiazole-2,6-diamine	5407-51-2	1,3	0,26	93,2	160,00	7,62E+05	639614	320920
12,97	1H-imidazo[4,5-b]pyridine, 6-bromo-5-methyl-	nist#400639	1,8	0,27	41,6	211,00	9,37E+05	772760	616647
12,99	1(2H)-Dibenzofuranone, 3,4-dihydro-8-methoxy-	95338-40-2	2,4	0,33	39,4	216,00	1,21E+06	652203	541959
13	2-((2-Chloroethoxy)carbonyl)benzoic acid	6139-60-2	1,7	0,36	63,6	160,00	1,15E+06	416804	318552
13.2-14.344	2-mercaptobenzothiazole	149-30-4	2,4	0,42	69,4	167,00	1,50E+06	395457	388067
13.39-14.475	2amino-5,6dichlorobenzothiazole	24072-75-1	3,3	0,22	67,2	217,95	9,69E+05	977424	972087
13,45	pyridinol	1882-26-4	0,2	0,13		254,00	7,86E+05	898385,4	898385,4
13,64	Bis(2-ethylhexyl) maleate	142-16-5	6,5	0,09	52,6	340,26	4,81E+05	615470	377835
13,76	2-Butenedioic acid (E)-, bis(2-ethylhexyl) ester	141-02-6	6,5	0,14	52,6	340,26	6,42E+05	511788	511788
13,73	Am16-Benzenamine, 4,4'-oxybis	101-80-4	0,5	0,54	61,0	200,00	1,14E+06	369934	369934

RT		Cas number	logP	Fractional ion abundance	Topological Polar Surface (PSA) 0	MW	log Response factor at 500pg/μl	sum of weighted abundances	sum of measured weighted abundances
13,92	Am9-Benzenamine, 4,4'-methylenebis-	101-77-9	1,6	0,38	52,0	198,00	1,14E+06	519534	462808
13,93 8- 15,06 4	2amino-5,6dichlorobenzothiazole	24072-75-1	3,3	0,22	67,2	217,95	9,69E+05	977424	972087
13,94	(+)-N-Benzyl-α-phenethylamine	38235-77-7	3,2	0,91	12,0	211,00	3,68E+06	231042	231042
14	benzene,2ethyl-1,3dimethyl	4/4/2870	3,4	0,47	0,0	134,00	5,13E+06	254594	118881
14,02	9,10-Anthracenedione	84-65-1	3,4	0,22	34,1	208,21	1,12E+06	830945	827720
14,18	1,4-Benzenediamine, N-(1-methylethyl)-N'-phenyl-	101-72-4	4	0,33	24,1	226,00	1,70E+06	636975	606813
14,3	Benzenamine, 4-propylsulfonyl-	86810-78-8	1,3	0,12	68,5	199,06	4,45E+05	745382	566047
14,4	bisphenol-A (Phenol, 4,4'-(1-methylethylidene)bis-)	80-05-7	3,3	0,48	40,5	228,15	1,79E+06	445106	432615
14,5	3,4'-Isopropylidenediphenol	46765-25-7	4	0,32	40,5	228,00	1,52E+06	657844	441471
14,6	1,4BENZENEDIAMINE,N,NDI ALKYL ?? - most probable 1,4Bbenzenediamine,N,N,DIT ERTBUTYL	PubChemId: 57060768	4,1	0,13	6,5	248,00	9,60E+05	543990	543990
14,7	9(10H)-Acridinone	578-95-0	3	0,55	29,1	195,00	2,23E+06	351831	312535
14,9 or 15,9	Benzenesulfonamide, N-(3-hydroxyphenyl)-	59149-19-8	2,2	0,09	74,8	249,00	3,72E+05	858923	590847
15,03	Benzenesulfonamide, 2-amino-N-ethyl-N-phenyl-	81-10-7	2,9	0,24	71,8	276,09	8,09E+05	498632	492011

RT		Cas number	logP	Fractional ion abundance	Topological Polar Surface (PSA) 0	MW	log Response factor at 500pg/μl	sum of weighted abundances	sum of measured weighted abundances
15,48	Unknown substance, 275					275,00	#NUM!	731074	731074
15,57	tert-octyldiphenylamine	68921-45-9	6,9	0,60	12,0	275,00	3,58E+06	731074	731074
15,8	Am2: benzidine	92-87-5	1,6	0,53	52,0	184,00	1,47E+06	272790	272790
15,8	Am9 Benzenamine, 4,4'-methylenebis-	101-77-9	1,6	0,35	52,0	198,00	1,07E+06	559628	559628
15,87	di-p-Tolyl sulfone	599-66-6	3,4	0,30	42,5	246,30	1,21E+06	319364	319364
16,11	Hexanedioic acid, bis(2-ethylhexyl) ester (DEHA)	103-23-1	6,8	0,30	52,6	370,00	1,02E+06	433160	303841
16,47	Am5: o-aminoazotoluene	97-56-3	4,3	0,26	51,0	225,00	1,33E+06	409310	378877
16,4	4-N-[(E)-Pent-3-en-2-yl]-1-N-phenylbenzene-1,4-diamine	PubID CID 134564025	4,7	0,17	24,1	252,00	1,42E+06	521313	370950
16,67	1-methyl-naphthalene	90-12-0	3,9	0,36	0,0	142,00	2,74E+06	394884	265999
16,85	Diethylene glycol dibenzoate	120-55-8	3,4	0,31	61,8	314,00	9,64E+05	339712	296844
17,17	Am13: Benzenamine, 4,4'-methylenebis[2-methyl-	838-88-0	2,6	0,38	52,0	226,00	1,29E+06	598021	598021
17,3	unknown substance, MW 290					290,00	#NUM!	516220	516220
17,34	Bis(2-ethylhexyl) phthalate	117-81-7	8,7	0,35	53,0	390,00	1,13E+06	275729	275729
17,33 6-21	Diisononylphthalate		8,7	0,35	53,0	390,00	1,13E+06	275729	275729
17,3	Benzenepropanoic acid, 3,5-bis(1,1-dimethylethyl)-4-hydroxy-, 2-ethylhexyl ester	144429-84-5	8	0,05	46,5	390,00	2,58E+05	1306138	1200872

RT		Cas number	logP	Fractional ion abundance	Topological Polar Surface (PSA) 0	MW	log Response factor at 500pg/μl	sum of weighted abundances	sum of measured weighted abundances
17,3	bumetrizole	3896-11-5	5,6	0,30	50,9	315,00	1,19E+06	1008936	809014
17,37	9,10-Anthracenedione, 1-amino-4-hydroxy-		3,4	0,50	80,4	239,00	1,61E+06	481169	410601
17,61	Anthraquinone,2-amino	117-79-3	2,7	0,34	60,2	223,06	1,20E+06	652423	645762
18,44	Am17: Benzenamine, 4,4'-thiobis-	139-65-1	0	0,54	77,3	267,00	1,00E+06	401147	401147
18,73	Am10 3,3'-dichlorobenzidine	91-94-1	3,5	0,32	52,0	252,00	1,23E+06	778892	778892
18,82	Am15: Benzenamine, 4,4'-methylenebis[2-chloro-	101-14-4	3,8	0,25	52,0	216,00	1,22E+06	923951	923951
18,52	Octocrylene	6197-30-4	7,1	0,10	50,1	361,00	4,69E+05	2615445	1397567
18,76	Permethrin cis	54774-45-7	6,5	0,39	35,5	390,00	1,21E+06	469626	338836
18,9	Permethrin trans	51877-74-8	6,5	0,38	35,5	390,00	1,19E+06	481017	351269
18,77	Diethylene glycol dibenzoate	120-55-8	3,4	0,31	61,8	314,00	9,64E+05	339712	296844
18,51 /18,94	1,3-Benzenedicarboxylic acid, bis(2-ethylhexyl) ester	137-89-3	7,4	0,12	52,6	390,00	4,88E+05	938208	629276
19,32	unknown substance	?				319,00	#NUM!	670378	670378
19,67	2-cyclohexylidene-cyclohexanone	1011-12-7	2,9	0,17	17,1	178,00	1,05E+06	878629	473880
19,88	Didecan-2-yl phthalate	28029-89-2	10	0,41	52,6	446,00	9,84E+05	361429	314252
20	1,10-Phenanthroline, 4,7-diphenyl-	1662-01-7	5,7	0,43	25,8	332,00	1,66E+06	762707	762707
20,5	Benzenesulfonamide, 4-amino-N-(phenyl)-	127-77-3	1,6	0,54	80,6	248,30	1,27E+06	190720	190720

RT		Cas number	logP	Fractional ion abundance	Topological Polar Surface (PSA) 0	MW	log Response factor at 500pg/μl	sum of weighted abundances	sum of measured weighted abundances
20,6	9,10-Anthracenedione, 1,4-bis(methylamino)-	2475-44-7	3,9	0,35	58,2	266,00	1,29E+06	765014	544826
21,3	p-toluenosulfonamide	70-55-3	0,8	0,32	68,5	171,00	8,15E+05	286790	286790
21,4	1,4-benzenediamine, 2,3,5,6-tetramethyl-N1,N4-diphenyl-	NIST#397794	6,5	0,44	24,1	316,00	1,93E+06	722594	722594
21,53	2-(4-Acetylphenylamino)-1,4-naphthoquinone	88590-25-4	2,5	0,32	63,2	291,00	9,47E+05	858329	704012
21,56	p,p'-Benzylidenebis(N,N-dimethylaniline)	129-73-7	5,3	0,20	6,5	330,00	1,13E+06	2615445	1397567
21,8	Benzenamine, 4-(1,1,3,3-tetramethylbutyl)-N-[4-(1,1,3,3-tetramethylbutyl)phenyl]-	15721-78-5	10	0,54	12,0	393,00	2,10E+06	596574	551015
21,8	Benzenamine, 4-octyl-N-(4-octylphenyl)-	101-67-7	12	0,48	12,0	393,60	2,02E+06	667685	663317
22,4	unknown substance					331,00	#NUM!	532818	526749
22,4	unknown substance					341,00	#NUM!	671464	671464
24,63	binaphthyl sulfone	32390-26-4	3,9	0,16	42,5	318,40	6,58E+05	787253	787253
26,85	1-Hydroxy-4-(p-toluidino)anthraquinone	81-48-1	5,5	0,63	66,4	329,00	1,85E+06	523639	492873
28,23	9,10-Anthracenedione, 1-amino-4-hydroxy-2-phenoxy-	17418-58-5	4,5	0,37	89,6	331,00	1,08E+06	895639	526749
29,34	1,10-Phenanthroline, 4,7-diphenyl-	1662-01-7	5,7	0,43	25,8	332,00	1,66E+06	762707	587328
31,25	Benzenesulfonamide, 4-amino-N-(4-methylphenyl)-	16803-95-5	2,1	0,54	80,6	262,33	1,33E+06	198010	198010

RT		Cas number	logP	Fractional ion abundance	Topological Polar Surface (PSA) 0	MW	log Response factor at 500pg/μl	sum of weighted abundances	sum of measured weighted abundances
31,86	unknown substance					385,00		821485	821485
18,12	Benz[a]anthracene	56-55-3	5,8	0,56	0,0	228,00	5,92E+06	407120	406669
18,33	Chrysene	218-01-9	5,7	0,43	0,0	228,00	4,82E+06	524577	524577
22,07	Benz[e]acephenanthrylene	205-99-2	6,4	0,54	0,0	252,00	5,47E+06	473123	473123
22,1	Benzo[k]fluoranthene	207-08-9	6,4	0,48	0,0	252,00	5,04E+06	514348	514348
23,84	Benzo[e]pyrene	192-97-2	6,4	0,54	0,0	252,00	5,48E+06	472014	472014
24	Benzo[a]pyrene	50-32-8	6,4	0,48	0,0	252,00	5,04E+06	440026	514348

- ¹ ΚΑΝΟΝΙΣΜΟΣ (ΕΕ) 2018/1513 ΤΗΣ ΕΠΙΤΡΟΠΗΣ της 10ης Οκτωβρίου 2018 για την τροποποίηση του παραρτήματος XVII του κανονισμού (ΕΚ) αριθ. 1907/2006 του Ευρωπαϊκού Κοινοβουλίου και του Συμβουλίου για την καταχώριση, την αξιολόγηση, την αδειοδότηση και τους περιορισμούς των χημικών προϊόντων (REACH) όσον αφορά ορισμένες ουσίες που ταξινομούνται ως καρκινογόνες, μεταλλαξιογόνες ή τοξικές για την αναπαραγωγή (KMT), κατηγορίας 1Α ή 1Β.
- ² ECHA, Restriction Report, Proposal for a Restriction, Substance Names(s): Skin sensitising substances CONTACT DETAILS OF THE DOSSIER SUBMITTER: Swedish Chemicals Agency (KemI) PO Box 2, SE-172 13 Sundbyberg, Sweden and French Agency for food, occupational and environmental health and safety (ANSES) 14 rue Pierre et Marie Curie, 94701 Maisons-Alfort cedex, France. VERSION NUMBER: 1.2 DATE: 14 June 2019
- ³ REGULATION (EU) No 528/2012 OF THE EUROPEAN PARLIAMENT AND OF THE COUNCIL of 22 May 2012 concerning the making available on the market and use of biocidal products
- ⁴ French Agency for Food, Environmental and Occupational Health & Safety, « Assessment of the skin sensitising/irritant effects of chemicals found in footwear and textile clothing» ANSES Opinion Collective Expert Appraisal Report, Maisons-Alfort, 27 April 2018
- ⁵ Compendium of analytical methods Recommended by the Forum to check compliance with Reach annex xvii restrictions, March 2016 Version 1.0, Forum For Exchange Of Information On Enforcement, Echa Europe. https://echa.europa.eu/documents/10162/13577/compendium_of_analytical_methods_en.pdf/3807683c-5340-4638-b5bc-5554635cdc8a
- ⁶ Pietro Sartorelli, Cristina Aprea, Anna Cenni, Maria Teresa Novelli, Daniela Orsi, Silvana Palmi, Giacomo Matteucci, Prediction of percutaneous absorption from physicochemical data: A model based on data of in vitro experiments, The Annals of Occupational Hygiene, Volume 42, Issue 4, 1998, Pages 267-276, ISSN 0003-4878, [https://doi.org/10.1016/S0003-4878\(98\)00021-0](https://doi.org/10.1016/S0003-4878(98)00021-0).
(<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0003487898000210>)
- ⁷ HarrieBuist, 2016, Dermal absorption and toxicological risk assessment: pitfalls and promises 200 pages. PhD thesis, Wageningen University, Wageningen, NL (2016) With references, with summary in English ISBN 978-94-6257-727-5
- ⁸ Platzek, T., "Risk from exposure to arylamines from consumer products and hair dyes", Front. Biosci E2 1169-1183, 2010.
- ⁹ A. J. Bergmann, G.L.Points, R.P. Scott, "Development of quantitative screening of 1550 chemicals with GC/MS", Analytical and Bioanalytical Chemistry, 4103101-3110/2018, 15-3-2018
- ¹⁰ Benfenati, E., Manganaro A., Gini G., "VEGA-QSAR AI: Inside a platform for predictive toxicology", Proceedings of the Workshop "Popularize Artificial Intelligence 2013".
- ¹¹ NIST Standard Reference Database 1A, NIST/EPA/NIH Mass Spectral Library (NIST 17) and NIST Mass Spectral Search Program (Version 2.3) For Use with Microsoft® Windows User's Guide The NIST Mass Spectrometry Data Center April 2017 U.S. Department of Commerce National Institute of Standards and Technology Standard Reference Data Program Gaithersburg, MD 20899.
- ¹² ΚΑΝΟΝΙΣΜΟΣ (ΕΕ) αριθ. 412/2012 ΤΗΣ ΕΠΙΤΡΟΠΗΣ της 15ης Μαΐου 2012 για την τροποποίηση του παραρτήματος XVII του κανονισμού (ΕΚ) αριθ. 1907/2006 του Ευρωπαϊκού Κοινοβουλίου και του Συμβουλίου για την καταχώριση, την αξιολόγηση, την αδειοδότηση και τους περιορισμούς των χημικών προϊόντων («REACH»)
- ¹³ English JS, Lovell CR, Rycroft RJ. Contact dermatitis from dibutyl maleate. Contact Dermatitis. 1985;13(5):337-8
- ¹⁴ ECHA BACKGROUND DOCUMENT TO RAC AND SEAC OPINIONS ON DIMETHYLFUMARATE (DMFu), Committee for Risk Assessment (RAC), Committee for Socio-economic Analysis (SEAC), Background document to the opinions on the Annex XV dossier proposing restrictions on Dimethylfumarate (DMFu), ECHA/RAC/RES-0-0000001305-83-04/S1 ECHA/SEAC/[reference code to be added after the adoption of the SEAC opinion], Dimethylfumarate (DMFu) EC number: 210-849-0 CAS number: 624-49-7

¹⁵ECHA ANNEX XV RESTRICTION REPORT, PROPOSAL FOR A RESTRICTION, SUBSTANCE NAME: Dimethylfumarate (DMFu), IUPAC NAME: Dimethyl (2E)-but-2-enedioate, EC NUMBER: 210-849-0, CAS NUMBER: 624-49-7, CONTACT DETAILS OF THE DOSSIER SUBMITTER:, The French Competent Authority, VERSION NUMBER: 1 DATE: 15th April 2010

¹⁶CCTV . (National Coordination Committee for Toxicovigilance). (2009). Risques liés à la présence de diméthylfumarate. Bilan consolidé au 10 janvier 2009. 48 p. http://www.centres-antipoison.net/CCTV/Rapport_CCTV_DMFU_2009.pdf

¹⁷Heimann K.G., Jung R., Kieczka H. (1991). Maleic acid dimethylester: evaluation of dermal toxicity and genotoxicity. Food Chem. Toxicol; 29(8):575-578.

¹⁸ Zallmann M, Smith PK, Tang MLK, Spelman LJ, Cahill JL, Wortmann G, Katelaris CH, Allen KJ, Su JC. Debunking the Myth of Wool Allergy: Reviewing the Evidence for Immune and Non-immune Cutaneous Reactions. ActaDermVenereol 2017 Aug 31; 97(8): 906-15. PMID: 28350041 / doi: 10.2340/00015555-2655

¹⁹ Patent US patent , US 3962221A InventorRobert Walter Begland, Current Assignee EI Du Pont de Nemours and Co1993-06-08 Anticipated expiration Status Expired - Lifetime

²⁰ANSES, French Agency for Food, Environmental and Occupational Health & Safety. 2018. "Safetyoffootwearandtextileclothing."

²¹ SUBSTANCE EVALUATION CONCLUSION as required by REACH Article 48 and EVALUATION REPORT for Oxydiethylene dibenzoate EC No 204-407-6 CAS No 120-55-8 Evaluating Member State(s): LatviaDated: 3 August 2020.

²² Beat J. Brüscheweiler, Simon Küng, Daniel Bürgi, Lorenz Muralt, Erich Nyfeler, Identification of non-regulated aromatic amines of toxicological concern which can be cleaved from azo dyes used in clothing textiles,Regulatory Toxicology and Pharmacology, Volume 69, Issue 2,2014, Pages 263-272, ISSN 0273-2300, <https://doi.org/10.1016/j.yrtph.2014.04.011>.

²³ Herrero, Pol & Borrull, Francesc & Pocurull, Eva & Marcé, Rosa. (2014) . An overview of analytical methods and occurrence of benzotriazoles, benzothiazoles and benzenesulfonamides in the environment. TrAC Trends in Analytical Chemistry. 62. 10.1016/j.trac.2014.06.01

²⁴ Luongo, G., Thorsén, G. & Östman, C. Quinolines in clothing textiles—a source of human exposure and wastewater pollution?.Anal Bioanal Chem 406, 2747–2756 (2014). <https://doi.org/10.1007/s00216-014-7688-9>

²⁵ ΟΔΗΓΙΑ (ΕΕ) 2017/898 ΤΗΣ ΕΠΙΤΡΟΠΗΣ της 24ης Μαΐου 2017 για την τροποποίηση, με σκοπό την έγκριση ειδικών οριακών τιμών για τις χημικές ουσίες που χρησιμοποιούνται σε παιχνίδια, του προσαρτήματος Γ του παραρτήματος II της οδηγίας 2009/48/ΕΚ του Ευρωπαϊκού Κοινοβουλίου και του Συμβουλίου σχετικά με την ασφάλεια των παιχνιδιών, όσον αφορά την ουσία δισφαινόλη Α.

²⁶ EN 71-10:2005 - Safety of toys - Part 10: Organic chemical compounds - Sample preparation and extraction

²⁷ EN 71-9: 2005- Safety of toys - Part9: Safety of toys. Organic chemical compounds. Requirements

²⁸ EN 71-11: 2005 Safety of toys. Organic chemical compounds. Methods of analysis

²⁹ Carmen Freire, José-Manuel Molina-Molina, Luz M. Iribarne-Durán, Inmaculada Jiménez-Díaz, Fernando Vela-Soria, Vicente Mustieles, Juan Pedro Arrebola, Mariana F. Fernández, Francisco Artacho-Cordón, Nicolás Olea, Concentrations of bisphenol A and parabens in socks for infants and young children in Spain and their hormone-like activities, Environment International, Volume 127, 2019, Pages 592-600, ISSN 0160-4120, <https://doi.org/10.1016/j.envint.2019.04.013> (<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0160412019307287>)

³⁰ Jingchuan Xue, Wenbin Liu, and Kurunthachalam Kannan, Bisphenols, Benzophenones, and Bisphenol A Diglycidyl Ethers in Textiles and Infant Clothing, Environmental Science & Technology 2017 51 (9), 5279-5286DOI: 10.1021/acs.est.7b00701

³¹ S. S. HE, M. Y. WEI 2, b, F. LIU 2, c, W. L. XUE, L. D. CHENG 1, Risk Assessment of Bisphenol A (BPA) in Thermochromic Textiles 2nd Annual International Conference on Advanced Material Engineering (AME 2016)

*Corresponding author: xwl@dhu.edu.cn

-
- ³² Risk Management Option Analysis Conclusion Document, Substance Name: Di ethyl hexyl terephthalate (DEHTP), EC Number: 229-176-9, CAS Number: 6422-86-2, Authority: France, Date: January 2016.
- ³³ Pierre Aeby, Thomas Sieber, Heinz Beck, G. Frank Gerberick, Carsten Goebel, "Skin Sensitization to p-Phenylenediamine: The Diverging Roles of Oxidation and N-Acetylation for Dendritic Cell Activation and the Immune Response, *Journal of Investigative Dermatology*, Volume 129, Issue 1, 2009, Pages 99-109, ISSN 0022-202X, <https://doi.org/10.1038/jid.2008.209>. (<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0022202X15340677>)
- ³⁴ECHA, Restriction Report, Proposal for a Restriction, Substance Names(s): Skin sensitising substances CONTACT DETAILS OF THE DOSSIER SUBMITTER: Swedish Chemicals Agency (KemI) PO Box 2, SE-172 13 Sundbyberg, Sweden and French Agency for food, occupational and environmental health and safety (ANSES) 14 rue Pierre et Marie Curie, 94701 Maisons-Alfort cedex, France. VERSION NUMBER: 1.2 DATE: 14 June 2019
- ³⁵ ECHA , *Scientific report for evaluation of limit values for diisocyanates at the workplace*, Prepared by the European Chemicals Agency, 17 October 2019, Annankatu 18, P.O. Box 400, FI-00121 Helsinki, Finland | Tel. +358 9 686180 | Fax +358 9 68618210 | echa.europa.eu.
- ³⁶ Jingchuan Xue, Wenbin Liu, and Kurunthachalam Kannan, Bisphenols, Benzophenones, and Bisphenol A Diglycidyl Ethers in Textiles and Infant Clothing, *Environmental Science & Technology* 2017 51 (9), 5279-5286 DOI: 10.1021/acs.est.7b00701
- ³⁷ ΟΔΗΓΙΑ (ΕΕ) 2017/898 ΤΗΣ ΕΠΙΤΡΟΠΗΣ της 24ης Μαΐου 2017 για την τροποποίηση, με σκοπό την έγκριση ειδικών οριακών τιμών για τις χημικές ουσίες που χρησιμοποιούνται σε παιχνίδια, του προσαρτήματος Γ του παραρτήματος II της οδηγίας 2009/48/ΕΚ του Ευρωπαϊκού Κοινοβουλίου και του Συμβουλίου σχετικά με την ασφάλεια των παιχνιδιών, όσον αφορά την ουσία δισφαινόλη Α.
- ³⁸ EN 71-10:2005 - Safety of toys - Part 10: Organic chemical compounds - Sample preparation and extraction
- ³⁹ EN 71-9: 2005- Safety of toys - Part9: Safety of toys. Organic chemical compounds. Requirements
- ⁴⁰ EN 71-11: 2005 Safety of toys. Organic chemical compounds. Methods of analysis
- ⁴¹ECHA, Restriction Report, Proposal for a Restriction, Substance Names(s): Skin sensitising substances CONTACT DETAILS OF THE DOSSIER SUBMITTER: Swedish Chemicals Agency (KemI) PO Box 2, SE-172 13 Sundbyberg, Sweden and French Agency for food, occupational and environmental health and safety (ANSES) 14 rue Pierre et Marie Curie, 94701 Maisons-Alfort cedex, France. VERSION NUMBER: 1.2 DATE: 14 June 2019
- ⁴² ECHA , *Scientific report for evaluation of limit values for diisocyanates at the workplace*, Prepared by the European Chemicals Agency, 17 October 2019, Annankatu 18, P.O. Box 400, FI-00121 Helsinki, Finland | Tel. +358 9 686180 | Fax +358 9 68618210 | echa.europa.eu.
- ⁴³ ECHA, Restriction Report, Proposal for a Restriction, Substance Names(s): Skin sensitising substances CONTACT DETAILS OF THE DOSSIER SUBMITTER: Swedish Chemicals Agency (KemI) PO Box 2, SE-172 13 Sundbyberg, Sweden and French Agency for food, occupational and environmental health and safety (ANSES) 14 rue Pierre et Marie Curie, 94701 Maisons-Alfort cedex, France. VERSION NUMBER: 1.2 DATE: 14 June 2019
- ⁴⁴ANSES, French Agency for Food, Environmental and Occupational Health & Safety. 2018. "Safetyoffootwearandtextileclothing."
- ⁴⁵ECHA BACKGROUND DOCUMENT TO RAC AND SEAC OPINIONS ON DIMETHYLFUMARATE (DMFu), Committee for Risk Assessment (RAC) , Committee for Socio-economic Analysis (SEAC) , Background document to the opinions on the Annex XV dossier proposing restrictions on Dimethylfumarate (DMFu) , ECHA/RAC/RES-O-0000001305-83-04/S1 ECHA/SEAC/[reference code to be added after the adoption of the SEAC opinion] , Dimethylfumarate (DMFu) EC number: 210-849-0 CAS number: 624-49-7