

FTALATI: PROPRIETÀ CHIMICO FISICHE E TOSSICITÀ

ELISABETTA RANUCCI (*)

SUNTO. – Gli ftalati sono esteri dell'acido ftalico. Essi costituiscono una classe di composti chimici sintetici prodotti in quantità massive ed utilizzati principalmente nella produzione di materie plastiche, in particolare di polivinilcloruro, denominato comunemente PVC, utilizzato per la produzione di manufatti di largo impiego. Nel 2014 la produzione mondiale di ftalati è stata di 5 milioni di tonnellate annue, con un *trend* in crescita legato soprattutto all'aumento dei consumi nei paesi asiatici. Gli ftalati sono rilasciati nell'ambiente e sono attualmente considerati degli inquinanti ubiquitari. Essi sono assunti quotidianamente dall'uomo tramite la catena alimentare e diverse campagne di biomonitoraggio li indicano come presenti nei fluidi biologici umani. Sebbene numerosi studi indichino che gli ftalati possono essere degradati da batteri e funghi in condizioni aerobiche, anossiche e anaerobiche, l'entità della degradazione dipende in larga misura dalle condizioni ambientali. Poiché da tempo gli ftalati sono considerati responsabili di effetti collaterali sulla salute, limitazioni nel loro uso sono state introdotte nelle legislazioni di molti paesi. Tuttavia, gli stessi paesi esitano a bandirne completamente l'uso poiché essi sono molto efficaci nel modulare le proprietà meccaniche del PVC e il loro rapporto costo/beneficio è particolarmente favorevole se confrontato con quello di possibili sostituti. L'analisi delle proprietà chimico-fisiche degli ftalati è di aiuto per spiegare il ruolo svolto nelle formulazioni di PVC e la diffusione nell'ambiente.

ABSTRACT. – Phthalates are esters of phthalic acid. They constitute a class of synthetic chemical compounds produced in massive quantities and mainly used in the production of plastics, in particular of polyvinyl chloride, commonly referred to as PVC, used for the production of widely used products. In 2014, the world production of phthalates was 5 million tons per year, with a growing trend linked to the increase in consumption in Asian countries. Phthalates are released into the environment and are currently considered ubiquitous pollutants. They are taken daily by humans through the food chain and various biomonitoring campaigns indicate them as present in human biological fluids. Although numerous studies indicate that phthalates can be degraded by bacteria and

(*) Professore Ordinario di Chimica industriale presso l'Università degli Studi di Milano, Italia. E-mail: elisabetta.ranucci@unimi.it.

funghi in aerobic, anoxic and anaerobic conditions, the extent of degradation largely depends on environmental conditions. Since phthalates have long been considered responsible for side effects on health, restrictions on their use have been introduced into the laws of many countries. However, the same countries hesitate to completely ban their use as they are very effective in modulating the mechanical properties of PVC and their cost / benefit ratio is particularly favorable when compared with that of possible substitutes. The analysis of the physico-chemical properties of phthalates helps to explain the role played in PVC formulations and their diffusion in the environment.

1. COSA SONO GLI FTALATI E A COSA SERVONO?

Gli ftalati sono gli esteri dell'acido ftalico. Essi sono utilizzati principalmente come plastificanti del polivinilcloruro (PVC), un materiale ampiamente utilizzato per preparare una varietà di prodotti di consumo. L'aggiunta di ftalati rende il PVC, un polimero naturalmente duro e fragile, flessibile e durevole. I prodotti a base di PVC possono contenere fino al 60% in peso di ftalati. Gli ftalati sono normalmente sintetizzati per condensazione dell'anidride ftalica con alcoli, come mostrato nella *Fig. 1* nel caso del 2-etilesilftalato (DEHP), uno dei plastificanti del PVC più comunemente impiegati, che è ottenuto a partire da anidride maleica e 2-etilesilalcol. In *Fig. 2* sono riportate le strutture di sei ftalati di uso comune i cui principali impieghi sono riassunti in *Tab. 1*. Le loro principali applicazioni sono nel settore dell'edilizia, dell'imballaggio alimentare e farmaceutico, dei presidi medico-chirurgici, della moda e del *design*.

2. PERCHÉ GLI FTALATI COSTITUISCONO UN ARGOMENTO DI ATTUALITÀ?

Gli ftalati sono costituenti di formulazioni polimeriche e manufatti plastici molto diffusi. Essi sono facilmente rilasciati nell'ambiente e sono da tempo considerati inquinanti ubiquitari a causa degli effetti sulla flora e la fauna. Gli ftalati possono essere degradati da batteri e funghi in condizioni aerobiche, anossiche e anaerobiche¹. Tuttavia, l'entità della biodegradazione dipende dai microorganismi coinvolti e dalle specifiche condizioni ambientali. Dal momento che alcuni ftalati sono riconosciuti

¹ Liang 2008.

come sostanze tossiche per la riproduzione, interferenti endocrini, sospetti cancerogeni e neurotossici, alcune limitazioni al loro uso sono state introdotte nelle legislazioni di molti paesi. Le diverse autorità nazionali hanno però esitato a bandirne completamente l'uso poichè essi sono molto efficaci nel modulare le proprietà meccaniche del PVC e il loro rapporto costo/beneficio è particolarmente favorevole se confrontato con quello di possibili sostituti.

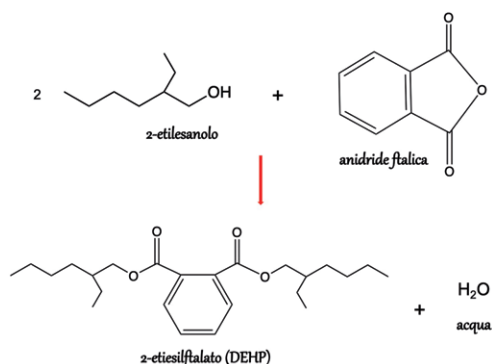


Fig. 1. Sintesi del dietilesilftalato (DEHP).

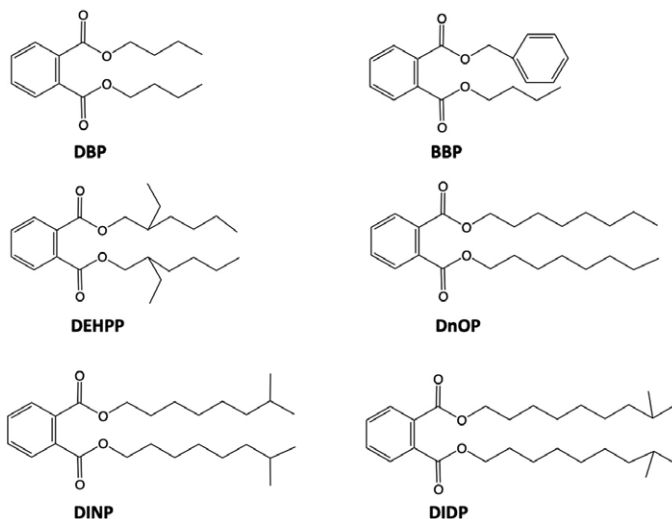


Fig. 2. Strutture di ftalati comunemente utilizzati come plastificanti del PVC: dibutilftalato (DBP); benzilbutilftalato (BBP); dietilesilftalato (DEHP); di-n-ottilftalato (DnOP); diisonilftalato (DINP); diisodecilftalato (DIDP).

Tab. 1. Principali usi di alcuni plastificanti di largo consumo.

Codice	Nome	Funzione	Prodotti
DBP	Dibutilftalato	Plastificante del PVC, PVA e gomme. Solvente, fissativo per vernici e cosmetici	Adesivi in lattice, sigillanti, prodotti per la cura dell'auto, cosmetici, inchiostri e coloranti, insetticidi, materiali da imballaggio per alimenti, arredamento per la casa, vernici, abbigliamento, imballaggio farmaci
BBP	Benzilbutilftalato	Plastificante del PVC, PU, PS e acrilici	Pavimenti in vinile, sigillanti, adesivi, prodotti per la cura dell'auto, finiture di automobili, nastri trasportatori, materiale da imballaggio per alimenti e simil-pelle
DEHP	Dietilesilftalato	Plastificante del PVC	Bambole, scarpe, impermeabili, abbigliamento, dispositivi medici (tubi e sacche per il trasporto di plasma e sangue), mobili, tappezzeria di automobili e piastrelle per pavimenti
DnOP	Di-n-ottilftalato	Plastificante del PVC	Pavimenti, teli, rivestimenti per piscine, rivestimenti per tappi di bottiglia, nastri trasportatori e tubi per innaffiare
DINP	Diisonilftalato	Plastificante del PVC	Massaggiagengive, sonagli, palline, cucchiali, giocattoli, guanti, cannucce, adesivi, inchiostri, sigillanti, pitture e lacche, prodotti alimentari, vestiti, scarpe, interni auto e mezzi pubblici
DIDP	Diisodecilftalato	Plastificante del PVC	Cavi elettrici, pelle per interni auto e pavimenti

3. MERCATO DEL PVC E DEGLI FTALATI

Il PVC è una delle materie plastiche più largamente prodotte e consumate al mondo, nonché una delle più studiate dal punto di vista tecnico-scientifico e della sostenibilità ambientale. I dati che seguono possono aiutare a comprendere la dimensione del mercato di questo polimero. Nel 2018 la produzione mondiale di PVC è stata di 44.8 Mt con un trend in crescita del 2.0% su base annua nel periodo 2011-2024 (Fig. 3a). Sempre nel 2018, le capacità di produzione regionali erano ripartite come mostrato in Fig. 3b, con la Cina che rendeva conto del 45% della capacità produttiva globale e l'Europa del 15%. Anche per quanto riguarda il mercato regionale (Fig. 4) il *trend* è positivo, con una velocità di crescita del 3.5% su base annua nel periodo 2015-2026.

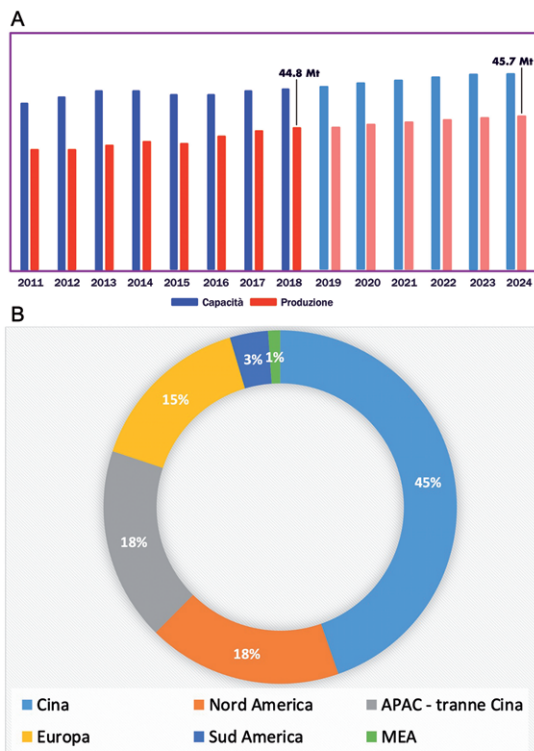


Fig. 3. (a) Capacità e volumi di produzione globali di PVC. (b) Capacità di produzione regionali di PVC nel 2018 (< url: <http://www.hdinresearch.com/news/22> >).

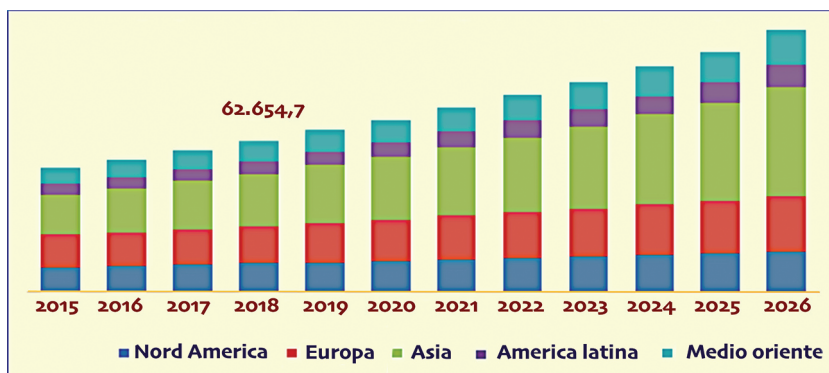


Fig. 4. Mercato regionale del PVC 2015-2026 in M\$ (<url: <https://www.polarismarketresearch.com/industry-analysis/polyvinyl-chloride-pvc-market> >).

L'ampiezza del mercato del PVC rende conto della rilevanza del mercato globale degli ftalati. E' interessante analizzare la suddivisione del mercato europeo e quella del mercato mondiale dei plastificanti per PVC nel 2018 riportata in Fig. 5. Si può osservare che, mentre nel mercato europeo il DEHP, notoriamente responsabile di effetti sulla salute dell'uomo è stato in gran parte soppiantato da ortoftalati ad alto peso molecolare, caratterizzati da una minore diffusività e rilascio dalle formulazioni di PVC, nel mercato mondiale l'uso del DEHP prevale tuttora su quello di altri plastificanti.

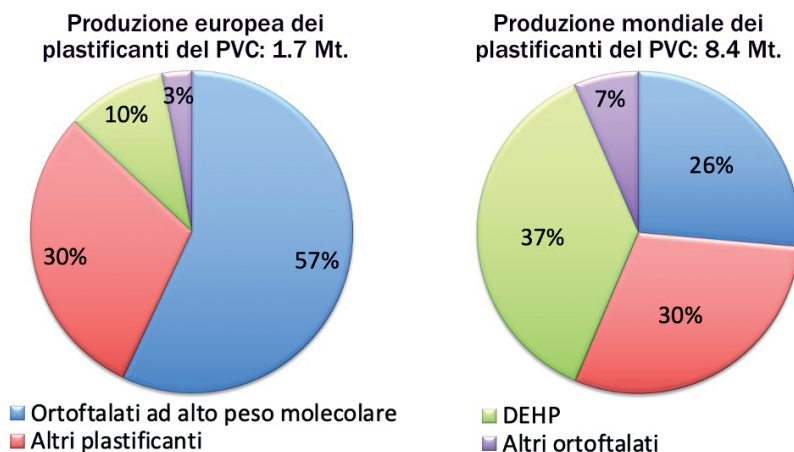


Fig. 5. Mercato mondiale ed europeo dei plastificanti del PVC nel 2018.

4. PROPRIETÀ CHIMICO-FISICHE DEGLI FTALATI

Alcune proprietà chimico-fisiche degli ftalati di *Fig. 1* sono riassunte in *Tab. 2*. Gli ftalati sono normalmente classificati sulla base del peso molecolare. Essi sono caratterizzati da punti di ebollizione molto alti, che crescono con la massa molecolare e, coerentemente, da valori della tensione di vapore molto bassi, che decrescono col crescere della massa molecolare. La bassa tensione di vapore spiega la loro scarsa tendenza ad essere dispersi nell'aria e il fatto che l'esposizione a questi composti non avviene normalmente per via aerea. Tutti loro sono scarsamente solubili in acqua, con solubilità decrescente col crescere della massa molecolare. I valori del coefficiente di partizione olio/acqua, *Log P_{OW}*, è infatti sempre superiore a 4, confermando una lipofilia molto elevata. Come è noto, la lipofilia dei composti organici ne determina i parametri farmacocinetici: una elevata lipofilia riduce infatti la biodisponibilità, aumenta la permeabilità nel tratto gastrointestinale, attraverso la barriera emato-encefalica e altre membrane tissutali, e i legami con le proteine. Essa inoltre provoca accumulo nel suolo, nei sedimenti e nei pesci con tessuti grassi. Gli ftalati sono solubili nei solventi organici polari, ad es. cloroformio, toluene, acetone, diossano, che sono in grado di estrarli con facilità dal PVC. Il valore del parametro di Hildebrand, *d(H)*, indica una elevata affinità nei confronti del PVC, con un *d(H) = 19.6*. La loro viscosità aumenta coll'aumentare del peso molecolare, riducendo la diffusività dalla massa del PVC, limitandone il rilascio e incrementandone la permanenza.

Tab. 2. Proprietà chimico-fisiche di comuni ftalati.

Ftalato	Massa molecolare	p.eb (°C)	Densità (g/cm ³) a 20°C	Solubilità in acqua (mg L ⁻¹) a 20°C	Log P _{ow} ^a	Tensione di vapore (mmHg) ^b	Viscosità cPa (20°C)	d _H ^c (MPa) ^{1/2}
DBP	278.34	340	1.05	11.2	4.72	1.1 (147°C)	11	19.8
BBP	312.36	370	1.119	0.71	4.77	8.6 x 10 ⁻⁶	42	22
DEHP	390.56	385	0.98	0.0006 – 1.3	7.5	3.4 x 10 ⁻⁵ (20°C)	56	18.5
DnOP	390.56	380	0.978	0.0005	8.18	5.4 x 10 ⁻⁸ a 82°C	108	18.7
DINP	418.61	252 ^d	0.972	0.2	9.6-10.71	5.4 x 10 ⁻⁷	52-100	
DIDP	446.67	253 ^e	0.97	0.28 ^c	10.6	5.3 x 10 ⁻⁷	>105	17.51

- a) coefficiente di partizione ottanolo/acqua;
- b) a 25°C;
- c) $d(H)$ del PVC= 19.6;
- d) a 5 mm Hg;
- e) a 4 mmHg.

5. MECCANISMO DI PLASTIFICAZIONE DEL PVC

Il PVC è un polimero rigido e duro, con temperatura di transizione vetrosa, temperatura che indica il passaggio da un comportamento rigido e fragile ad uno elastico, di circa 100°C. La rigidità del PVC è legata alle forti interazioni intermolecolari dovute ai momenti di dipolo presenti nelle unità ripetenti. Questi sono a loro volta dovuti alla differenza di elettronegatività fra l'atomo di C e quello di Cl.

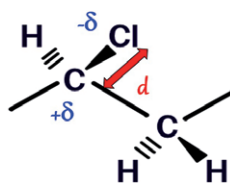


Fig. 6. Polarità dell'unità ripetente del PVC; d: momento di dipolo.

Gli ftalati, grazie all'elevata affinità con il PVC, formano con esso soluzioni solide e lo rendono morbido e flessibile. Il loro ruolo è quello di interrompere le interazioni inter-catena del PVC solvatandone le unità ripetenti. Le formulazioni di PVC plastificato si formano facilmente mescolando a caldo il PVC con il plastificante fino a quando la resina non è completamente dissolta nel plastificante o il plastificante dissolto nella resina.

Per comprendere l'efficienza degli ftalati nella plastificazione del PVC, si ripossono confrontare le proprietà di formulazioni di PVC *general purpose* con DINP riportate in Tab. 3.

È possibile plastificare il PVC modificandone chimicamente la struttura? È noto che la tecnica della copolimerizzazione permette di ridurre la temperatura di transizione vetrosa del PVC inserendo piccole quantità di una seconda unità monomerica nella catena macromolecolare. Tuttavia, la presenza di altre unità ripetente interrompe la regolarità strutturale del polimero, impedendo la formazione di cristalliti, i quali sono responsabili dello sviluppo di forze coesive interne al PVC e della sua ela-

sticità. Nei copolimeri del PVC, la maggiore quantità di fase amorfa causa maggiore scorrimento viscoso e perdita di elasticità a lungo termine.

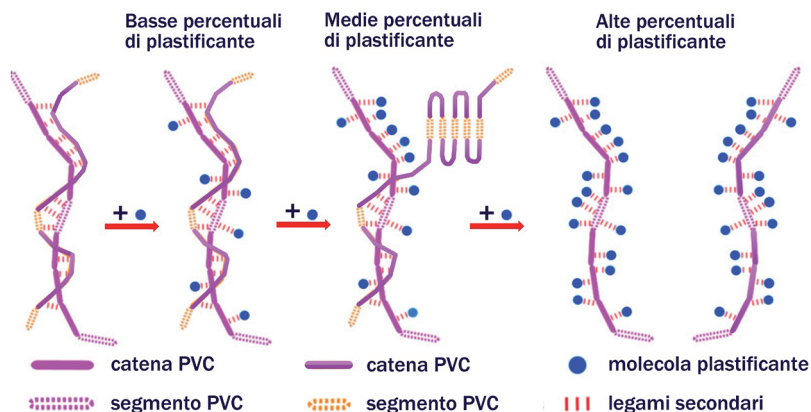


Fig. 7. Meccanismo di plastificanti del PVC.

Tab. 3. Proprietà di PVC *general purpose* plastificato con dinp (Krauskopf, 1988).

	Rigido	Semirigido	Flessibile	Molto flessibile	Estremamente flessibile
g DINP /g PVC	0	34	50	80	600
Composizione %	0	25	33	44	86
<i>Proprietà</i>					
Densità a 20°C (g cm ⁻³)	1.4	1.26	1.22	1.17	1.02
Durezza A, 15 s	-	94	84	66	<10
Modulo flessurale a 20°C ^a (MPa)	>900	69	12	3.4	-
Resistenza a trazione ^b (MPa)	>41	31	21	14	-
Elongazione percentuale ^b	<15	225	295	400	-
Fragilità ^c °C	>23	-16	-32	-47	-
<i>Applicazioni</i>	bottiglie, tubi protezione cavi elettrici, raccordi, tubi per idraulica, grondaie	tacchi, tapparelle	rivestimenti pareti, cartelle per fogli, tappezzeria	stivali, letti gonfiabili, guanti, biomedicale	esche per pesca

6. MIGRAZIONE DEGLI FTALATI DAL PVC

Gli ftalati hanno una forte affinità per il PVC, ma non sono legati chimicamente ad esso e possono pertanto essere rilasciati attraverso diversi meccanismi, riconducibili sostanzialmente a rilascio superficiale e diffusione mediante estrazione da parte di solventi. Il rilascio dalla superficie può essere causato da trascinamento in acqua, volatilizzazione accentuata dalla presenza di flussi d'aria o da fenomeni degradativi e fotossidativi nonché da stimoli meccanici. Tuttavia, a causa della bassa tensione di vapore e la scarsa solubilità in acqua, il rilascio superficiale è normalmente modesto. L'estrazione da parte di oli e solventi polari è invece un meccanismo efficiente di rilascio. Nel caso di plastificanti polimerici ad alto peso molecolare (da ≈ 1.000 a > 500.000) la bassa diffusività causa alta permanenza nel PVC.

7. DISTRIBUZIONE DEGLI FTALATI NELL'AMBIENTE

Negli anni la distribuzione nell'ambiente² e l'ecotossicità³ degli ftalati sono state oggetto di numerosi studi. È interessante analizzare, come caso di studio, la distribuzione di DBP e DEHP nei fiumi e nelle regioni della Cina, paese che costituisce il più grande produttore mondiale di PVC e di ftalati. Si consideri ad esempio che, in quel paese, nel 2019 sono stati prodotti 20.107 Mt di PVC e nel 2013 400 Kt di ftalati. In *Tab. 4* sono riportati i criteri di qualità dell'acqua relativi alla presenza di DBP e DEHP, riportati come metà del valore di HC₅, *hazardous concentration-5*, cioè la concentrazione alla quale il cinque per cento delle specie nell'SSD (*Species Sensitivity Distribution*) mostra un effetto collaterale se in contatto con l'inquinante. I valori acuti e cronici per DBP, rispettivamente 162.9 e 12.9 mg mL⁻¹, risultano di gran lunga più elevati di quelli del DEHP, rispettivamente 71.8 e 1.0 mg mL⁻¹, dimostrando che il DEHP è più tossico e nocivo del DBP.

² Lee 2019; Sun 2021; Ediere 2016.

³ Scholz 2003.

Tab. 4. Criteri di qualità dell'acqua relativi a DBP e DEHP in Cina.

	Acuto/ Cronico	Pesci	Inver- tebrati	Anfibi	Alghe	Piante acqua- tiche	Phylum	Fami- glie	Specie	R ²	HC ₅ ^a (mg/mL)	WQC ^b (mg/mL)
DBP	A	12	5	1	1	0	4	14	19	0.97	325.8	162.9
	C	5	1	2	0	5	3	11	13	0.96	23.8	12.9
DEHP	A	9	4	2	2	1	5	15	18	0.96	143.5	71.8
	C	6	4	0	1	0	4	8	11	0.94	2.0	1.0

a) HC₅: *Hazardous concentration-5*. È la concentrazione alla quale il cinque per cento delle specie nell'SSD mostra un effetto collaterale se in contatto con l'inquinante.

b) WQC: *Water quality criteria* = HC₅/2.

Dall'analisi della Fig. 8, che riporta la distribuzione delle concentrazioni di DBP e DEHP in diversi fiumi e regioni della Cina, si evince che in quella nazione i rischi ecologici acuti relativi a DBP e DEHP sono bassi, mentre i rischi ecologici cronici possono essere classificati alti.

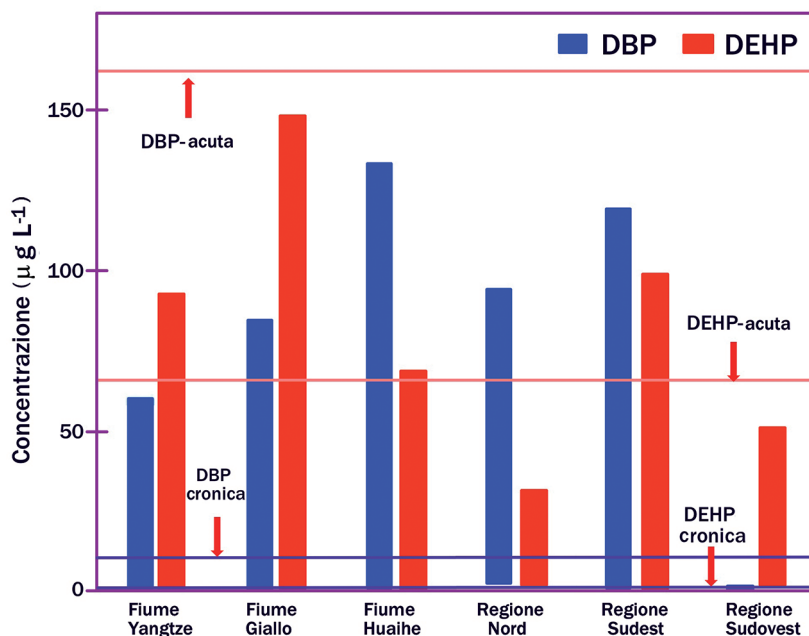


Fig. 8. Distribuzione di DBP e DEHP in sei regioni della Cina rispetto alla dose acuta e cronica di DBP e DEHP del WQC cinese.

Per quanto riguarda la biodegradazione degli ftalati dispersi nell'ambiente, numerosi studi dimostrano che gli ftalati possono essere degradati da batteri e funghi sia in condizioni aerobiche, sia in condizioni anossiche o anaerobiche. Tuttavia, la biodegradazione dipende in larga misura dalle condizioni ambientali generali alle quali avviene il processo di biodegradazione.

8. TOSSICITÀ DEGLI FTALATI

La tossicità degli ftalati è legata principalmente ai loro metaboliti. I diesteri dell'acido o-ftalico vengono infatti rapidamente metabolizzati *in vivo* tramite l'azione di enzimi esterolitici, che li trasformano nei loro metaboliti primari, cioè i monoesteri.

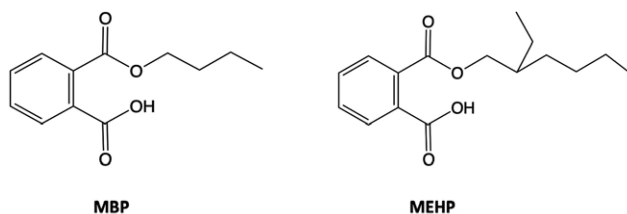


Fig. 9. Strutture di monobutilftalato (MBP) e monoetilesilftalato (MEHP).

Sono inoltre considerati interferenti endocrini e sospetti neurotossici e cancerogeni⁴. Per quanto riguarda l'impatto sui bambini, studi epidemiologici hanno evidenziato esiti negativi sulla gravidanza, problemi nello sviluppo genitale e sulla qualità dello sperma, pubertà precoce, problemi alla tiroide, sintomi respiratori e sviluppo neurologico. Si ritiene che essi provochino problemi polmonari nei ragazzi esposti a polveri contaminate.

9. ESPOSIZIONE AGLI FTALATI

La presenza degli ftalati è stata rilevata in organismi acquatici, uccelli e mammiferi. Essi appartengono quindi alla catena alimentare del-

⁴ Wang 2021.

l'uomo, tanto da far ritenere che l'esposizione agli ftalati avvenga principalmente tramite il cibo. Gli ftalati sono presenti in particolare nei cibi grassi, quali oli, formaggi, pesci, crostacei e l'assunzione quotidiana nella popolazione è stimata nell'intervallo 5-10 ng per Kg di peso corporeo. Particolarmente esposti sono i bambini, che assumono quantità di cibo superiori rispetto al loro peso corporeo degli adulti. Non può essere trascurata l'esposizione tramite la pelle, a causa della presenza degli ftalati in formulazioni cosmetiche e smalti. L'esposizione tramite la respirazione è limitata ma da non sottovalutare nei luoghi chiusi, soprattutto a causa della polvere che si può sviluppare a causa della abrasione di vernici e rivestimenti. Nella prima infanzia gli ftalati possono essere assunti tramite i giocattoli, soprattutto quelli che sono portati in bocca e succhiati. Nei prematuri l'assunzione di ftalati tramite i tubi utilizzati in terapia intensiva è rilevante. I tubi e le sacche per il sangue e plasma possono infatti contenere fino al 60-80% in peso di ftalati⁵.

A causa dell'ampia distribuzione degli ftalati nell'ambiente e della diffusa esposizione a questi inquinanti, i loro metaboliti sono fra quelli normalmente inclusi nelle campagne di biomonitoraggio sull'uomo⁶. Ad esempio, negli Stati Uniti, il National Health and Nutrition Examination Survey (NHANES) fornisce dati di biomonitoraggio rappresentativi a livello nazionale per diversi ftalati. Gli indicatori utilizzati sono le concentrazioni di metaboliti degli ftalati nelle urine di donne di età compresa tra 16 e 49 anni e di bambini di età compresa tra 6 e 17 anni. La principale via di eliminazione degli ftalati è infatti l'escrezione urinaria e il loro tempo di emivita nel plasma o nelle urine di umani e roditori inferiore alle 24 ore. I risultati dello studio della NHANES relativi al periodo 1999-2014 sono riassunti in *Fig. 10*. Si può osservare che la concentrazione dei metaboliti degli ftalati è diminuita nel tempo, grazie all'introduzione di limiti di legge al loro uso, restando costantemente superiore negli adolescenti rispetto alle donne. Sono state effettuate inoltre interessanti correlazioni di tipo sociologico. Ad esempio, le donne che vivono al di sotto del livello di povertà hanno normalmente concentrazioni di metaboliti di ftalati nelle urine più elevate rispetto a quelle che vivono al livello di povertà o al di sopra di questo.

⁵ Wang 2021.

⁶ EPA.

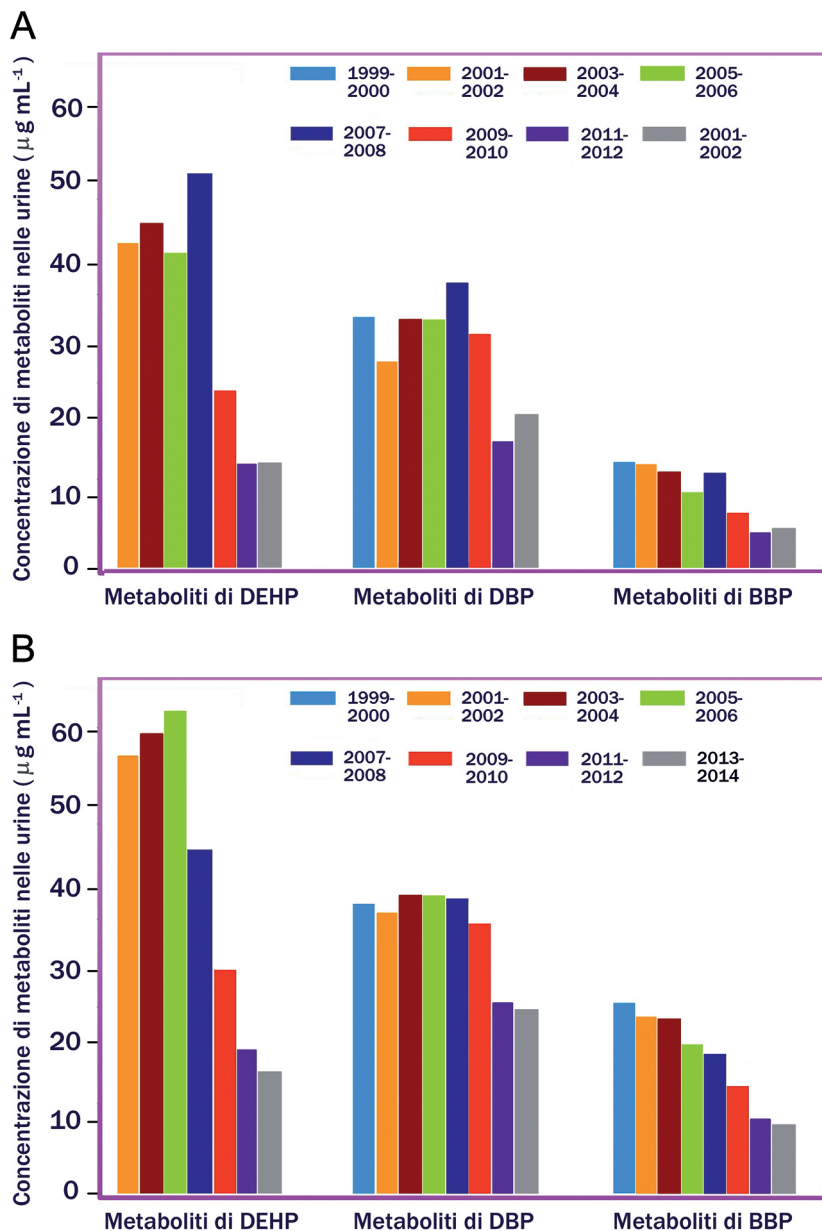


Fig. 10. Concentrazione mediana nelle urine nelle donne dai 16 ai 46 anni (A) e nei ragazzi dai 14 ai 17 anni (B) nel periodo 1999-2014.

BIBLIOGRAFIA

- Liang, D. W. – Tong, Z. – Fang, H. H. P. – He, J. 2008
Krauskopf, L. G. 1988
- Scholz, N. 2003
- Lee, Y. M. – Lee, J. E. – Choe, W. – Kim, T. – Lee, J. Y – Kho, Y. – Choi, K. – Zoh, K. D. 2019
- Sun, F. – Tao, Y. – Shi, D. – Yang, J. – Li, H. – Wei, Y. – Su, H. 2021
- Edjere, O. – Asibor, I. G. – Otolu, S. E. 2021
- Wang, Y. – Qian, H. 2021
- Wang, Y. – Zhu, H. – Kannan, K. 2019
- Wargo, J. – Cullen, M. R. – Taylor, H. S. 2008
- EPA
- Phthalates biodegradation in the environment*, Appl Microbiol Biotechnol; 80: 183-198. in *Encyclopedia of PVC* (2nd ed.), edited by N. L. Nass and C. A. Heiberger, 149.
- Ecotoxicity and biodegradation of phthalate monoesters*, Chemosphere; 53: 921-926.
- Distribution of phthalate esters in air, water, sediments, and fish in the Asan Lake of Korea*, Env Internat; 126: 635-643.
- Ecological Risk Assessment of Phthalate Esters (DBP and DEHP) in Surface Water of China*, Front in Environ Science; 9: 710125.
- Evaluation of the Levels of phthalate Ester Plasticizers in Surface Water of Ethiopie River System, Delta State, Nigeria*, J Appl Sci Environ Manage Sept; 20: 608-614.
- Phthalates and Their Impacts on Human Health, Healthcare*; 9: 603.
- A Review of Biomonitoring of Phthalate Exposures, Toxics*; 7: 21.
- Plastics that may be Harmful to Children and Reproductive Health*, Environment & Human Health, Inc. (EHHI): < url: www.ehhi.org/reports/plastics/ehhi_plastics_report_2008.pdf >.
- America's Children and the Environment*, Third Edition, Updated in August 2017: < url: <https://www.epa.gov/americaschildrenenvironment> >.

