6 ORIGINALES

# Análisis de ftalatos en detergentes y limpiadores por dos métodos analíticos

# Analysis of phthalates in detergents and cleaning products using two methods

# Análise de ftalatos em detergentes e produtos de limpeza utilizando dois métodos analíticos

María Luisa Sevilla Bernabeu, Pedro José Úbeda Ruiz, María Saquero Martínez, María José Martínez Cánovas, Carmen Martínez López, Rosa López Casares

Servicio de Sanidad Ambiental. Dirección General de Salud Pública y Adicciones. Consejería de Sanidad. Comunidad Autónoma de la Región de Murcia.

Cita: Sevilla Bernabeu ML, Úbeda Ruiz PJ, Saquero Martínez M, Martínez Cánovas MJ, Martínez López C, López Casares R. Análisis de ftalatos en detergentes y limpiadores por dos métodos analíticos. Rev. salud ambient. 2016;16(1):6-12.

Recibido: 12 de agosto de 2015. Aceptado: 16 de mayo de 2016. Publicado: 15 de junio de 2016.

Autor para correspondencia: María Luisa Sevilla Bernabeu.

Correo e: marial.sevilla@carm.es

Servicio de Sanidad Ambiental. Dirección General de Salud Pública y Adicciones. Consejería de Sanidad.

Ronda de Levante, 11 30008 Murcia.

Financiación: Este grupo no ha contado con ningún tipo de financiación para el desarrollo de su trabajo.

Declaración de conflicto de intereses: Los autores declaran que no existen conflictos de intereses que hayan influido en la realización y la preparación de este trabajo.

Declaraciones de autoría: Todos los autores contribuyeron al diseño del estudio y la redacción del artículo. Asimismo, todos los autores aprobaron la versión final.

Presentado como comunicación oral en el XIII Congreso Español de Salud Ambiental, celebrado en Cartagena los días 24, 25 y 26 de junio de 2015, obtuvo el 2º premio a la mejor comunicación oral de trabajo de investigación, otorgado por el Consejo General de Colegios Oficiales de Farmacéuticos.

# Resumen

Se han determinado y cuantificado ftalatos en detergentes y limpiadores al encontrarse algunos de ellos sujetos a autorización o restricción por el Reglamento REACH al estar clasificados como tóxicos para la reproducción humana categoría 1B. Se determinaron seis ftalatos: dimetilftalato (DMP), dietilftalato (DEP), di-n-butilftalato (DBP), bis (2-etilhexil) ftalato (DEHP), bencilbutilftalato (BBP) y di-n-octilftalato (DOP), desarrollando para ello dos métodos de análisis diferentes. El método 1 consiste en una cromatografía de gases para la separación y espectrometría de masas para la detección y el método 2 en una cromatografía líquida en fase reversa para la separación y espectrometría de masas para la detección. Por el método 1 se detectaron ftalatos en 14 de las 27 muestras y solo 4 sustancias de las 6 analizadas. Por el método 2 se detectaron ftalatos en todas las muestras y los 6 ftalatos fueron determinados. La cromatografía líquida nos ha permitido detectar más sustancias de este grupo que la cromatografía de gases. Todas las concentraciones obtenidas estaban por debajo de las concentraciones límite más desfavorable para ftalatos establecidas en la normativa.

Palabras clave: detergente; limpiador; ftalatos; disruptor endocrino.

#### **Abstract**

Some phthalates are classified in the hazard class reproductive toxicity category 1B and they are subject to authorisation or they have restrictions according to the REACH Regulation. The presence of six phthalates in detergents and cleaning products was determined using two different methods. The phthalates determined were dimethyl phthalate (DMP), diethyl phthalate (DEP), din-butyl phthalate (DBP), bis (2-ethylhexyl) phthalate (DEHP), benzyl butyl phthalate (BBP) and din-octyl phthalate (DOP). Method 1 consisted of gas chromatography and mass spectrometry, and method 2 consisted of reverse-phase liquid chromatography and mass spectrometry. Using method 1 phthalates were determined in 14 out of the 27 samples, and 4 out of the 6 analysed

phthalates were found. Using method 2 phthalates were determined in all samples, and all analysed phthalates were detected. Liquid chromatography detected greater number of phthalates than gas chromatography. All the concentrations obtained were less than the critical allowed phthalates concentration according to the REACH Regulation.

**Keywords:** detergent; cleaning product; phthalates; endocrine disruptor.

#### Resumo

Foram determinados e quantificados ftalatos em detergentes e produtos de limpeza, encontrando-se alguns deles sujeitos a autorização e/ou restrição pelo Regulamento REACH por estarem classificados como tóxicos para a reprodução humana (categoria 1B). Foram determinados seis ftalatos: dimetilftalato (DMP), dietilftalato (DEP), di-n-butilftalato (DBP), bis (2-etilhexil) ftalato (DEHP), benzilbutilftalato (BBP) e di-n-octilftalato (DOP), através de 2 métodos de análises distintos. O método 1 consiste em cromatografia de gases para a separação e em espectrometria de massa para a deteção, e o método 2 consiste em cromatografia líquida em fase invertida para a separação e espectrometria de massa para a deteção. Através do método 1 foram detetados ftalatos em 14 das 27 amostras e apenas 4 substâncias das 6 analisadas. Através do método 2 foram detetados ftalatos em todas as amostras e foram detetados todos os ftalatos analisados. A cromatografia líquida permitiu detetar mais substâncias deste grupo que a cromatografia de gases. Todas as concentrações obtidas estão abaixo das concentrações limite mais desfavoráveis para ftalatos estabelecidas em normativa.

Palavras-chave: detergente; produto de limpeza; ftalatos; disruptor endócrino.

# **INTRODUCCIÓN**

Los ésteres del ácido ftálico, también llamados ftalatos, son sustancias químicas empleadas en multitud de productos de uso diario que suelen clasificarse atendiendo a su peso molecular en dos grupos: ftalatos de bajo peso molecular y de alto peso molecular. En el primero, la cadena lateral del éster contiene de 1 a 4 átomos de carbono, se caracterizan por su alta polaridad y se agregan como estabilizantes a productos de higiene personal, cosméticos, detergentes y limpiadores, etc. En el segundo, la cadena lateral contienen 5 o más átomos de carbono y se emplean principalmente en la fabricación de plásticos (tubos, envases de alimentos, etc.).

Los ftalatos se añaden a los perfumes para estabilizar la fragancia, prolongar su detección y aumentar su absorción<sup>1</sup>. Por ello, La mayoría de los detergentes y limpiadores domésticos contienen ftalatos, que no figuran en su etiquetado ya que no se encuentran entre los componentes que deben figurar en el contenido de un detergente, aunque sí deben declararse los perfumes, sea cual sea su concentración<sup>2</sup>, a los que se pueden añadir estas sustancias<sup>3</sup>.

Algunos ftalatos están considerados como disruptores endocrinos (sustancias capaces de alterar el equilibrio hormonal y el desarrollo embrionario y provocar efectos adversos sobre la salud de un organismo vivo o de su descendencia<sup>4</sup>) desde hace tiempo<sup>5</sup>, aunque la UE aún no ha adoptado legalmente los criterios científicos aplicables para determinar la existencia de propiedades

de alteración endocrina<sup>6, 7</sup>.

La clasificación de peligros para la salud de los seis ftalatos analizados varía de unos a otros. Así, los ftalatos di-n-butilftalato (DBP), bis (2-etilhexil) ftalato (DEHP), bencilbutilftalato (BBP), tienen una clasificación armonizada en el anexo VI del Reglamento CLP8 como tóxicos para la reproducción categoría 1B (definida esta categoría como "sustancias de las que se suponen que son tóxicos para la reproducción humana"), y se encuentran sujetos a autorización<sup>9</sup> y a restricción<sup>10</sup> en el Reglamento REACH<sup>11</sup>, mientras que dimetilftalato (DMP), dietilftalato (DEP), y di-n-octilftalato (DOP), no disponen de clasificación armonizada en el Reglamento CLP y la mayoría de las notificaciones al Catálogo de Clasificación y Etiquetado<sup>12</sup> de la Agencia Europea de Sustancias y Mezclas Químicas (ECHA) para estas tres sustancias son como no clasificado.

El objetivo de este estudio ha sido determinar y cuantificar ftalatos en detergentes y limpiadores de uso doméstico, desarrollando para ello en el tiempo dos métodos de análisis diferentes, de manera que nos permitiera conocer si estos compuestos son ingredientes o no de los detergentes y limpiadores, así como si se superan o no las concentraciones límite establecidas para aquellos que están sujetos a autorización.

En la bibliografía consultada<sup>13</sup> para el análisis de ésteres del ácido ftálico utilizan metodologías de cromatografía de gases, variando los detectores acoplados y la extracción a la que es sometida la muestra.

Sin embargo, en la actualidad se está tendiendo a utilizar metodologías de cromatografía líquida por las ventajas que en ocasiones tienen comparativamente con cromatografía gaseosa.

#### **MATERIAL Y MÉTODOS**

Se determinaron seis ftalatos: dimetilftalato (DMP), dietilftalato (DEP), di-n-butilftalato (DBP), bis (2-etilhexil) ftalato (DEHP), bencilbutilftalato (BBP) y di-n-octilftalato (DOP), en muestras de detergentes y limpiadores de uso doméstico tomadas por la inspección sanitaria en empresas de la Región de Murcia. Durante el año 2010 se realizó una primera toma de 27 muestras en 13 empresas comercializadoras (distribuidoras) y una segunda toma de 26 muestras en el año 2013 en 9 empresas fabricantes de los detergentes y limpiadores. En la tabla 1 (2010) y en la tabla 2 (2013) se muestran los productos muestreados y el código con el que han sido identificados para su análisis en el laboratorio.

Tabla 1. Muestras analizadas en 2010

Código asignado	Producto					
1	Limpiador de superficies de madera					
2	Quitagrasas					
3	Quitagrasas					
4	Suavizante de ropa					
5	Quitagrasas					
6	Suavizante de ropa					
7	Limpiador de cristales					
8	Detergente de ropa					
9	Lavavajillas					
10	Suavizante de ropa					
11	Lavavajillas					
12	Detergente de ropa					
13	Limpiador multisuperficies					
14	Detergente de ropa					
15	Lavavajillas					
16	Detergente de ropa					
17	Limpiador multisuperficies					
18	Limpiador de suelos					
19	Limpiador de suelos					
20	Lavavajillas					
21	Limpiador de baños					
22	Lavavajillas					
23	Quitagrasas					
24	Limpiador de baños					
25	Lavavajillas					
26	Lavavajillas					
27	Limpiador multisuperficies					

Tabla 2. Muestras analizadas en 2013

Código asignado	Producto				
1	Limpiador de manchas de ropa				
2	Limpiador multisuperficies				
3	Limpiador multisuperficies				
4	Lavavajillas				
5	Limpiador de suelos				
6	Limpiador de suelos				
7	Limpiador de cristales				
8	Quitagrasas				
9	Limpiador de superficies de madera				
10	Limpiador antical				
11	Limpiador de suelos				
12	Limpiador de tuberías				
13	Quitagrasas				
14	Limpiador de placas de vitrocerámica				
15	Limpiador de suelos				
16	Quitagrasas				
17	Detergente de ropa				
18	Quitagrasas				
19	Limpiador de cristales				
20	Suavizante de ropa				
21	Suavizante de ropa				
22	Limpiador de suelos				
23	Quitagrasas				
24	Lavavajillas				
25	Detergente de ropa				
26	Limpiador de baños				

Las determinaciones se realizaron en el Departamento de Química Analítica de la Facultad de Química de la Universidad de Murcia, donde se desarrollaron dos métodos de análisis diferentes:

**Método 1.** Se utilizó cromatografía de gases (GC) para la separación y espectrometría de masas (MS) para la detección de las sustancias separadas<sup>14</sup>, para las muestras de 2010.

Se empleó la introducción directa de la muestra como método de inyección en el sistema GC-MS. Los análisis se llevaron a cabo en un cromatógrafo de gases acoplado a un espectrómetro de masas tipo cuadrupolo equipado con una fuente inerte de ionización y un sistema de inyección. La temperatura del cromatógrafo de gases se programó desde una temperatura inicial de 75 ° C, aumentándose hasta 275 ° C a 20 ° C min¹. Para la separación se usó una columna capilar HP-5MS (5 % fenil, 95 % dimetilpolisiloxano) de 30 m de longitud y helio

como fase móvil. La identificación de los ftalatos en las muestras se confirmó por comparación de los tiempos de retención y los espectros de masas con respecto a los de estándares puros. Las curvas de calibración se obtuvieron al representar la relación de áreas entre cada analito y el estándar interno frente a la concentración de analito, usando muestras fortificadas a seis niveles de concentración, medidos por triplicado. El análisis de regresión de los datos proporcionó valores para el factor de correlación superiores a 0,99, demostrando una excelente linealidad en el intervalo de concentraciones estudiado. Se confirmó la ausencia de efecto matriz. La exactitud del método se chequeó mediante estudios de recuperación llevados a cabo sobre dos muestras diferentes a dos niveles de concentración, encontrándose los valores de recuperación entre 83 y 115 %.

**Método 2.** Se empleó cromatografía líquida (LC) acoplada a detector de diodos en serie (DAD) y a espectrometría de masas (MS) en tándem con trampa de iones y con ionización por electrospray (ESI-IT-MS/MS)<sup>15</sup>. El sistema LC usado está formado por una bomba cuaternaria operando a una temperatura ambiente. Se empleó una columna analítica de octadecilsililo no-encapsulada para la separación de los ftalatos en fase reversa. El procedimiento desarrollado combina la extracción asistida por ultrasonidos y la microextracción dispersiva líquido-líquido (DLLME) como técnicas de preparación de muestra. La precisión se obtuvo en base a la repetitividad y reproducibilidad, calculadas usando la desviación estándar

de series de 10 análisis de una muestra fortificada con los analitos al nivel de concentración de 50 ng g-1, llevadas a cabo en el mismo día y en días diferentes, respectivamente. Los valores de desviación estándar se encontraron en los intervalos 3-10 % y 5-14 % para la repetitividad y la reproducibilidad, respectivamente, lo que indica que la precisión del método es totalmente satisfactoria para análisis de control. La exactitud del método se testó a través de estudios de recuperación llevados a cabo sobre varias muestras y a diferentes niveles de concentración, encontrándose los valores de recuperación entre 87 y 119 %. Las gráficas de calibrado se obtuvieron empleando estándares externos usando DLLME combinada con LC-DAD-ESI-IT-MS/MS por análisis de regresión lineal de área de pico frente a concentración analítica, usando seis niveles de concentración analizados por duplicado. Las rectas de calibrado también se obtuvieron usando DLLME combinado con LC-ESI-IT-MS/MS en el modo de múltiple reacción monitoreada.

#### **RESULTADOS**

Las concentraciones de ftalatos obtenidas en los detergentes y limpiadores analizados se muestran en la tabla 3 (método 1) y 4 (método 2). Además, se ha especificado la concentración máxima obtenida para cada sustancia expresada en tanto por ciento debido a que las concentraciones establecidas en la legislación vigente para la autorización o restricción de ftalatos vienen referidas a porcentaje en peso.

Tabla 3. Concentracióna de ftalatos (µg g<sup>-1</sup>) en muestras analizadas mediante GC/MS

Muestra	DMP	DEP	DBP	DEHP
1	ND	3,08±0,17	ND	0,13±0,01
2	ND	ND	0,48±0,01	0,07±0,01
5	ND	ND	ND	0,12±0,01
6	0,27±0,01	ND	1,39±0,11	ND
9	0,23±0,01	ND	ND	ND
11	0,58±0,02	ND	ND	0,31±0,01
12	NQ	ND	3,45±0,18	3,47±0,17
14	0,29±0,03	ND	ND	1,47±0,11
16	ND	3,49±0,14	ND	1,61±0,07
17	ND	21,03±0,62	0,88±0,06	ND
18	ND	1,43±0,06	ND	ND
19	ND	12,99±0,44	ND	ND
20	ND	1,96±0,08	ND	0,33±0,04
21	ND	0,47±0,04	ND	ND
Concentración máxima (% p/p)	0,00006	0,00210	0,00034	0,00034

 $<sup>^{</sup>a}$ Valor medio  $\pm$  desviación estándar (n=3). ND significa no detectado. NQ significa detectado pero no cuantificable

Tabla 4. Concentración<sup>a</sup> de ftalatos (µg g<sup>-1</sup>) en las muestras analizadas mediante LC/SM

Muestra	DMP	DEP	ВВР	DBP	DEHP	DOP
1	3979±355	53 238±5225	9900±1005	12 053±1024	ND	ND
2	2531±220	3843±420	135±15	371±29	81±9	ND
3	ND	81 663±9045	143±17	183±15	155±12	382±40
4	ND	58±7	1035±125	877±92	224±20	385±35
5	ND	3334±402	1015±130	1955±185	ND	ND
6	ND	13 106±1503	1521±195	1873±150	112±10	370±31
7	1640±170	824±79	163±22	ND	88±11	ND
8	ND	835±90	1231±129	361±2	587±52	ND
9	3429±322	4481±42	20 908±2247	6863±644	622±50	1402±124
10	1703±285	154±14	1873±1931	2112±195	182±20	805±65
11	ND	171±20	1238±118	9648±902	128±11	ND
12	1090±120	1883±210	986±95	863±82	8768±742	1550±192
13	ND	609±59	330±45	282±30	1971±162	ND
14	2178±190	589±62	557±63	15 560±1625	ND	ND
15	ND	5705±463	2008±268	1690±142	ND	ND
16	1893±195	708±88	586±78	290±32	474±35	ND
17	3198±320	488±50	1483±173	6943±723	480±35	899±80
18	5691±464	1357±140	5272±402	2790±245	3576±275	ND
19	4166±421	2246±253	1149±104	1195±90	1810±175	ND
20	8457±784	2981±324	8179±1005	3337±365	472±32	8090±654
21	9040±855	13 494±1435	10 068±1245	68 160±7105	2209±204	3436±352
22	4674±480	2889±325	35 392±436	125±11	8261±741	3695±295
23	3112±325	2124±230	1737±225	1242±97	1024±90	ND
24	ND	4370±390	629±45	1870±154	267±25	1006±110
25	3447±303	10 045±985	9948±830	8410±920	ND	ND
26	4465±432	2802±250	850±90	1798±155	ND	ND
Concentración máxima (% p/p)	0,0009	0,0080	0,0068	0,0009	0,0035	0,0080

 $<sup>^{\</sup>mathrm{a}}$ Valor medio  $\pm$  desviación estándar (n=3). ND significa no detectado

Respecto a los resultados obtenidos en las muestras analizadas mediante GC/MS, se detectaron ftalatos en 14 de las 27 muestras y solo 4 sustancias de las 6 analizadas (no se detectó BBP y DOP). La concentración más baja fue de DEHP y la más alta de DEP (0,002 %).

En las 26 muestras analizadas mediante LC/MS se detectaron ftalatos. Además, mediante LC/MS los 6 ftalatos objeto del estudio fueron detectados. DEP y BBP estaban presentes en todas las muestras. DEHP y DOP, cuando fueron detectados, se hallaban, en general, en concentraciones muy bajas respecto del resto de sustancias. La concentración obtenida más alta fue de 0,008 % (DEP).

### DISCUSIÓN

Este trabajo no pretende comparar los dos métodos analíticos empleados en la detección y cuantificación de ftalatos en detergentes y limpiadores, al tratarse de muestras de productos diferentes, tomadas y analizadas con la técnica disponible en años diferentes.

El que no se hayan detectado BBP y DOP con cromatografía de gases no se debe a la técnica de análisis empleada, sobre todo porque el intervalo de límites de detección encontrado para los distintos analitos mediante cromatografía líquida y de gases es muy parecido, principalmente por las técnicas aplicadas en la preparación de las muestra. Esta diferencia puede estar causada por diferentes aspectos a tener en

cuenta. En primer lugar, el hecho de que las muestras analizadas no sean las mismas. A parte de las materias primas empleadas en la fabricación, otro aspecto a considerar son los plásticos usados en los envases de los detergentes y limpiadores ya que son una fuente de contaminación importante, sobre todo si se tiene en cuenta que los ésteres del ácido ftálico no se hallan químicamente enlazados a la base polimérica de los envases. Otro punto a tener en cuenta es el tiempo y condiciones de almacenamiento, el cual desconocemos, y además, características como el pH del producto que podrían influir en la liberación de estos compuestos químicos. Todo ello, podría explicar el hecho de que dos de las sustancias no se detectaran en las muestras tomadas en 2010 y sí en las tomadas en 2013.

El Reglamento REACH<sup>11</sup> establece que a una concentración igual o superior al 0,3 % de DBP, DEHP o BBP es obligatorio someter a procedimiento de autorización a estas sustancias en una mezcla para su comercialización<sup>8,9</sup>. Estos tres ftalatos y DOP están sujetos a restricción<sup>10</sup>, pero no en detergentes y limpiadores, sino en el uso y comercialización de material plastificante de juguetes y artículos de puericultura en los que estén presentes como sustancias o mezclas en concentraciones iguales o superiores al 0,1 %. Para DMP y DEP no se han establecido límites legales. Todas las concentraciones obtenidas para los seis ftalatos determinados han sido inferiores a las concentraciones límite más desfavorables establecidas en la normativa en todos los detergentes y limpiadores analizados.

#### **AGRADECIMIENTOS**

A los Farmacéuticos de Salud Pública que han participado en la toma de muestras y al Departamento de Química Analítica de la Universidad de Murcia que ha realizado los análisis. A Itziar Avilés Olmos y a Teresa Margarida Pires Leitäo, por la traducción al inglés y al portugués del resumen, respectivamente.

# **BIBLIOGRAFÍA**

- Koniecki D, Wang R, Moody RP, Zhu J, Phthalates in cosmetic and personal care products: concentrations and possible dermal exposure. Environ. Res. 2011; 111:329–36.
- Reglamento (CE) Nº 648/2004 del Parlamento Europeo y del Consejo de 31 de marzo, sobre detergentes. DOUE L104, de 8 de abril, modificado por el Reglamento (CE) № 907/2006 de la Comisión de 20 de junio de 2006. DOUE L168, de 21 de junio.
- Llompart M, Celeiro M, Lamas JP, et ál. Analysis of plasticizers and synthetic musks in cosmetic and personal care products by matrix solid-phase dispersion gas chromatography–mass spec-trometry.

- J. Chromatogr. A 2013; 1293: 10-9.
- Bergman A, Heindel JJ, Jobling S, et ál., editores. UNEP/WHO. State
  of the science of endocrine disrupting chemicals–2012 [citado
  el 8 de abril de 2016] Disponible en: http://www.who.int/ceh/
  publications/endocrine/en.
- Olea Serrano N, Fernández Cabrera M F, Martín Olmedo P. Disruptores endocrinos. El caso particular de los xenobióticos estrogénicos. Il estrógenos sintéticos. Rev. Salud Ambient. 2001; 1(2):64-72.
- Resolución del Parlamento Europeo, de 14 de marzo de 2013, sobre la protección de la salud pública contra los alteradores endocrinos (2012/2066(INI)). [actualizado en 2014; citado el 8 de abril de 2016] Disponible en: http://www.europarl.europa. eu/sides/getDoc.do?pubRef=-//EP//TEXT+TA+P7-TA-2013-0091+0+DOC+XML+V0//ES.
- Fernández MF, Olea N. Disruptores endocrinos, ¿suficiente evidencia para actuar?. Gac. Sanit. 2014; 28(2):93–5.
- Reglamento (CE) Nº 1272/2008 del Parlamento Europeo y del Consejo de 16 de diciembre de 2008, sobre clasificación, etiquetado y envasado de sustancias y mezclas, y por el que se modifican y derogan las Directivas 67/548/CEE y 1999/45/CE y se modifica el Reglamento (CE) № 1907/2006. DOUE L353, de 31 de diciembre.
- 9. Reglamento (UE) Nº 143/2011 de la Comisión de 17 de febrero de 2011, por el que se modifica el anexo XIV del Reglamento (CE) Nº 1907/2006 del Parlamento Europeo y del Consejo, relativo al registro, la evaluación, la autorización y la restricción de las sustancias y preparados químicos (REACH). DOUE L 44, de 18 de febrero.
- 10. Reglamento (CE) Nº 552/2009 de la Comisión de 22 de junio de 2009, por el que se modifica el Reglamento (CE) Nº 1907/2006 del Parlamento Europeo y del Consejo, relativo al registro, la evaluación, la autorización y la restricción de las sustancias y preparados químicos (REACH) en lo que respecta a su anexo XVII. DOUE L 164, de 26 de junio.
- 11. Reglamento (CE) № 1907/2006 del Parlamento Europeo y del Consejo de 18 de diciembre de 2006, relativo al registro, la evaluación, la autorización y la restricción de las sustancias y preparados químicos (REACH), por el que se crea la Agencia Europea de Sustancias y Preparados Químicos, se modifica la Directiva 1999/45/CE y se derogan el Reglamento (CEE) № 793/93 del Consejo y el Reglamento (CE) № 1488/94 de la Comisión, así como la Directiva 76/769/CEE del Consejo y las Directivas 91/155/CEE, 93/67/CEE, 93/105/CE y 2000/21/CE de la Comisión. DOUE L136, de 29 de mayo de 2007.
- Agencia Europea de Sustancias y Mezclas Químicas (ECHA). Base de datos del catálogo de clasificación y etiquetado [citado el 8 de abril de 2016] Disponible en: http://echa.europa.eu/es/ information-on-chemicals/cl-inventory-database.
- Base de datos de métodos ambientales. National Environment Methods Index (NEMI) [citado el 8 de abril de 2016] Disponible en: https://www.nemi.gov/home/.

- Cacho JI, Campillo N, Viñas P, Hernández-Córdoba M. Direct sample introduction gas chromatography and mass spectrometry for the determination of phthalate esters in cleaning products. J. Chromatogr. A 2015; 1380:156-61.
- Viñas P, Campillo N, Pastor-Belda M, et ál. Determination of phthalate esters in cleaning and personal care products by dispersive liquid liquid microextraction and liquid chromatography-tandem mass spectrometry. J. Chromatogr. A 2015; 1376:18-25.